

Г.В. Антух, О.К. Войцеховская, Н.Н. Трифонова

**ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ПОЛУШИРИН ЛИНИЙ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ**

Экспериментальные значения полуширин линий аппроксимированы степенными полиномами по вращательным квантовым числам. Методом наименьших квадратов определены коэффициенты полиномов для ряда атмосферных и примесных газов. Полученные эмпирические соотношения используются в качестве вариантов при формировании баз данных по параметрам спектральных линий атмосферных и примесных газов.

В данном сообщении кратко излагается методика расчета полуширин линий атмосферных и примесных газов, применяемая как один из вариантов при формировании баз данных по параметрам спектральных линий атмосферных и примесных газов в информационной системе по спектроскопии высокого разрешения [1].

В базу данных заносятся полуширины газообразных соединений, определяемые эффектами столкновений в воздухе. Обычно они рассчитываются по формуле

$$\gamma_{x-air} = 0,79 \gamma_{x-N_2} + 0,21 \gamma_{x-O_2} \quad (1)$$

Рассматриваемая характеристика линии обусловлена сложными процессами межмолекулярных взаимодействий, и строгий учет всех эффектов соударений приводит, к созданию алгоритмов, требующих значительного объема процессорного времени даже для ЭВМ типа ЕС-1066.

Вместе с тем плавный ход зависимости полуширин линий от вращательного квантового числа позволяет описать их поведение эмпирическими полиномами по вращательным квантовым числам, применение которых позволяет значительно (в десятки раз для молекул  $O_3$ ,  $H_2O$ ) сократить время счета и использовать их в инженерных методиках расчета функций пропускания газовых сред.

Таблица 1

Коэффициенты эмпирического полинома (1) для расчета полуширин двухатомных ( $X$  — соединение,  $Y$  — уширяющий газ,  $\gamma$  —  $см^{-1} \cdot атм^{-1}$ ) молекул

$X-Y$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$CO-N_2$	8,0195 E-2	-3,1725 E-3	1,5623 E-4	-3,5836 E-6
$CO-O_2$	7,4406 E-2	-4,3546 E-3	2,5452 E-4	-5,3859 E-6
$CO-воздух$	7,9159 E-2	-4,0478 E-3	2,4107 E-4	-5,0578 E-6
$HF-воздух$	1,2608 E-1	2,7546 E-3	1,6256 E-3	1,9724 E-6
$N_2O-N_2$	9,6340 E-2	-1,4406 E-3	2,8143 E-5	-1,7428 E-7
$N_2O-O_2$	8,6087 E-2	-1,7102 E-3	3,9542 E-5	-3,3325 E-7
$H^{35}Cl-N_2$	9,6610 E-2	-2,8485 E-3	-1,7594 E-3	1,2240 E-4
$H^{35}Cl-воздух$	8,9611 E-2	-4,5899 E-3	-1,1770 E-3	8,8654 E-5
$CO_2-воздух$	-1,1567 E-1	1,7212 E-2	-4,8627 E-4	4,2599 E-6

Аппроксимация полуширин линий полиномом для двухатомных и линейных молекул проводилась неоднократно, например [2, 12].

В данном сообщении для двухатомных и линейных молекул выбран полином

$$\gamma = \sum_{i=1}^m a_i J^i \quad (2)$$

по вращательному квантовому числу нижнего состояния перехода  $J$ , в отличие от [2, 12], где аргумент полинома — число  $m$ , равное для  $P$ -ветви  $J$ , нулю для  $Q$ -ветви и « $J+1$ » для  $R$ -ветви.

Для трехатомных асимметричных молекул применяется впервые предлагаемая оригинальная формула:

$$\gamma = \sum_{i=1} a_i J^i + \sum_{\kappa} b_{\kappa} \Delta\tau^{\kappa}, \quad (3)$$

где  $J$  — вращательное квантовое число нижнего состояния перехода, образующего линию в спектре;  $\Delta\tau = \tau' - \tau''$  — разность псевдоквантовых чисел перехода ( $\tau = K_A - K_C$ ).

