

УДК 535.343.4

СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ СВЯЗЬ ЛИНИЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА $^{16}\text{O}_2$ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

Д. С. Макаров, И. Н. Вилков, М. А. Кошелев, А. А. Адёркина, М. Ю. Третьяков*

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

В работе рассмотрен эффект столкновительной связи линий тонкой структуры молекулы кислорода вблизи 60 ГГц при давлениях до 20 торр. Проведено численное моделирование профилей линий, проанализированы возможности наблюдения влияния эффекта столкновительной связи на контур кислородной линии. Получены оценки отношения сигнала к шуму, необходимого для прямого обнаружения проявления данного эффекта, и оценки отклонения параметров линий от табличных значений, свидетельствующего о косвенном проявлении эффекта в спектрах. На примере перекрывающихся линий 13+ и 3– экспериментально продемонстрировано влияние столкновительной связи на профиль дублета. Это влияние обнаруживается в виде систематической ошибки определения столкновительной ширины линий, нелинейно зависящей от давления. Результаты анализа экспериментальных спектров хорошо согласуются с результатами численного моделирования.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение полосы поглощения кислорода вблизи 60 ГГц важно для решения прикладных задач, связанных с глобальным мониторингом атмосферы Земли. Инструменты для дистанционного микроволнового зондирования атмосферы располагаются на наземных станциях, самолётах и искусственных спутниках Земли. Тепловое излучение атмосферы в некотором диапазоне частот измеряется с помощью радиометров. Основные физические механизмы, определяющие электромагнитное тепловое излучение атмосферы, такие же, как и механизмы, определяющие поглощение атмосферой малоинтенсивных электромагнитных волн. Основной вклад в поглощение обеспечивают молекулярный кислород и водяной пар. Для решения современных прикладных задач необходима информация высокой степени точности о величине этого поглощения в зависимости от метеопараметров атмосферы. Среди таких задач стоит указать, прежде всего, исследование радиационного баланса атмосферы Земли, а также построение моделей распространения излучения в атмосфере, используемых для развития систем радиосвязи, радиолокации, предсказания погоды, дистанционного зондирования атмосферы и поверхности Земли [1].

Для правильной интерпретации профилей атмосферных линий, записанных с помощью радиометров, нужна модель поглощения, основанная на параметрах профилей этих линий, точно измеренных в лабораторных условиях. На профиль полосы вблизи 60 ГГц существенно влияет столкновительная связь спектральных линий, также называемая эффектом интерференции линий или спектральным обменом [2]. Как показано в работе [3], этот эффект заметно сказывается как на коэффициенте поглощения, так и на показателе преломления атмосферного воздуха на частотах вблизи 60 ГГц. Учёт влияния столкновительной связи на профили линий требует использования соответствующих моделей, содержащих дополнительные параметры формы линии. Один из подходов к описанию столкновительной связи предполагает введение всего одного параметра (так называемого параметра столкновительной связи первого порядка) для профиля каждой линии. С помощью этого параметра приближённо описывается антисимметричное (относительно центральной частоты) линейное по давлению искажение профиля линии, вызванное

* dmak@ipfran.ru

Таблица 1. Значения коэффициента столкновительной связи y линий дублета $N = (13+, 3-)$ в атмосферном воздухе при температуре $T = 296$ К по данным различных работ

	y , бар ⁻¹ (работа [7])	y , бар ⁻¹ (работа [8])	y , бар ⁻¹ (работа [3])	y , бар ⁻¹ (работа [9])	y , бар ⁻¹ (работа [10])
$N = 3-$	-0,905	-0,364	-0,216	-0,352	-0,357
$N = 13+$	0,068	-0,384	-0,173	-0,376	-0,311

столкновительной связью (подробное описание такого подхода приведено, например, в работах [3, 4]). Для определения значений параметров применяют аппроксимацию экспериментальных записей спектров поглощения кислорода модельными профилями. От точности лабораторных данных непосредственно зависит точность извлекаемой с помощью радиометрии информации об атмосфере.

В наиболее известных спектроскопических базах данных, таких как HITRAN [5] и GEISA [6], информация о коэффициентах столкновительной связи линий молекулярного кислорода не приведена. Для линий тонкой структуры молекулы O_2 , составляющих полосу вблизи 60 ГГц, это обусловлено тем, что известные к настоящему времени значения коэффициентов были получены путём решения некорректной обратной задачи: использовались записи профиля полосы при атмосферном давлении, где все линии сливаются в единый контур. В итоге в разных моделях, обеспечивающих сравнимую точность описания общего профиля поглощения, значения коэффициентов для каждого конкретного перехода могут отличаться в несколько раз и в отдельных случаях имеют разные знаки [3, 7–10] (см. табл. 1).

Значения коэффициентов из работ [7] и [3] заметно отличаются от аналогичных значений из работ [8–10]. Это объясняется тем, что в работах [8–10] используется один и тот же метод решения обратной задачи для получения набора параметров столкновительной связи линий тонкой структуры молекулярного кислорода, составляющих полосу вблизи 60 ГГц. В работе [7] при расчёте значений коэффициентов учитываются особенности столкновительной связи линий полосы 60 ГГц, исключённые из расчётов в работах [8–10]. Работа [3], опубликованная в 1981 году, опирается на более ранние экспериментальные данные о профиле исследуемой полосы и первичных параметрах линий тонкой структуры (центральная частота, интенсивность, коэффициент уширения). Также в работе [3] используется отличный от работ [7–10] метод расчёта параметров столкновительной связи, основанный на полуклассическом подходе работы [11].

Стоит отметить, что при пониженных давлениях, когда столкновительную связь можно было бы наблюдать для отдельных или хотя бы для разрешающихся линий, эффект проявляется слабо [3]. По этой причине данные измерений о столкновительной связи отдельных линий тонкой структуры молекулярного кислорода на данный момент отсутствуют.

Целью данной работы является исследование влияния столкновительной связи на форму спектральных линий, составляющих полосу поглощения молекулы кислорода вблизи 60 ГГц. В работе проанализирована возможность обнаружения проявления этого эффекта в профилях отдельных линий и близко расположенных пар линий (дублетов). На примере дублета $N = (13+, 3-)$ продемонстрировано проявление столкновительной связи в условиях слабого перекрытия контуров линий, т. е. при низких давлениях, а также даны оценки параметров столкновительной связи для выбранных линий.

Работа состоит из нескольких разделов, в которых последовательно изложены: краткая информация о спектре молекулярного кислорода в миллиметровом диапазоне, принципы моделирования спектров с учётом столкновительной связи, анализ возможности прямого и косвенного наблюдения проявления столкновительной связи, методика записи профилей линий на спектро-

метре с радиоакустическим детектированием поглощения и предварительной обработки полученных данных, результаты анализа экспериментально записанных профилей линий при различных условиях и выводы, сделанные на основе полученных данных.

1. ПОЛОСА КИСЛОРОДА ВБЛИЗИ ЧАСТОТЫ 60 ГГц

Рассмотрим структуру вращательных уровней молекулы кислорода в основном электронном состоянии. Вектор полного углового момента молекулы $\mathbf{J}$ складывается из орбитального момента $\mathbf{N}$ и молекулярного спина $\mathbf{S}$, $|\mathbf{S}| = \hbar$, где $\hbar$ — приведённая постоянная Планка. Квантовое число J полного углового момента может принимать три значения: $J = N + 1$; $N - 1$ и N , где N — квантовое число орбитального момента. Таким образом, спин-вращательное взаимодействие в молекуле O_2 расщепляет каждый вращательный уровень молекулы на три подуровня, которые называются уровнями тонкой структуры. Спектральные линии, соответствующие переходам между этими уровнями в соответствии с правилами отбора, при увеличении давления сливаются в широкую полосу с центром около 60 ГГц (см. рис. 1).

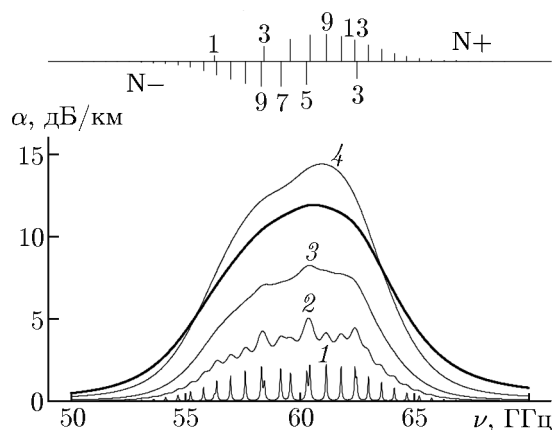


Рис. 1. Профиль полосы поглощения кислорода в атмосферном воздухе при комнатной температуре и давлениях 20; 200; 400 и 760 торр по данным модели MPM с учётом эффекта столкновительной связи (тонкие линии 1–4 соответственно). Поглощение, рассчитанное по сумме контуров ван Флека—Вайскопфа без учёта эффекта столкновительной связи при давлении 760 торр, показано толстой линией. Вверху вертикальными линиями отмечены положения и относительные интенсивности линий обеих ветвей тонкой структуры, формирующих полосу

рекрываются. В итоге результирующий профиль полосы отличается от суммы профилей составляющих его линий, если считать их изолированными. По сравнению с суммой изолированных профилей линий, реальный профиль полосы более высокий и узкий; это отличие сильнее проявляется при повышении давления. Например, при атмосферном давлении отличие поглощения в центре полосы составляет около 18 % (см. рис. 1).

