

В.В. Зуев, А.И. Петрова

РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПОЛУШИРИН СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИИ СО И NO С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УАТК, БР и АТК МОДЕЛЕЙ

На основе модели упругих столкновений, в которой предполагается, что молекулы движутся по прямолинейным траекториям со скоростями, зависящими от вращательных состояний поглощающей излучение молекулы, определены значения полуширин линий СО, NO, индуцированных давлением N₂, O₂ и при самоуширении.

Показано, что для разных участков спектра в пределах экспериментальной погрешности рассчитанные нами значения полуширин согласуются с экспериментальными данными. Также представлено сравнение наших результатов с данными, полученными по моделям Бонами–Роберта и Андерсона–Тсао–Курнутта.

В предыдущей статье [1] нами была описана уточненная модель Андерсона–Тсао–Курнутта–Фроста (УАТКФ). В отличие от известной модели АТК [2], расширенной формулировкой Фроста (АТКФ) [3], в нашей модели УАТКФ введено предположение о том, что вращательное движение поглощающей излучение молекулы изменяет ее поступательную скорость движения. Это уточнение позволило на примере расчета параметров уширения (γ) и сдвигов (δ) колебательно-вращательных переходов молекулы СО₂ с хорошей точностью воспроизвести экспериментальные значения этих параметров практически для любого участка спектра.

В настоящей статье представлены результаты применения нашей модели УАТК при расчете полуширин (γ) спектральных линий слабополярных двухатомных молекул СО и NO, приведено сравнение полученных значений γ с расчетными данными на основе известных моделей Бонами–Роберта (БР) [4, 5, 6] и Андерсона–Тсао–Курнутта (АТК) [2] и рядом экспериментальных данных. (В настоящей статье рассматривается только полуширина γ по уточненной модели АТК (УАТК), поэтому букву Ф в нашей модели УАТКФ мы опустили, так как формулировка Фроста касается сдвига δ спектральной линии).

Как известно, молекулы СО и NO обладают дипольным моментом μ . Поэтому для них полуширины колебательно-вращательных линий, записанные согласно [1] в виде

$$\gamma_{if} = \frac{N}{2c} v_2(i, f) b^2(i, f) \sum_g \rho_g [\eta(i, f) + S_2']$$

$$\eta = 1 - [b_{\text{рк}} b(i, f)]^2; S_2' = S_{2t}' + S_{2f}' + S_{2m}'; \quad (1)$$

$$S_2' = \sum_t \frac{2}{h_t - 2} \frac{\lambda_{2t}(b_{\text{сп}}(i, f), v_2(i, f), f_{\text{и}})}{b^{h_t}(i, f)} = \sum_t \frac{2S_2 t}{h_t - 2}$$

определяются набором взаимодействий (S_{2t}), состоящих при самоуширении из $S_{2\mu q}$ — диполь-квадрупольного, S_{2qq} — квадруполь-квадрупольного, S_{2dis} — дисперсионного, $S_{2\mu\mu}$ — диполь-дипольного и $S_{2q\mu}$ — квадруполь-дипольного, а в случае наличия постороннего уширяющего газа (N₂ или O₂) только из первых трех типов взаимодействий ($S_{2\mu q}$, S_{2qq} , S_{2dis}). Все обозначения в формуле (1) аналогичны значениям, принятым в [1]. Только в целях удобства обращения с формулами черта над параметрами в выражениях и индекс μ у прицельного расстояния b опущены). Исходные молекулярные параметры, используемые при расчете γ , приведены в табл. 1. Здесь μ и q соответственно дипольный и квадрупольный моменты, \mathcal{E} — энергия ионизации, B_0 — вращательная постоянная основного состояния молекулы, α — средняя поляризуемость и α_{\parallel} , α_{\perp} соответственно параллельная и перпендикулярная составляющие поляризуемости.