Таблица 2

Коэффициенты эмпирического полинома (2) для расчета полуширин молекул типа асимметричного волчка ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ )

$\text{H}_2\text{O} + \text{воздух}$		
$i$	$a_i$	$b_i$
1	8,02931420378 E-02	5,96878496366 E-02
2	-2,23265376653 E-02	-1,45933468655 E-02
3	2,87550341412 E-03	1,28676695819 E-03
4	-1,86934312545 E-04	-3,88585560027 E-05
5	6,71461180136 E-03	4,20180398279 E-03
6	-6,67835081027 E-03	2,17787647005 E-03
7	4,53023681154 E-03	-8,04798061814 E-04
8	-9,72747802740 E-04	6,34952740478 E-05
$\text{O}_3 + \text{воздух}$		
$i$	$a_i$	$b_i$
1	1,69734630137 E-02	1,35273908408 E-01
2	-1,52844886551 E-03	-2,22751585875 E-01
3	6,06027218136 E-05	1,33390899524 E-01
4	-1,09036336167 E-06	-3,21930124512 E-02
5	7,25714815172 E-09	2,67909372603 E-03

Для определения коэффициентов полиномов на основе эмпирических значений [4–13] составлена программа минимизации и определены коэффициенты полиномов (табл. 1, 2). В основном для статистической обработки выбирались полуширины линий, измеренные в воздухе. При отсутствии таких данных рассматривался эксперимент по полуширинам, уширенным азотом и кислородом с последующим расчетом соответствующей комбинации (1).

Таблица 3

Анализ предсказательной способности полиномов (1) для расчета полуширин

X—Y	$\delta_{\text{cp}}$	$\delta_{\text{max}}$	$\delta_{\text{min}}$
CO—N <sub>2</sub>	1	6	0,08
CO—воздух	1	4	0,4
NF—воздух	2	10	1
N <sub>2</sub> O—O <sub>2</sub>	1	5	0,4
HCl—N <sub>2</sub>	2,6	21	0,7
HCl—воздух	2,4	18	0,2

Для молекулы CO приведены три набора полиномов, т. к. именно для этой молекулы набор экспериментальных данных наиболее полон и представляется возможность оценить погрешность, даваемую формулой (1) при расчете полуширин в воздухе. На рис. 1 приведены значения полуширин, рассчитанные по трем наборам полиномов для взаимодействующих молекул CO—N<sub>2</sub>; CO—O<sub>2</sub>; CO—воздух. Как видно из рисунка, использование соотношения (1) вносит погрешность при средних значениях  $J$  до 20%. Причину этого расхождения трудно указать однозначно. Определенный вклад дает пренебрежение самоуширением, кроме того, возможно влияние дополнительных компонентов атмо-

сферного воздуха. Рис. 1 подчеркивает тот факт, что при определении констант полинома наилучшую точность дает обработка эксперимента по полуширинам, уширяемым воздухом. Этим обстоятельством и вызвано определение полинома для комбинации  $\text{CO}_2$ -воздух, т. к. в [12] приведены соответствующие данные для пар  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ .

Таблица 4

Сравнение рассчитанных по формуле (3) значений полуширин  $\text{O}_3$  с независимым экспериментом [14]

Идентификация перехода	$J'$	$K'_A$	$K'_C$	$J''$	$K''_A$	$K''_C$	$\gamma_{\text{эксп}} [14]$	$\gamma_{\text{расч}}$	$\delta, \%$
$\nu_1$	50	4	47	49	4	46	0,0743	0,072	3
	43	3	40	42	3	39	0,0800	0,079	1
	28	7	21	27	8	20	0,0826	0,079	4
	8	2	6	9	3	7	0,0717	0,066	8
	24	1	23	23	4	20	0,0788	0,077	2
$\nu_3$	43	9	35	42	10	32	0,0825	0,078	6
	33	3	31	34	2	32	0,0841	0,082	3
	35	4	32	34	5	29	0,0688	0,081	18
	42	5	37	41	6	36	0,0695	0,080	15
	18	2	16	17	3	15	0,0828	0,081	2
	34	4	30	33	5	29	0,0744	0,082	10

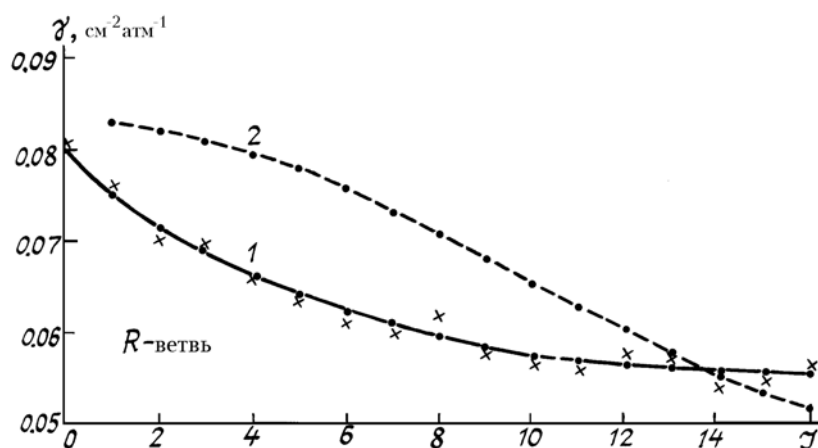


Рис. 1. Расчёт по полиному (1) (кривая 1) полуширин линий  $\text{CO}$  — воздух в сравнении с экспериментом (крестики [11]); расчёт по формуле (3) (кривая 2)