Среди переходов тонкой структуры можно выделить две ветви. Формально их различают по знаку изменения квантового числа J : переходы, при которых полный угловой момент уменьшается ($\Delta J = -1$, $\Delta N = 0$ или $J' \leftarrow J = N \leftarrow N + 1$) обозначают как $N+$, а переходы с увеличением полного углового момента ($\Delta J = +1$, $\Delta N = 0$ или $J' \leftarrow J = N \leftarrow N - 1$), соответственно, как $N-$. На рис. 1 приведён рассчитанный по модели MPM (Millimeterwave Propagation Model [9]) профиль полосы кислорода вблизи 60 ГГц в атмосферном воздухе при нескольких давлениях, а также положения и относительные интенсивности линий ветвей $N+$ и $N-$. Для оценки вклада эффекта столкновительной связи линий тонкой структуры на рис. 1 также показан профиль полосы при атмосферном давлении, рассчитанный как сумма изолированных линий без учёта столкновительной связи (контуров ван Флека—Вайскопфа).

Резонансные линии молекулы кислорода при низком давлении выглядят как изолированные, но между ними существует столкновительная связь, перераспределяющая интенсивность поглощения между линиями, профили которых пе-

2. МОДЕЛИ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ЭФФЕКТ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ СВЯЗИ

Классическим для моделирования изолированных линий атмосферных молекул в миллиметровом диапазоне является контур ван Флека—Вайскопфа, не учитывающий эффект столкновительной связи [12]. Выражение для коэффициента поглощения в пределах полосы при использовании этого контура имеет следующий вид:

$$\alpha(\nu) = \sum_i n\alpha_i \left(\frac{\nu}{\nu_{0i}} \right)^2 \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta\nu_i}{(\nu - \nu_{0i})^2 + \Delta\nu_i^2} + \frac{\Delta\nu_i}{(\nu + \nu_{0i})^2 + \Delta\nu_i^2} \right], \quad (1)$$

где ν — текущая частота, ν_{0i} — центральная частота i -го перехода, $\Delta\nu_i$ и α_i — столкновительная полуширина линии этого перехода на половине амплитуды в максимуме линии и его интегральная интенсивность соответственно, n — концентрация молекул кислорода.

Известно общее выражение для коэффициента поглощения, обусловленного произвольным количеством спектральных линий [2]:

$$\alpha(\nu) = \frac{8\pi^3\nu n}{3hc} [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})] \text{Im}[\text{Tr}(\rho \mathbf{d} \mathbf{d}^T [\mathbf{I}\nu - \boldsymbol{\nu}_0 - ip\mathbf{W}]^{-1})], \quad (2)$$

где ρ — матрица плотности, $\mathbf{d}$ — вектор дипольных моментов переходов, $\boldsymbol{\nu}_0$ — диагональная матрица, содержащая частоты соответствующих переходов, $\mathbf{W}$ — матрица столкновительного взаимодействия линий, p — давление, Tr — след матрицы, Im — мнимая часть.

Размер матрицы определяется числом учитываемых линий. Профиль (1) является частным случаем выражения (2) для диагональной матрицы $\mathbf{W}$, т. е. когда столкновительная связь линий отсутствует.

В работе [4] было показано следующее. Если связь линий относительно слабая, т. е. справедливо условие ¹

$$\left| \frac{pW_{lk}}{\nu_l - \nu_k} \right| \ll 1 \quad (3)$$

(здесь W_{lk} — элемент матрицы столкновительного взаимодействия, соответствующий связи между линиями l и k , а ν_l, ν_k — частоты соответствующих линий), то выражение (2) можно разложить в ряд по степеням давления с помощью теории возмущений и, пренебрегая несущественными членами, получить аналитическое выражение для расчёта коэффициента поглощения полосы в виде вкладов отдельных линий.

В первом приближении влияние спектрального обмена на профиль не изолированной столкновительно уширенной спектральной линии может быть учтено с помощью одного линейно зависящего от давления параметра Y . Этот параметр характеризует вызванное столкновительной связью антисимметричное относительно центральной частоты искажение профиля линии по сравнению с профилем ван Флека—Вайскопфа. Соответствующая модель контура линии называется моделью Розенкранца [4], а коэффициент поглощения в пределах полосы при этом рассчитывается как

$$\alpha(\nu) = \sum_i n\alpha_i \left(\frac{\nu}{\nu_{0i}} \right)^2 \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta\nu_i + Y_i(\nu - \nu_{0i})}{(\nu - \nu_{0i})^2 + \Delta\nu_i^2} + \frac{\Delta\nu_i - Y_i(\nu + \nu_{0i})}{(\nu + \nu_{0i})^2 + \Delta\nu_i^2} \right], \quad Y_i = y_i p, \quad (4)$$

где Y_i — параметр столкновительной связи. Его значение можно определить для каждой рассматриваемой линии экспериментально (т. е. извлечь из записи профиля линии) или рассчитать, если

¹ Это выполняется почти для всех линий полосы O_2 при давлениях вплоть до атмосферного.

известны значения элементов матрицы $\mathbf{W}$. Аналогично можно получить аналитическую модель контура линии, учитывающую проявление эффекта во втором порядке по давлению [3].

В настоящее время единственной моделью, используемой в практических приложениях для расчёта коэффициента поглощения электромагнитного излучения атмосферным кислородом в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне длин волн, является модель МРМ. Эта модель учитывает связь линий в виде поправок первого [9] и второго [10] порядков.

Более точной и физически обоснованной является модель [7], разработанная на основе формализма ECS (Energy Corrected Sudden) [2], в рамках которой поглощение рассчитывается численно по формуле (2).

Анализ разностей измеренного коэффициента поглощения и его значения, рассчитанного с помощью моделей ECS и МРМ, показал, что при низких температурах расчёт по модели ECS лучше соответствует экспериментальным данным, а при температурах от 300 К и выше обе модели одинаково хорошо отвечают результатам измерений при атмосферном давлении [7].

Основное отличие двух моделей заключается в следующем. В модели ECS матрица столкновительного взаимодействия $\mathbf{W}$ рассчитывается с использованием численной инверсии в формуле (2) в то время как в модели МРМ используются приближённые методы, дающие аналитические выражения для расчёта коэффициента поглощения. Сравнить параметры отдельных линий, использующихся в этих моделях, можно следующим образом [7]: матрица $\mathbf{W}$ рассчитывается по методу ECS, затем из неё вычисляются значения коэффициентов столкновительной связи первого и второго порядка, использующихся в модели МРМ (формулы для расчёта приведены, например, в работе [3]).

Эмпирические параметры обеих моделей, характеризующие столкновительную связь, были определены из анализа спектров поглощения кислорода и воздуха, экспериментально полученных при атмосферном давлении, когда профили отдельных спектральных линий сливаются в один общий контур. Полученные наборы коэффициентов, отвечающих за столкновительную связь линий, не являются единственно возможными. Это отражает суть проблемы некорректного решения обратной задачи, упоминавшейся во введении.

Наблюдения при низких давлениях, по которым можно было бы оценить вклад столкновительной связи в профили отдельных линий полосы и однозначно (в пределах экспериментальной погрешности) определить значения коэффициентов столкновительной связи для каждой линии, до настоящего времени не проводились.

В рамках данной работы выполнено численное моделирование профилей линий при низких давлениях. Это позволило оценить условия, при которых влияние эффекта столкновительной связи на профиль отдельной линии может быть обнаружено, и сделать выводы о возможности реализации этих условий на практике.

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для решения поставленной задачи сначала был оценён вклад столкновительной связи в контуры отдельных линий полосы на примере линии $N = 11$ –.

Коэффициент поглощения вблизи центра линии были рассчитаны по модели ECS для температуры 296 К при давлениях от 0,25 до 20 торр в чистом кислороде. Часть расчётных профилей представлена на рис. 2а.