При попытке сравнить рассчитанные нами значения $\gamma_{\text{CO-N}_2}$ с результатами, полученными по модели БР, оказалось, что в работах [7–9] разных лет представлены результаты по $\gamma_{\text{CO-N}_2}$, не совпадающие между собой (см. табл. 2 с $m = J_i$ для P -ветви и J_i+1 для R -ветви). Причем значения $\gamma_{\text{CO-N}_2}$ получены на основе разных потенциалов взаимодействия, например, $V = V_{\text{ат-ат}} + V_{qq} + V_{LD}$ в [17] или

$V = V_{\text{ат-ат}} + V_{qq}$ [8, 9]. Кроме того, в отличие от наших исходных значений $q_{\text{CO-N}_2}$, приведенных в табл. 1, Роберт и Бонами [7] использовали другие параметры $q_{\text{CO}} = 2,23 \text{ D}\text{\AA}$ и $q_{\text{N}_2} = \text{D}\text{\AA}$.

Таблица 1

Молекулярные параметры, используемые при расчёте γ

Газ	μ, D	$q, D \text{\AA}$	$\Theta (10^{-12} \text{ эрг})$	$B_0 (\text{см}^{-1})$	$\alpha^* (\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\parallel} (\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\perp} (\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} (\text{\AA}^3)$
CO	0,112 [4]	4,0	22,59 [4]	1,923 [4]	1,95 [4]	2,63 [4]	1,625 [4]	0,975 [4]
NO	0,158 [5]	1,7	15,22 [5]	—	1,74 [5]	2,26 [5, 6]	1,42 [5, 6]	0,84 [5, 6]
N ₂	—	3,6	24,85 [5]	2,0 [4]	1,75 [5]	—	—	0,93 [5]
O ₂	—	3,0	20,03 [5]	1,438 [4]	1,6 [5]	—	—	1,14 [5]

* Значения α соответствуют основному колебательному состоянию.

Таблица 2

Значения полуширин CO при $T = 300 \text{ K}$ ($10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

m	Наш расчёт	Бонами—Роберт		Расчёт [9]	Эксперимент				
		[7]	[8]		[10]	[11]	[12]	[13]	[14]
CO—N ₂									
1	82,85	71,0	—	—	—	82,2	84 (3)	80 (3)	84 (1)
3	70,04	67,0	76,5	71,8	69,6	73,0	—	—	—
7	64,5	63,0	65,0	64,5	60,7	68,0	—	—	—
12	61,6	59,5	60,0	59,7	56,4	60,0	—	—	—
CO—O ₂									
1	75,5	—	76,0	—	—	—	67 (3)	71 (3)	—
CO—CO									
1	104	—	100	—	—	—	87 (3)	—	—

На рис. 1 сведены результаты расчетов $\gamma_{\text{CO-N}_2}(J_i)$ P -ветви: фундаментальной полосы CO согласно нашей модели УАТК (сплошная кривая), модели БР [7] (штриховая кривая) и модели АТК (штрихпунктирная кривая). Кругами, треугольниками и квадратами изображены экспериментальные значения, измеренные разными авторами [10, 11, 15, 16, 17]. При сравнении наших значений с данными расчета Бонами и Роберта видно, что они, практически совпадая в области средних J_i , значительно расходятся в областях $J_i < 5$ и $J_i \geq 15$. При этом наши значения γ хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Расхождение расчетных данных модели БР с экспериментом в области малых J_i , по-видимому, обусловлено отсутствием в этой модели учета двух типов взаимодействий $S_{2\mu q}$ и S_{2dis} . Для квантовых чисел $J_i \geq 15$ молекулы CO появляется условие $b_{\text{тк}} < b_{\text{мин}} < 1,5b_{\text{тк}}$ (табл. 3), согласно которому в физической модели БР вступают в силу такие механизмы, как искривление траектории движения сталкивающихся молекул и влияние на уширение близкодействующей части потенциала взаимодействия. Однако учет этих механизмов не обеспечивает авторам работ [7–9] согласия расчетных и экспериментальных данных в области больших J_i , даже несмотря на подгонку квадратурного момента молекулы азота. Наша кривая, рассчитанная согласно модели [1] в предположении сохранения прямолинейности траектории движения взаимодействующих молекул, лучше воспроизводит экспериментальную зависимость $\gamma_{\text{CO-N}_2}(J_i)$ для $J_i \geq 15$, чем кривая по модели БР.