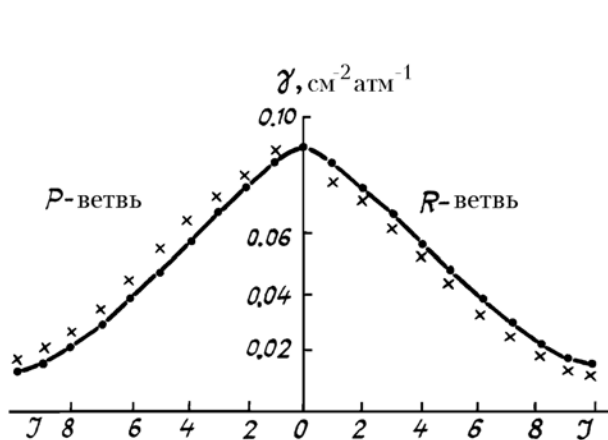


Рис. 2. Сравнение рассчитанных по полиному (точки) значений полуширин  $\text{HCl}$  — воздух с экспериментом (крестики [4])

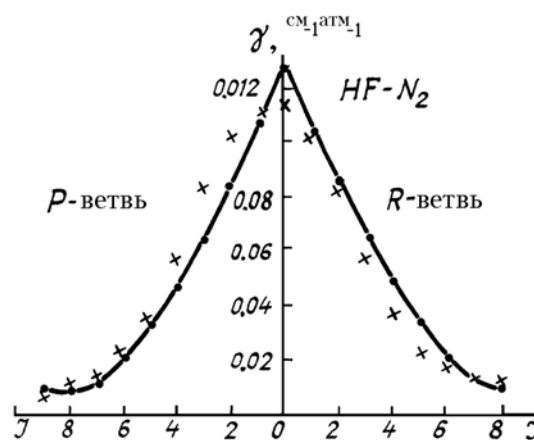


Рис. 3. Сравнение рассчитанных (точки) по полиному значений полуширин  $\text{HF}-\text{N}_2$  с экспериментом (крестики [4])

Рис. 2–7 и табл. 3 иллюстрируют интерполяционную способность найденных полиномов. Для водяного пара на рис. 7 отмечены данные по полуширинам, не использованные в подгонке. Наоборот, для  $O_3$  на рис. 8 нанесены значения полуширин, использованные в обратной задаче, и дана кривая, рассчитанная с найденными коэффициентами полинома. В среднем погрешность восстановления данных [9] составляет 10%, но отдельные линии восстанавливаются менее точно. Однако сравнение рассчитанных по формуле (3) полуширин для пары  $O_3$ –воздух с независимым экспериментом [14] показывает, что наибольшее расхождение достигает всего 15%.

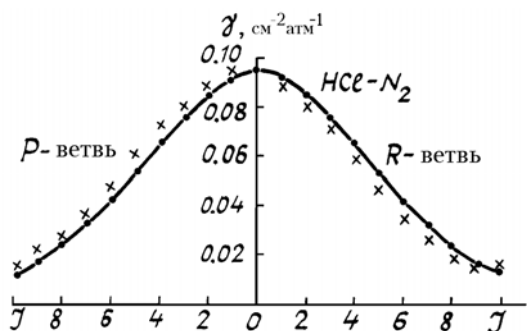


Рис. 4. Сравнение рассчитанных (точки) по полиному значений полуширин  $HCl-N_2$  с экспериментом (крестики [4])

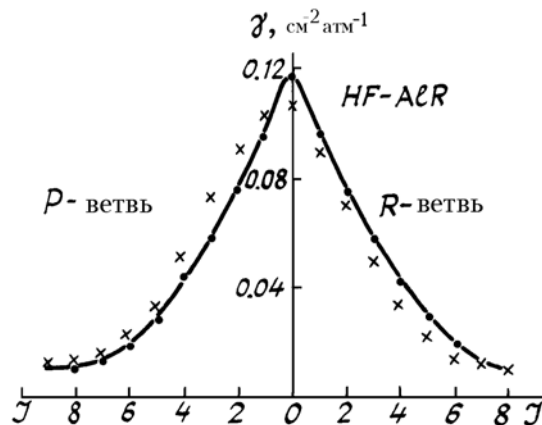


Рис. 5. Описание вращательной зависимости полуширины  $HF$  – воздух, точки – расчёт по полиному, крестики – эксперимент