Из расчётных профилей надо вычесть вклад всех остальных линий полосы. Для этого использовалась модель МРМ [10], поскольку модель ECS не позволяет учитывать вклад каждой линии в отдельности. После этого проводилась математическая оптимизация модельной функции, не учитывающей эффект связи, под «очищенный» от вклада всех остальных линий профиль. Мо-

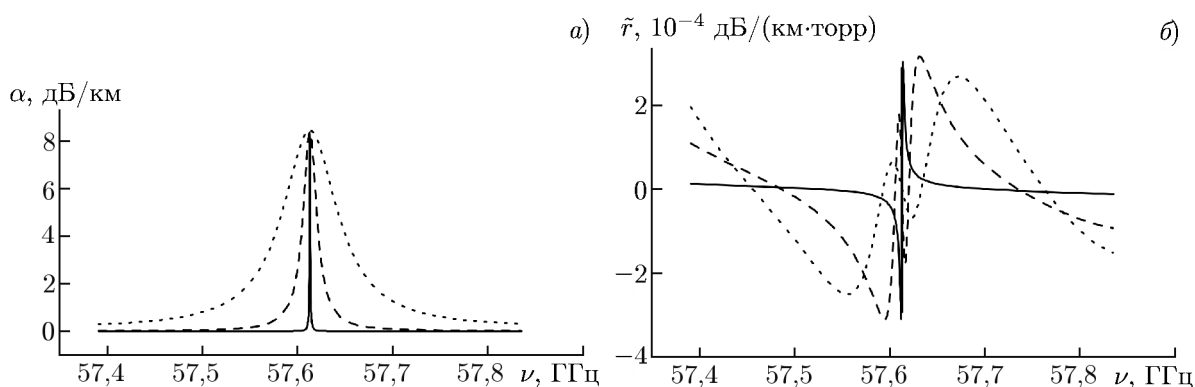


Рис. 2. Расчётные профили линии $N = 11-$ при 296 К и различных значениях давления кислорода, найденные с помощью модели ECS (а), и нормированные на давление остатки оптимизации $\tilde{r}$ модельного профиля без учёта столкновительной связи (5) к расчётным профилям (б). Сплошные линии соответствуют давлению 0,25 торр, штриховые — 5,00 торр, пунктирные — 20,00 торр

дельная функция представляла собой сумму профиля ван Флека—Вайскопфа и квадратичной функции, учитывающей возможные неточности вычитания вклада остальных линий:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^2 \frac{1}{\pi} \times \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} \right] + A(\nu - \nu_0)^2 + B(\nu - \nu_0) + C, \quad (5)$$

где варьируемыми параметрами являются интенсивность α_0 , центральная частота ν_0 , ширина линии $\Delta\nu$ и параметры аддитивной квадратичной функции A , B и C .

Для численной оценки эффективности оптимизации модельного профиля (5) к расчётным профилям введём понятие «качества оптимизации». Под качеством оптимизации будем подразумевать отношение максимального значения поглощения в профиле линии к среднеквадратичному отклонению остатка оптимизации (остаток оптимизации представляет собой разность между исследуемым профилем линии и оптимизированным под него модельным профилем). Введённая таким образом оценочная величина будет аналогична отношению сигнал/шум для такой же обработки экспериментальных записей. Полученные при обработке расчётных профилей значения качества оптимизации представлены в табл. 2. Если отношение сигнала к шуму в экспериментальных записях не превышает значения качества оптимизации, рассчитанного при таком же давлении, то обнаружить проявление эффекта столкновительной связи, скорее всего, не удастся. Никакое известное нам в настоящее время экспериментальное оборудование не позволяет обеспечить приведённые в табл. 2 значения отношения сигнал/шум при указанных давлениях. Это значит, что характерное систематическое

Таблица 2. Качество оптимизации модельного профиля (минимальное отношение сигнал/шум $\text{SNR}_{\min}$, необходимое для обнаружения влияния эффекта связи) для линии $N = 11-$ и дублета $N = (13+, 3-)$ в зависимости от давления при температуре 296 К

p , торр	$\text{SNR}_{\min}$, $N = 11-$	$\text{SNR}_{\min}$, $N = (13+, 3-)$
0,25	224 000	206 000
0,50	115 000	72 000
0,75	83 000	41 000
1,00	63 000	27 000
2,00	26 000	10 000
3,00	16 000	5 800
5,00	10 000	3 100
6,00	9 500	2 700
8,00	8 200	2 100
10,00	7 400	1 900
12,00	6 600	1 700
17,00	5 100	1 500
20,00	4 400	1 400

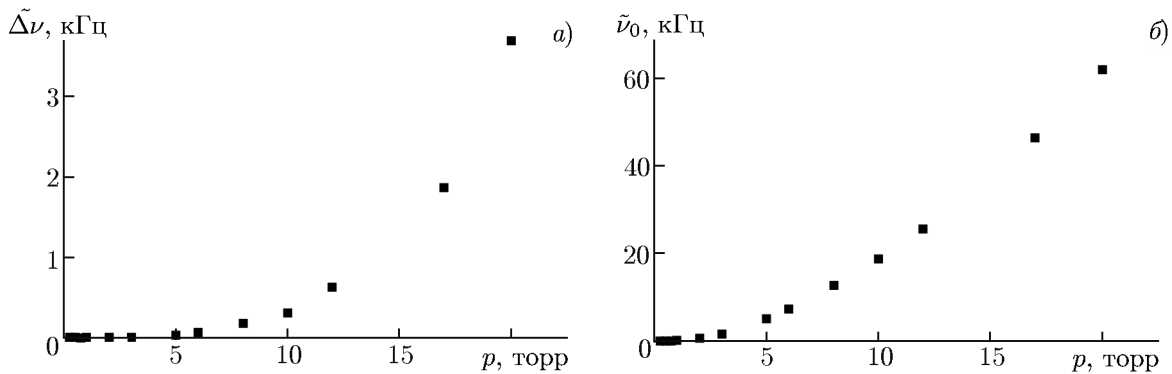


Рис. 3. Отклонение ширины $\Delta\nu$ (а) и центральной частоты $\tilde{\nu}_0$ (б) линии $N = 11-$, полученные в результате оптимизации функции (5) для профиля линии, рассчитанного по модели ECS, от значений, полученных на основе табличных данных

отличие между наблюдаемым и модельным профилем, приведённое на рис. 2б, будет замаскировано шумами.

Эффект столкновительной связи также может быть обнаружен через косвенные проявления, например через систематические отклонения значений ширины и центральной частоты линии, получающихся при обработке профиля линии, от значений, рассчитанных для соответствующих температур и давлений по экспериментально измеренным в [8, 13] параметрам (далее для краткости «табличные значения»). Расчёты по такой методике показали, что, по мере увеличения давления, отличие результатов оптимизации модельного профиля от табличных значений увеличивается нелинейно. Такое отличие указывает на несоответствие модельной функции (5) полученным профилям. Для линии $N = 11-$ оказалось, что при давлениях до 20 торр отклонения не превышают 4 кГц для ширины и 60 кГц — для центральной частоты (см. рис. 3). Такие отклонения меньше характерной ошибки их определения из экспериментальных записей, полученных с применением современных спектрометров (см., например, работу [8] и ссылки там).

Таким образом, ни прямой, ни косвенный метод не дают возможности обнаружения проявлений столкновительной связи для одиночных линий полосы 60 ГГц без существенного повышения чувствительности экспериментальной техники.

Следующим этапом было исследование столкновительной связи в близко расположенных парах линий (дублетах). Всего среди переходов тонкой структуры молекулы кислорода можно найти четыре таких пары: $N = (13+, 3-)$, $(7+, 5-)$, $(3+, 9-)$ и $(1+, 15-)$. Линии в каждой паре принадлежат к разным ветвям: одна — к $N+$, вторая — к $N-$. Из-за малого расстояния между центрами линий столкновительная связь в дублетах должна проявляться сильнее.