Значения прицельных расстояний (Å) для разных газовых сред

Смесь	$b_{\text{гк}}$ [18]	Наши значения	
		$b_{\text{min}} (J_i=0)$	$b_{\text{min}} (J_i=80)$
CO—CO	3,73	6,3	5,1
CO—N ₂	3,73	6,2	5,0
CO—O ₂	3,66	5,82	4,75
NO—NO	3,69	5,09	4,58
NO—N ₂	3,71	5,07	4,45

Как отмечалось, зависимость $\gamma_{\text{CO-N}_2}(J_i)$, представленная на рис. 1 штрихпунктирной линией, получена по теории [2] с использованием той же самой исходной информации (типы взаимодействий, молекулярные параметры, число состояний уширяющей молекулы), что и при расчете по модели [1]. Видно, что рассчитанные данные по АТК модели, во-первых, значительно превышают экспериментальные значения γ , во-вторых, не воспроизводят хода экспериментальных данных в области $J_i > 12$. Хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетом по нашей модели наблюдается и в случае самоуширения спектральных линий CO (см. табл. 4).

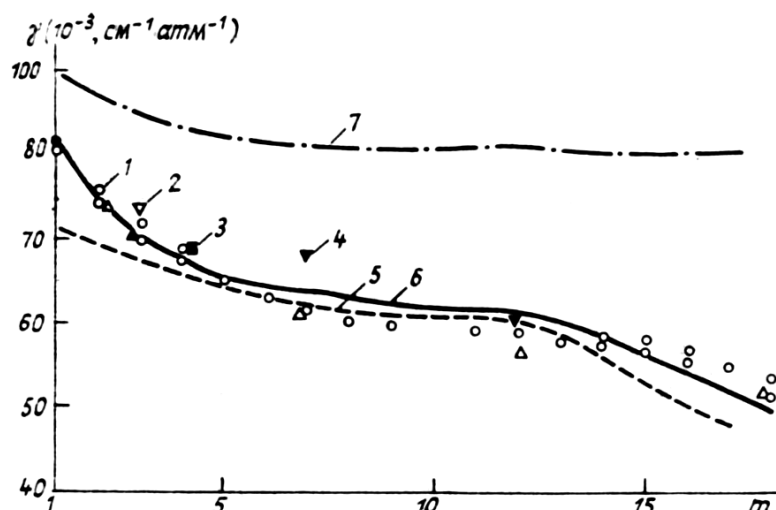


Рис. 1. $\gamma_{\text{CO-N}_2}$ фундаментальной полосы (P -ветвь): кривая 1—[15, 16]; 2—[10]; 3—[17]; 4—[11]; 5—[8]; 6—формула (1); 7—АТК с теми же данными, что и расчет по формуле (1)

Таблица 4

 $\gamma_{\text{CO-CO}}$, P -ветвь 0—1 полосы ($10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

J_i	20	25	26	27	29
(1)	51,2	44,7	44,1	43,5	42,6
[19]	—	48,2	45,9	46,3	46,7

Экспериментальные данные [15] получены со средней погрешностью $5 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{атм}^{-1}$ при $T = 293^\circ\text{K}$. При сравнении исходных молекулярных параметров (см. табл. 1) видно, что величина дипольного момента μ_{NO} в 1,4 раза выше, чем μ_{CO} . Однако экспериментальные значения $\gamma_{\text{NO-NO}}$ (например, $\gamma [P(J_i = 1,5)] = 0,074 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [20]) уступают значениям $\gamma_{\text{CO-CO}} [P(J_i = 1)] = 0,087 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [13]). Поскольку полуширины спектральных линий обеих молекул определяются одними и теми же межмолекулярными взаимодействиями с преобладающим qq взаимодействием, то величина квадрупольного момента q_{NO} должна быть по крайней мере в несколько раз меньше q_{CO} . Такая пропорция и наблюдается у нас в табл. 1: $q_{\text{NO}}/q_{\text{CO}} = 0,42$. Следует подчеркнуть, что в работах, в которых при расчете γ исполь-