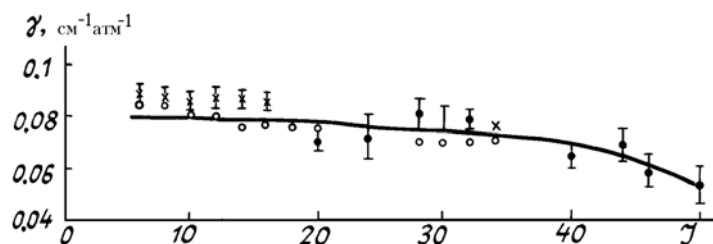


Рис. 6. Сравнение рассчитанных (сплошная линия) значений полуширин  $CO_2$  с экспериментом (кружки – [6]; крестики – [7]; I – [5])

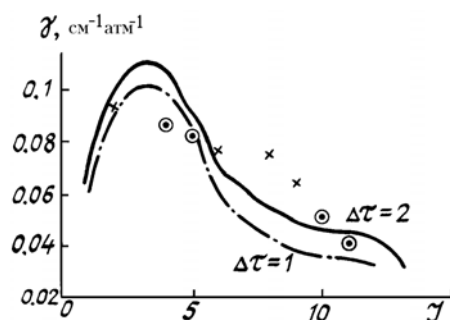


Рис. 7. Сравнение рассчитанных (сплошная линия) значений полуширин  $H_2O$  с экспериментом (○ – [10]; крестики [8])

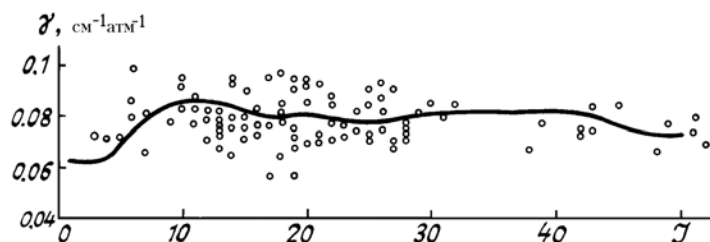


Рис. 8. Сравнение рассчитанных (сплошная линия) значений полуширин  $O_3$  с экспериментом (кружки – [9])

Мы провели анализ известных нам данных по экспериментальным значениям полуширин в воздухе, основываясь на обзоре [15]. Для преобладающего большинства данных ситуация была аналогичной, как в табл. 3–4. Таким образом, предлагаемые полиномы могут использоваться в инженерных методиках расчета оптической прозрачности.

1. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.
2. Falkone P.K., Harson R.K., Kruger G.H. // *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 1983. V. 29. № 3. P. 205–221.
3. Rotman L.S., Goldman A., Gillis J.R. et al. // *Appl. Opt.* 1981. V. 20. № 8. P. 1323–1340; Chedin A., Husson N., Scott N.A. et al. The GEISA data bank; 1984 version. Laboratoire de meteorol. Dynamique du CNRS. 1986 and references there in.
4. Pine A.S., Looney J.P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 122. № 1. P. 41–55.
5. Devi M., Fridovich B., Jones C.D., Snyder D.G.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 105. № 1. P. 61–69.
6. Planet W.G., Tetteimer G.L. // *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 1979. V. 22. P. 345–350.
7. Planet W.G., Tetteimer G.L., Knoll J.S. // *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 1978. V. 20. № 6. P. 547–556.
8. Devi M.V., Fridovich B., Jones G.D., Snyder D.G.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 111. P. 114–118.
9. Margolis J.S. // *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 1983. V. 29. № 6. P. 539–542.
10. Cordinet P. // *C R Ac. Soc. Paris.* 1977. V. 284. P. 1337.
11. Bounanich J.P., Farreno R., Brodheck C. // *Can. J. Phys.* 1983. V. 61. № 1. P. 192–197.
12. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. // *Appl. Opt.* 1988. V. 27. № 18. P. 3902–3907.
13. Lacombe N., Levy A., Guelachvily G. // *Appl. Opt.* 1984. V. 23. № 3. P. 425–435.
14. Lundqvist S., Margolis J. and Reid J. // *Appl. Opt.* 1982. V. 21. № 17. P. 3109–3113.
15. Smith M.A., Fridovich B., Rao K.N. // *In. Molecular Spectroscopy: Modern Research.* 1985. V. III. P. 112–248.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
1 июня 1990 г.

**G.V. Antukh, O.K. Voitsekhovskaya, N. N. Trifonova. Empirical Relationships for Calculations of the Atmospheric Gases Spectral Lines Halfwidths.**

Experimentally measured values of the halfwidth are approximated by power polynomials over rotational quantum numbers. Using the least squares method the coefficients of the polynomials have been determined for some atmospheric and trace gases. Thus obtained empirical relationships are used as a version when compiling databases of spectral lines parameters of the atmospheric and trace gases.