При атмосферном давлении для дублетов может нарушаться условие применимости теории возмущений (3) к выражению (2) [14]. В модели МРМ это не приводит к проблеме, поскольку коэффициенты столкновительной связи рассчитываются в рамках предположения, что элементы матрицы $\mathbf{W}$, характеризующие связь линий ветви $N+$ с линиями ветви $N-$, равны нулю. Таким образом, левая часть выражения (3) в модели МРМ тоже становится равной нулю [14]. В модели ECS, в силу использования в ней прямого численного расчёта инвертированной матрицы, матрица $\mathbf{W}$ лишена этой особенности. Таким образом, если использовать матрицу $\mathbf{W}$, найденную с помощью модели ECS, то при давлении порядка атмосферного условие (3) для дублетов будет нарушено. Это значит, что применение теории возмущений к выражению (2) для расчёта поглощения в окрестности дублетов будет некорректным [7]. Тем не менее, при давлениях на один-два порядка ниже атмосферного условие применимости теории возмущений (3) должно

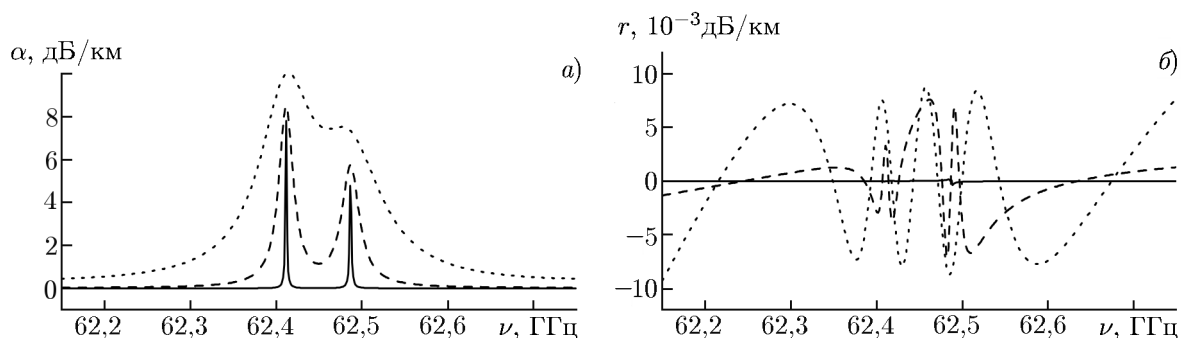


Рис. 4. Профили дублета $N = (13+, 3-)$ при различных значениях давления, рассчитанные по модели ECS (а) и остатки оптимизации r модельного профиля без учёта столкновительной связи к расчётным профилям дублета $N = (13+, 3-)$ (б). Сплошные линии соответствуют давлению 0,5 торр, штриховые — 6,0 торр, пунктирные — 22,0 торр

выполняться и для дублетов. При этом профили линий, рассчитанные по модели ECS, должны примерно соответствовать модели ван Флека—Вайскопфа (1) и хорошо соответствовать модели Розенкранца (4).

Для исследования был выбран дублет, состоящий из линий $N = (13+, 3-)$. Линии этого дублета, во-первых, расположены ближе друг к другу по сравнению с остальными тремя дублетами, во-вторых, обладают достаточной интенсивностью, и, в-третьих, их интенсивности отличаются незначительно [5]. Перечисленные особенности делают дублет $N = (13+, 3-)$ удобным объектом для экспериментальной проверки выдвигаемых в работе гипотез. Численный анализ профилей близко расположенных линий проводился аналогично анализу проявления эффекта столкновительной связи для одиночных линий полосы. Поглощение в районе дублета моделировалось при давлениях от 0,5 до 22 торр по модели ECS (рис. 4а). Из расчётного значения коэффициента поглощения вычиталась сумма вкладов всех остальных линий полосы, рассчитанная по модели МРМ [10]. Полученный профиль оптимизировался к профилю в виде суммы двух контуров ван Флека—Вайскопфа и квадратичной функции (аналог модели (5)). Остатки оптимизации для трёх различных значений давления, соответствующие расчётным профилям на рис. 4а, приведены на рис. 4б.

Значения качества оптимизации модельного профиля на основе контуров ван Флека—Вайскопфа (аналогичного значению отношения сигнал/шум в экспериментальных записях), требуемые для прямого (т. е. по характерному виду остатка оптимизации) обнаружения проявления эффекта столкновительной связи из экспериментальных записей, также представлены в табл. 2. Они указывают на то, что отношение сигнал/шум, необходимое для обнаружения эффекта связи линий в дублете при давлениях более 10 торр, ближе к реально достижимому, но также весьма высоко для его прямого наблюдения.

Как и для одиночной линии $N = 11-$, для дублета $N = (13+, 3-)$ были рассчитаны отклонения ширин и центральных частот линий от табличных значений, связанные с косвенным проявлением эффекта. Результаты для трёх значений температуры 238, 258 и 298 К приведены на рис. 5. Как и ожидалось, проявление эффекта усиливается с понижением температуры. При давлениях выше 10 торр отклонения и в ширинах, и в центральных частотах начинают превышать доли мегагерца для обеих линий, что больше обычной статистической неопределённости значений, получаемой при обработке экспериментальных записей.

Далее мы продемонстрировали, что отклонения ширины и центральной частоты линий вызваны именно столкновительной связью, не учтённой в модельном профиле. Для этого при из-

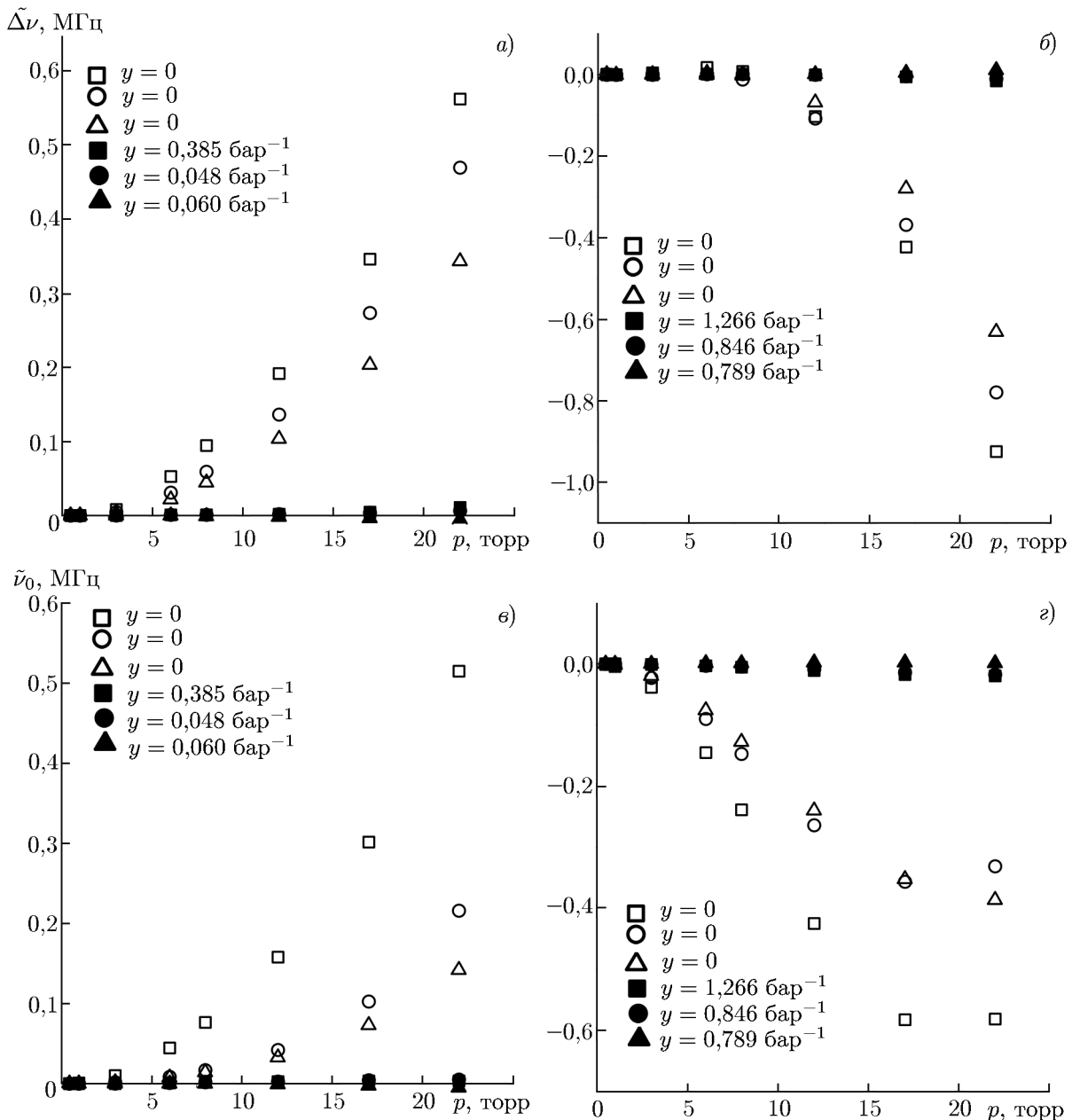


Рис. 5. Отклонения ширин (а, б) и центральных частот (в, г) линий $N = 13+$ (а, в) и $N = 3-$ (б, г), полученные в результате обработки расчётных профилей модели ECS, от значений, найденных по табличным параметрам [8]. Пустыми значками показаны отклонения, полученные при оптимизации расчётных профилей без учёта столкновительной связи, сплошными — аналогичные отклонения, полученные при оптимизации тех же профилей с учётом столкновительной связи. Квадратные значки соответствуют температуре 238 К, круглые — температуре 258 К, треугольные — температуре 298 К

влечении ширин и центральных частот линий из модельных профилей, рассчитанных с помощью подхода ECS, использовалась сумма профилей Розенкранца с фиксированными значениями параметров столкновительной связи. Эти значения были получены путём оптимизации тех же самых расчётных профилей ECS к профилям Розенкранца, в которых варьировались интенсивности, центральные частоты, ширины и параметры столкновительной связи, а также параметры

аддитивной квадратичной поправки, учитывающей возможные неточности вычитания вклада остальных линий (аналогично профилю (5)).