зается теория Бонами—Роберта, значения квадрупольных моментов q_{NO} и q_{CO} , наоборот, практически совпадают: $q_{\text{NO}} = 1,8 \text{ D}\text{\AA}$ [21] и $q_{\text{CO}} = 2,23 \text{ D}\text{\AA}$ [7].

К сожалению, в разных публикациях наблюдается расхождение экспериментальных значений γ , измеренных для одних и тех же значений J_i (см. табл. 5).

Таблица 5

Экспериментальные значения $\gamma_{\text{NO-NO}_2}$ Р-ветви полосы 0—1 ($10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

J_i	3,5	5,5	6,5	7,5	10,5	Источник
	50,0	50,1	—	—	50,0	[22]
γ	—	61,2	55,8	54,4	—	[23]
	68,4	67,3	63,0	62,3	62,3	[21]

Естественно, это создает некоторые трудности как в определении q_{NO} , так и в получении в конечном итоге искомого γ . Нами за основу были взяты одни из наиболее поздних экспериментальных данных [20]. На рис. 2 представлены значения γ для Р-ветви 0—2 колебательной полосы NO, рассчитанные согласно нашей модели (формула (1)) в случаях самоуширения (сплошная кривая) и уширения N_2 (штрихо-зачерненные в случае самоуширения и белые при уширении N_2). Из рис. 2 видно, что в случае уширения N_2 происходит более слабый спад γ от J_i , чем при самоуширении. Это можно объяснить тем, что квадруполь-квадрупольное взаимодействие в случае $\text{NO}-\text{N}_2$ сильнее оказывает действие на уширение при больших J_i по сравнению с $\text{NO}-\text{NO}$, поскольку q_{N_2} примерно в 2,1 раза больше q_{NO} (см. табл. 1).

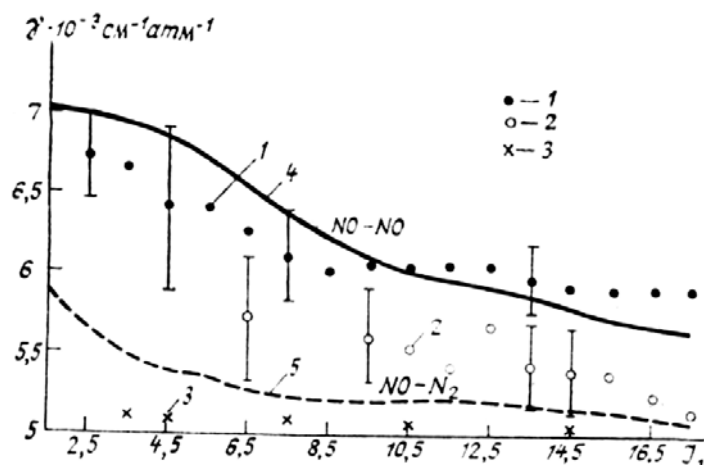


Рис. 2. Расчетная и экспериментальная зависимость $\gamma(J_i)$ для Р-ветви 0—2 колебательной полосы NO. Эксперимент: 1—NO—NO, 2—NO— N_2 [20], 5—NO— N_2 [22]; расчет формула (1): 4— $\gamma_{\text{NO-NO}}$, 5— $\gamma_{\text{NO-NO}_2}$

Неплохое совпадение наших расчетных и экспериментальных [16] данных наблюдается также для Q- и P-ветвей этой же колебательной полосы NO (см. табл. 6).