Значения извлечённых таким образом параметров столкновительной связи Y для обеих линий, как и ожидалось, линейно зависят от давления, а коэффициенты уширения и центральные частоты соответствуют табличным значениям, что позволило определить коэффициенты столкновительной связи y для обеих линий при различных температурах. Применение к расчётным профилям модели, учитывающей столкновительную связь в первом порядке, с найденными коэффициентами связи y , не варьируемыми при оптимизации, уменьшило отклонение ширины и центральных частот от табличных значений (см. рис. 5). В пределах статистической ошибки определения (сравнимой с размером значков на рис. 5) ширины линий дублета соответствуют табличным значениям. Отклонение центральных частот от табличных значений также существенно уменьшилось, остался лишь слабый систематический рост отклонения центральной частоты, пропорциональный квадрату давления, по величине соответствующий проявлению эффекта столкновительной связи во втором порядке [10]. Качество оптимизации при этом возросло примерно в 100 раз по сравнению с оптимизацией модельного профиля без учёта столкновительной связи.

Таким образом, влияние эффекта столкновительной связи на профиль линий дублета $N = (13+, 3-)$ возможно обнаружить с помощью эксперимента. При достаточной величине отношения сигнала к шуму на записи спектра будет заметно характерное отличие записанных профилей от суммы модельных профилей ван Флека—Вайскопфа. При меньшей чувствительности спектрометра влияние столкновительной связи будет проявляться в виде систематического отличия параметров линий, полученных при обработке экспериментальных данных, от табличных значений.

4. МЕТОДИКА ЗАПИСИ ПРОФИЛЕЙ ЛИНИЙ

Обсуждавшиеся в предыдущем разделе проявления эффекта столкновительной связи могут быть обнаружены экспериментально, например с помощью спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения (РАД), который позволяет проводить количественные исследования молекулярных спектров при более высоких давлениях, чем классические видеоспектрометры. Принцип действия, аппаратные особенности и методики получения спектров с помощью РАД-спектрометра, использовавшегося в данной работе, подробно изложены в [15]. В качестве источника когерентного непрерывного излучения использовалась лампа обратной волны (ЛОВ) типа ОВ-70. Стабилизация частоты излучения ЛОВ осуществлялась с помощью системы фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) [15, 16] по гармонике микроволнового синтезатора с диапазоном частот $2 \div 20$ ГГц («Anritsu MG3692C»), синхронизованного по рубидиевому стандарту частоты и времени. Модуляция интенсивности излучения осуществлялась с помощью PIN-модулятора с частотой 180 Гц.

При прохождении излучения сквозь наполненную газом ячейку, в которую помещён чувствительный микрофон, газ поглощает часть энергии излучения (если частота излучения близка к частоте спектральной линии газа), нагревается и, расширяясь, отклоняет мембрану микрофона. Отклонение мембраны прямо пропорционально мощности излучения и коэффициенту поглощения на частоте излучения. Колебания мембраны на частоте модуляции преобразуются в электрический сигнал, оцифровываются с помощью аналого-цифрового преобразователя и записываются для дальнейшей обработки. Запись линии осуществляется пошаговым сканированием частоты излучения синтезатора. Для увеличения чувствительности спектрометра применяется цифровое синхронное детектирование сигнала на частоте модуляции.

Спектры в окрестности дублета линий $3-$ и $13+$ были записаны при давлениях 10,0, 14,7

и 19,2 торр (давление 10 торр регистрировалось датчиком «MKS Baratron» с гарантируемой точностью около 0,25%, давление выше 10 торр — датчиком «Granville-Phillips» с гарантируемой производителем точностью около 0,3 торр) и температурах 238; 258 и 298 К (точность определения температуры по медным термосопротивлениям составляет $\pm 0,5$ К, стабильность температуры ячейки обеспечивалась автоматическим термостатом «Julabo FP-50 HL» в пределах точности датчиков температуры).

Можно выделить две основные аппаратные особенности, влияющие на форму записываемых линий молекулярного кислорода. Первая заключается в том, что излучение нагревает не только газ, но и элементы газовой ячейки, что приводит к нагреву сталкивающихся с ними молекул газа (аппаратное поглощение). Этот нагрев, как и нагрев газа при поглощении им излучения, происходит с частотой модуляции излучения ЛОВ. В результате к сигналу, обусловленному поглощением в газе, добавляется паразитный сигнал или синхронная помеха. Вторая проблема состоит в квазипериодическом изменении мощности излучения при сканировании частоты. Это обусловлено интерференцией зондирующего излучения с неизбежными паразитными отражениями от окон ячейки и элементов волноводного тракта спектрометра. Поскольку полезный сигнал пропорционален произведению коэффициента поглощения газа и мощности излучения, зависимость мощности излучения от частоты искажает записанный профиль молекулярной линии, даже если аппаратное поглощение мало.

При записи профилей одиночных линий давление и соответствующий ему диапазон перестройки частоты ЛОВ всегда можно выбирать достаточно узким для того, чтобы и аппаратное поглощение, и зависимость мощности излучения от частоты можно было аппроксимировать полиномами не выше второго порядка при обработке спектров (первое учитывается как аддитивная поправка в модельном профиле, второе — как мультипликативная). В данном случае эта методика не применима, поскольку при любом давлении при записи двух столкновительно уширенных линий, разнесённых примерно на 70 МГц, необходимый диапазон перестройки частоты ЛОВ оказывается слишком большим. Его ширина превышает половину периода интерференции, обусловленной частичным отражением излучения между окнами ячейки, а также между входным окном и рупором ЛОВ (при расстоянии между отражающими элементами $L \approx 30$ см, характерный период изменения мощности излучения составляет $c/(2L) \approx 500$ МГц, где c — скорость света в вакууме).

В связи с вышесказанным обе аппаратные особенности спектрометра РАД учитывались в данной работе и на этапе получения экспериментальных данных, и на этапе математической обработки записанных спектров. Запись спектра аппаратного поглощения проводилась при заполнении ячейки непоглощающим газом (использовался азот в силу его близкой к кислороду молекулярной массы, что обеспечивало близкий по величине акустический сигнал при таком же давлении) в том же диапазоне частот и при таком же взаимном расположении элементов спектрометра, что и при записи кислородных дублетов. Полученный сигнал аппаратной функции вычитался из экспериментального спектра кислорода. Отделённая таким образом от большей части синхронной помехи запись подвергалась дальнейшей «очистке» от дополнительного аппаратного поглощения программным образом с использованием того факта, что фазы полезного и паразитного сигнала разные. Это обусловлено тем, что между «полезным» и «паразитным» нагревами газа есть запаздывание, величина которого определяется геометрией ячейки и скоростью распространения звука в газе. Разность фаз между соответствующими сигналами оказывается постоянной при каждом давлении, хотя амплитуда каждого из них зависит от частоты. Цифровое синхронное детектирование с двумя находящимися в квадратуре друг к другу опорными сигналами в принципе позволяет выбрать такую фазу приёма, что выходной сигнал будет содержать только сигнал, пропорциональный поглощению в газе. Фаза приёма здесь является варьируемым параметром,

значение которого определяется с учётом соответствия экспериментального профиля расчётному. Процедура приводит к частичной потере полезного сигнала, которая тем больше, чем ближе фаза паразитного сигнала к фазе полезного.

Для того, чтобы минимизировать влияние частотно-зависимого мультипликативного члена на профиль исследуемого дублета, каждая запись повторялась 10 раз при последовательном перемещении ячейки вдоль оси распространения излучения с шагом примерно 0,5 мм. Записанные профили усреднялись. Полное перемещение соответствовало длине волны излучения в центре записи спектра.

Данная процедура помогает в значительной степени избавиться от мелкомасштабных интерференционных проявлений, но не влияет на среднее по всему диапазону плавное изменение мощности. Формулу для определения сигнала РАД-спектрометра S на частоте ν при давлении p и температуре T можно записать следующим образом:

$$S(\nu, p, T) = K(p, T)P(\nu, T)\alpha(\nu, p, T) + D(\nu, P, T), \quad (6)$$

где α — искомый коэффициент поглощения (информация о профиле линии, которую мы извлекаем из записи), D — вклад аппаратного поглощения (он устраняется вычитанием аппаратного сигнала, записанного в чистом азоте и подбором значения фазы приёма), P — мощность излучения в ячейке, K — зависящая от давления и температуры чувствительность ячейки [17]. Мощность излучения зависит и от частоты (учитывается среднее плавное изменение), и от температуры (изменение температуры приводит к изменению взаимного расположения элементов, что меняет интерференционную картину и, как следствие, среднюю мощность излучения). Таким образом, чтобы получить интересующий нас профиль поглощения, соответствующий по форме реальной зависимости $\alpha(\nu)$ при данных p и T , нужно поделить экспериментально записанный профиль $S(\nu, p, T)$ на зависимость $K(p, T)P(\nu, T)$, которую нужно определить.

Исходя из предположения, что зависимость мощности излучения в ячейке от частоты при одной и той же температуре не меняется при варьировании давления газа в ячейке (это справедливо с точностью до отличий в коэффициенте преломления, которые в условиях экспериментов ничтожно малы), была использована «перекрёстная» обработка данных. Если предположить, что «реальная» зависимость $\alpha(\nu)$ достаточно близка к модельной, то, поделив величину сигнала $S(\nu)$ (6) на расчётный коэффициент поглощения $\alpha_{\text{model}}(\nu)$ и учитывая коэффициент масштабирования K ,² мы должны получить зависимость, близкую к $P(\nu)$. Все размерные величины учтены в коэффициенте K , поэтому $P(\nu)$ будет безразмерной величиной. Среднее значение $P(\nu)$ при этом не должно сильно отличаться от единицы, т. е. функция $P(\nu)$ представляет собой нормированную на среднее значение зависимость мощности излучения от частоты. Зависимость $P(\nu)$, полученную из записи при одном давлении, можно использовать для извлечения зависимости $\alpha(\nu)$ при любом другом давлении при данной температуре. Для каждой температуры профиль исследуемого дублета был записан при трёх различных давлениях. Для извлечения $\alpha(\nu)$ из записи спектра при каждом из трёх давлений использовалась усреднённая зависимость $P(\nu)$, полученная из двух других записей при этой же температуре. Свидетельством того, что обработка выполнена правильно, является хорошее совпадение зависимостей $P(\nu)$, полученных при одной температуре из записей при разных давлениях, как это продемонстрировано на рис. 6. Следует отметить, коэффициент поглощения при отстройке частоты от центра дублета к крыльям уменьшается, что приводит к падению сигнала, а аппаратный шум не меняется. В результате при расчёте $P(\nu)$ из измеренного и расчётного коэффициента поглощения появляется разброс значений на краях диапазона.

² Это можно сделать, например, отнормировав расчётный профиль и экспериментальную запись на их интегральную интенсивность, рассчитанную как площадь под графиком соответствующего профиля.

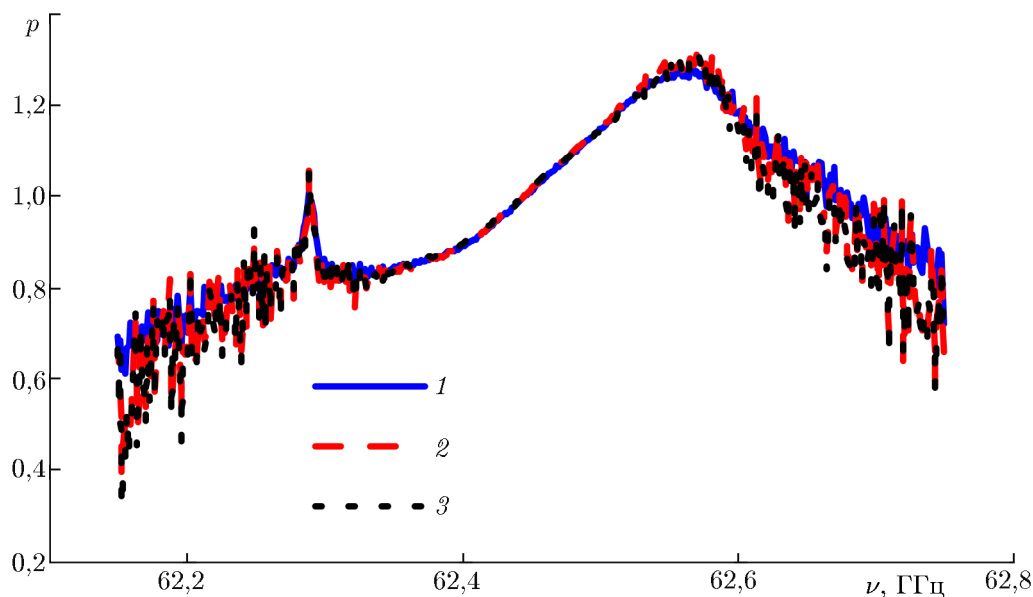


Рис. 6. Мощность $P(\nu)$ для профилей, записанных при температуре 298 К, нормированная на интегральную интенсивность дублета. Кривая 1 соответствует давлению 10,0 торр, кривая 2 — давлению 14,7 торр, кривая 3 — давлению 19,2 торр

5. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Профили поглощения дублета $N = (13+, 3-)$ при трёх экспериментальных давлениях при температуре 238 К, полученные в результате представленной в предыдущем разделе первичной обработки данных, и результат их оптимизации к модели (1) показаны на рис. 7. Использовалась модель, аналогичная (5), включающая два профиля ван Флека—Вайскопфа.

Остатки оптимизации модельной функции (1), не учитывающей столкновительную связь линий дублета, к экспериментальным записям практически не отличаются от шума. Небольшой резонанс вблизи 62,4 ГГц является экспериментальным артефактом, не имеющим отношения к поглощению в кислороде, т. к. его форма и ширина не меняются при изменении давления. Получается, что модель, не учитывающая эффект интерференции, позволяет описывать экспериментальные записи до уровня экспериментального шума. Отсутствие проявления эффекта в виде систематических отклонений остатка, аналогичных показанным на рис. 4б, объясняется тем, что достигнутое в эксперименте отношение сигнал/шум оказалось в несколько раз меньше требуемого для прямого обнаружения проявления эффекта. Например, при температуре 238 К отношение сигнал/шум для записей, сделанных при давлениях 10,0, 14,7 и 19,2 торр равно 530, 450 и 290 соответственно, в то время как необходимые для прямого наблюдения столкновительной связи значения, полученные в численном эксперименте, равны 1 900, 1 600 и 1 400 соответственно.

Результаты анализа косвенных проявлений эффекта связи для дублета $N = (13+, 3-)$, получающиеся при обработке экспериментальных записей без учёта столкновительной связи, приведены на рис. 8. Суммарная ошибка, приведённая на рис. 8, складывается из статистической ошибки определения параметра при оптимизации модельного профиля и ошибки, связанной с инструментальной погрешностью измерения давления и температуры. Отклонения экспериментально наблюдаемых ширин линий (рис. 8а, б) от табличных значений по виду схожи с расчётными отклонениями (данные рис. 5 продублированы на рис. 8 линиями), что может считаться свидетельством проявления эффекта связи. Отклонение центральной частоты от табличного значения (рис. 8в, г) также увеличивается при повышении давления, но значения, полученные из экспериментальных