Таким образом, так же, как и в случае CO_2 [1], сопоставление наших результатов по уширению линий CO, NO с расчетными данными (γ), полученными по моделям БР и АТК, а также с экспериментальными данными позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, несмотря на то, что прицельные минимальные расстояния $b(J_i)$ для рассматриваемой группы молекул (CO, NO) попадают в область $b(J_i) < 1,5b_{\text{TK}}$ для больших J_i , уширение полностью определяется мультипольными межмолекулярными взаимодействиями. Во-вторых, полученные нами зависимости параметров $\gamma_{\text{CO,NO}}$ также как и ранее $\gamma_{\text{CO}_2}(J_i)$ [1], показывают, что наша физическая модель, согласно которой при упругих столкновениях частиц молекулы двигаются по прямолинейным траекториям со скоростями, зависящими от вращательных состояний поглощающей излучение молекулы, является вполне обоснованной.

Значения полуширин при уширении NO и N₂ для Q и P-ветвей 0–2 колебательной полосы
(10⁻³ см⁻¹ · атм⁻¹)

Переход	Самоуширение		Уширение N ₂	
	Наш расчёт	[20]	Наш расчёт	[20]
Q (1,5)	68,6	71,0	—	—
Q (2,5)	70,4	69,0	—	—
Q (3,5)	71,1	69,0	—	—
P (4,5)	71,3	69,0	58,0	59,2
P (5,5)	70,9	67,4	56,5	—
P (6,5)	68,4	67,9	55,4	58,1

1. Зуев В.В., Петрова А.И. // Оптика атмосферы. Т. 3. № 11. 1990. С. 1123–1138.
2. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
3. Frost. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 1976. V. 9. P. 1001.
4. Tejwani G.D.T. // JQSRT. 1972. V. 12. P. 123.
5. Tejwani G.D.T. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 12. P. 5110.
6. Радциг А.А., Смирнов В.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
7. Robert D., Bonamy J. // J. de Physique. 1979. V. 40. № 10. P. 923.
8. Bonamy J., Robert D. // JQSRT. 1976. V. 16. P. 185.
9. Bonamy J., Robert D. // JQSRT. 1984. V. 31. № 1. P. 23.
10. Lowry H.S., Fisher C.J. // JQSRT. 1982. V. 27. P. 585.
11. Bouanich J.H., Farrang R. // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 192.
12. Colmant J.M., Monnantenil N. // JQSRT. 1986. V. 35. № 2. P. 81.
13. Nakazawa T., Tanaka M. // JQSRT. 1982. V. 28. P. 409.
14. Varanasi P., Sarangi S. // JQSRT. 1975. V. 15. P. 473.
15. Bouanich J.P., Haeusler C. // JQSRT. 1976. V. 16. P. 185.
16. Draeger D.A., Williams D. // J. Opt. Soc. Am. 1968. V. 58. P. 1399.
17. Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J., Rosenmann L. // JQSRT. 1986. V. 35. № 5. P. 357.
18. Корн Т., Корн Г. Справочник по математике. М: Наука, 1973. 831 с.
19. Sun Jeffrey N.P., Griffiths Peter R. // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 9. P. 1691.
20. Pine A.S., Maki A.G. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 114. P. 132.
21. Houdean J.P., Boulet C., Bonamy J., Khayar A., Guelachvily G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 4. P. 1634.
22. Henry A., Severin F., Henry L. // J. Mol. Spectr. 1979. V. 75. P. 495.
23. Phillips W.J., Walker H.O. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 6. P. 3211.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
29 декабря 1990 г.

V.V. Zuev, A.I. Petrova. The Results of Comparison Between the Calculational and Experimental Data on CO and NO Spectral Lines Half-Widths Made Using IATC, BR and ATC Models.

The values of line half-widths of the CO and NO were obtained using the elastic collisions model, which assumes that the molecules move along straight trajectories with the velocities being dependent on the rotational quantum number J_i . It is shown that within the experimental accuracy our calculations of the half-width well agree with the experimental data for different spectral regions. Also it was suggested comparison of our results with the data which were obtained by Bonamy-Robert and Anderson–Tsao–Curnutte models.