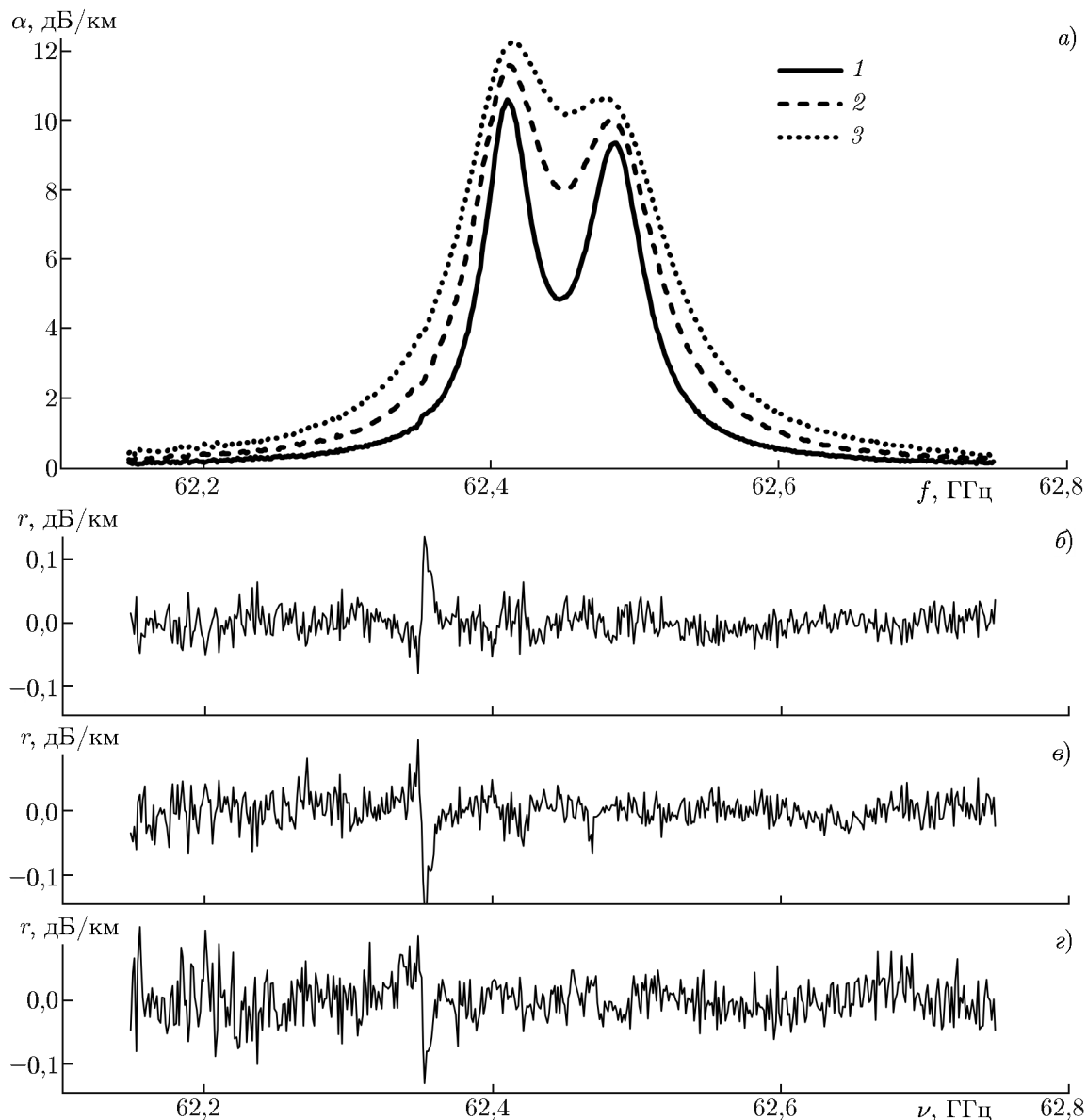


Рис. 7. Экспериментальные спектры кислорода, полученные с помощью РАД-спектрометра при различных значениях давления (а), и остатки оптимизации этих данных к модельному профилю (1) без учёта эффекта связи линий (б–д). Кривая 1 на панели а и панель б соответствуют давлению 10 торр, кривая 2 и панель в — давлению 14,7 торр, кривая 3 и панель д — давлению 19,2 торр

записей, плохо согласуются со значениями, найденными при численном моделировании, что особенно заметно для линии 3—. Это может быть связано с особенностями процедуры оптимизации модельного профиля к экспериментальным данным: варьируемый параметр центральной частоты линии более чувствителен к обработке моделью с большим количеством параметров, часть которых коррелируют друг с другом.

Таким образом, предположительным косвенным проявлением эффекта связи линий дублета $N = (13+, 3-)$ является наблюдаемое в эксперименте нелинейно нарастающее при давлениях от 10 до 20 торр отклонение ширин от ожидаемых значений, полученных на основе измерений при давлениях до $2 \div 3$ торр [8].

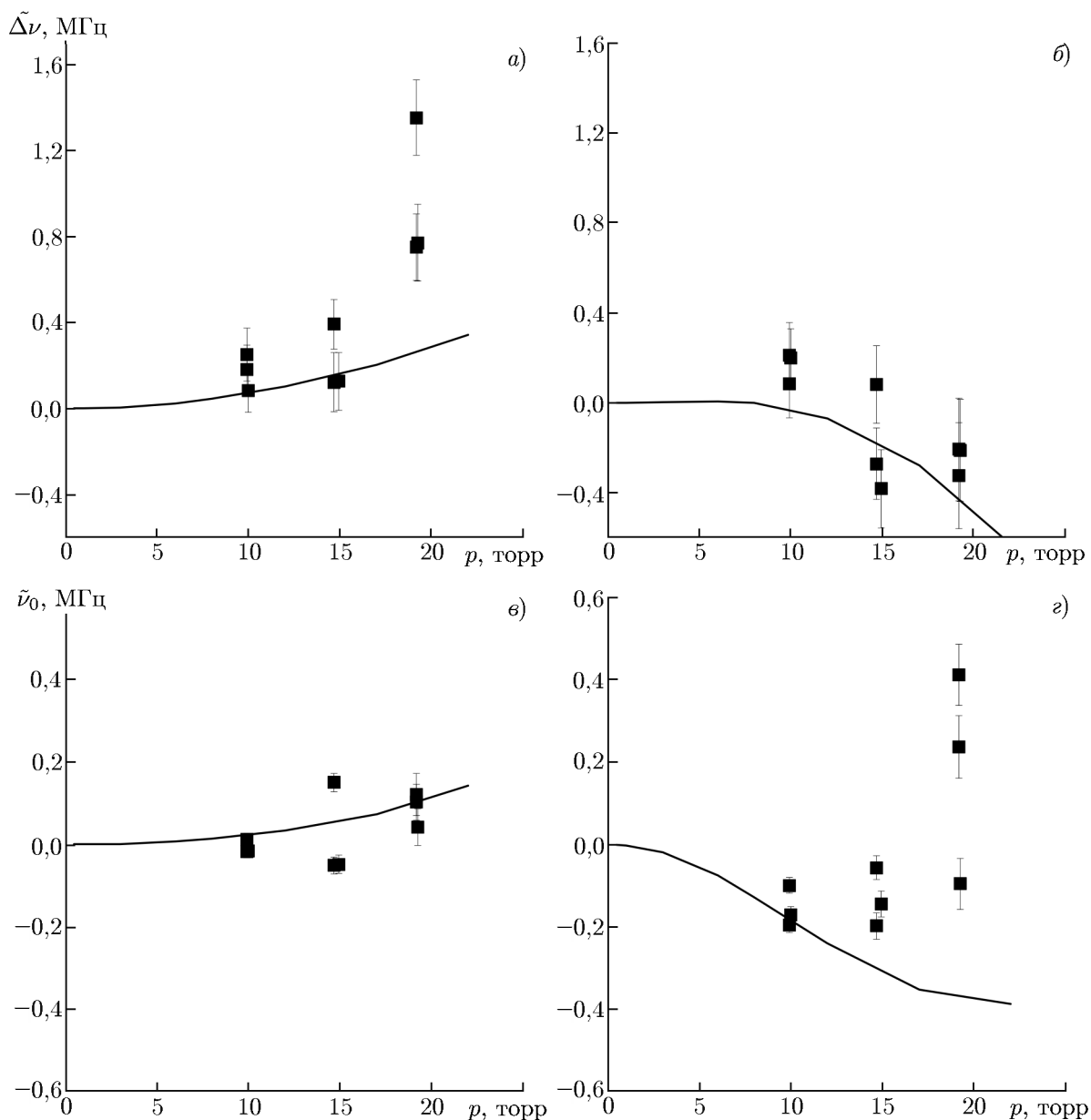


Рис. 8. Отклонения ширин (а, б) и частот (в, г) линий $N = 13+$ (а, в) и $N = 3-$ (б, г), полученные в результате обработки экспериментальных спектров без учёта столкновительной связи, от значений, рассчитанных по табличным параметрам [8] (показаны точками с интервалами суммарной ошибки определения), и аналогичные отклонения, полученные численным моделированием (показаны линиями). Данные приведены к температуре 298 К

Для того, чтобы убедиться, что наблюдаемое отклонение ширин линий от табличных значений вызвано столкновительной связью линий, покажем, что это отклонение уменьшается при выборе адекватной модельной функции. Для этого, как и в случае описанного выше численного моделирования профиля дублета $N = (13+, 3-)$, при извлечении ширин и центральных частот линий из экспериментальных спектров в модельной функции контур ван Флека—Вайскопфа заменим на контур Розенкранца с фиксированным значением параметров Y .

Выбор значений параметров Y для линий $13+$ и $3-$ в чистом кислороде является непростой

Таблица 3. Параметр столкновительной связи y для линий дублета $N = (13+, 3-)$ при температуре 296 К в чистом кислороде

	y , бар ⁻¹ (работа [8])	y , бар ⁻¹ (работа [3])	y , бар ⁻¹ (данная работа)
$N = 3-$	-0,341	-0,216	-0,867
$N = 13+$	-0,369	-0,173	0,056

задачей. Теоретически рассчитанные в работе [3] значения были уточнены на основе экспериментальных данных в работе [8]. Ещё один набор коэффициентов столкновительной связи для линий 13+ и 3- был получен в рамках данной работы путём оптимизации расчётных профилей модели ECS (раздел 3) к модельным профилям Розенкранца. Все эти значения y приведены в табл. 3.

Использование параметров столкновительной связи, приведённых в табл. 3, для обработки экспериментальных данных меняет отклонения извлечённых ширин и центральных частот от табличных по сравнению с исходными отклонениями, полученными при $y = 0$. Тем не менее, из-за небольшого количества данных и весьма значительных экспериментальных погрешностей измерений нельзя однозначно сказать, какой набор параметров приводит к лучшему результату. Кроме того, стоит учитывать, что для адекватного описания зависимости коэффициента столкновительной связи от температуры необходимо два параметра, y^0 и y^1 [10], поскольку зависимость коэффициента столкновительной связи от температуры имеет вид

$$y(T) = \left[y^0 + y^1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,8}. \quad (7)$$

Для двух линий нужно найти набор из четырёх параметров. В качестве наиболее подходящего набора параметров был выбран тот, который обеспечивал наименьшую сумму средних квадратов отклонений ширины и частоты исследуемых линий от табличных значений. Подобранные значения параметров столкновительной связи для линии 13+: $y^0 = -0,12$ бар⁻¹, $y^1 = 0,25$ бар⁻¹; для линии 3-: $y^0 = -0,4$ бар⁻¹, $y^1 = 0,4$ бар⁻¹ при $T_0 = 296$ К. Оба параметра y^0 отрицательны, что больше соответствует значениям, использованным в модели МРМ, чем значениям, полученным при обработке расчётных профилей модели ECS.

На рис. 9 изображены отклонения ширин линий $N = (13+, 3-)$ от табличных значений, приведённые к комнатной температуре. Значения, представленные на графиках, получены в результате оптимизации экспериментальных записей при всех температурах без учёта эффекта столкновительной связи (кресты) и с учётом эффекта столкновительной связи в первом порядке по давлению (квадраты) с подстановкой подобранных значений параметров y , приведённых выше. Для демонстрации тенденции роста отклонения ширины линий с давлением показаны гладкие кривые вида $y = ax^2$, аппроксимирующие отклонения ширин линий (для каждого набора отклонений ширины квадратичная зависимость от давления показана с учётом статистической ошибки определения параметра a). Видно, что учёт столкновительной связи уменьшает отклонения ширины линии от табличного на величину, сравнимую со статистической ошибкой определения величины отклонения. Разница в отклонениях центральных частот линий при смене модели практически не проявляется, видимо, из-за того, что систематические погрешности определения частот, обусловленные неточностью учёта аппаратной функции, превышают отклонение, связанное с проявлением эффекта связи линий.

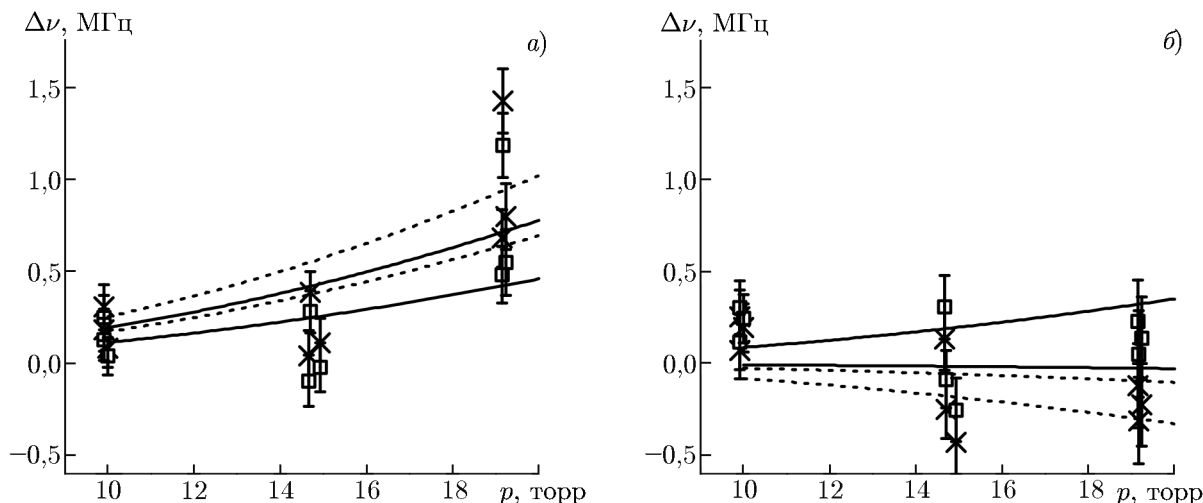


Рис. 9. Отклонения ширин линий $N = 13+$ (а) и $3-$ (б) от табличных значений, приведённые к температуре 296 К. Крестиками обозначены значения, полученные с помощью контура ван Флека—Васкопфа, квадратами — при использовании модели Розенкранца. Гладкими линиями показаны границы статистической неопределённости при аппроксимации полученных данных квадратичной функцией $y = ax^2$ (пунктирные линии соответствуют контуру ван Флека—Васкопфа, сплошные — модели Розенкранца)

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью численного моделирования было показано, что эффект столкновительной связи может косвенно проявляться при обработке экспериментальных данных в виде систематического отклонения ширин и центральных частот линий от табличных значений. Как и следовало ожидать, учёт столкновительной связи в первом порядке по давлению с помощью модели (4) с фиксированными значениями y приводит извлечённые из модельных профилей параметры в соответствие с табличными. При анализе экспериментальных записей профиля дублета ($13+$, $3-$) аналогичным образом было продемонстрировано систематическое отклонение ширин линий от табличных значений при использовании модельного профиля, не учитывающего столкновительную связь. При учёте столкновительной связи отклонения уменьшаются, что может быть использовано для экспериментального определения параметров связи линий. Точность определения параметров определяется отношением сигнал/шум экспериментальных данных.

Таким образом, можно сделать вывод, что в ходе обработки экспериментальных записей было обнаружено проявление именно эффекта столкновительной связи, который, при выбранных давлениях, можно учитывать в виде поправок первого порядка. Ещё одним результатом работы являются оценки необходимого отношения сигнал/шум для обнаружения столкновительной связи в линиях поглощения, составляющих полосу поглощения кислорода вблизи 60 ГГц. Величина этого отношения определяет чувствительность спектрометра, которую необходимо достигнуть для такого обнаружения.

Исследования столкновительной связи линий кислорода проведены при частичной поддержке РФФИ (проекты 15-02-07748, 15-45-02335) и Правительства Нижегородской области. Методическая часть работы, связанная с записью профилей линий на радиоакустическом спектрометре и обработкой полученных сигналов, выполнена при поддержке РНФ (грант 17-19-01602).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков М. Ю. Высокоточная резонаторная спектроскопия атмосферных газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2016. 320 с.
2. Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Amsterdam: Elsevier, 2008. 411 p.
3. Smith E. W. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74, No. 12. P. 6 658.
4. Rosenkranz P. W. // IEEE Trans. Anten. Propagation. 1975. V. 23, No. 4. P. 498.
5. Gordon I. E., Rothman L. S., Hill C., et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 2017. V. 203. P. 3.
6. Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N. A., et al. // J. Molecular Spectroscopy. 2016. V. 327. P. 31.
7. Makarov D. S., Tretyakov M. Yu., Boulet C. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 2013. V. 124. P. 1.
8. Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Dorovskikh V. V., et al. // J. Molec. Spectrosc. 2005. V. 231. P. 1.
9. Liebe H. J., Rosenkranz P. W., Hufford G. A. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1992. V. 48, No. 5–6. P. 629.
10. Makarov D. S., Tretyakov M. Yu., Rosenkranz P. W. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 2011. V. 112, No. 9. P. 1 420.
11. Lam K. S. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1977. V. 17. P. 351.
12. Van Vleck J. H., Weisskopf V. F. // Rev. Mod. Phys. 1945. V. 17. P. 227.
13. Koshelev M. A., Vilkov I. N., Tretyakov M. Yu. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 2016. V. 169. P. 91.
14. Rosenkranz P. W. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1988. V. 39. P. 281.
15. Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Макаров Д. С., Тонков М. В. // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С. 87.
16. Tretyakov M. Yu., Volokhov S. A., Golubyatnikov G. Yu., et al. // Int. J. IR MM Waves. 1999. V. 20, No. 8. P. 1 443.
17. Буренин А. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1974. Т. 17, № 9. С. 1291.

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.; принята в печать 31 октября 2017 г.

COLLISIONAL COUPLING OF THE MOLECULAR OXYGEN $^{16}\text{O}_2$ FINE-STRUCTURE LINES UNDER LOW PRESSURES

D. S. Makarov, I. N. Vilkov, M. A. Koshelev, A. A. Aderkina, and M. Yu. Tret'yakov

We consider collisional coupling between the fine-structure lines of molecular oxygen near 60 GHz under pressures of up to 20 Torr. The observation possibility of the coupling effect manifestation in the oxygen line profile is analyzed by means of numerical simulation. The signal-to-noise ratio required for direct observation of the collisional coupling and deviations of the line parameters from the tabulated values related to the indirect effect manifestation in the spectra are numerically evaluated. By the example of the overlapping profiles of the 13+ and 3– lines, the impact of collisional coupling on the doublet profile is experimentally demonstrated. The results of the analysis of experimental spectra are in good agreement with the results of numerical simulation.

Д. С. Макаров, И. Н. Вилков, М. А. Кошелев и др.