

В.В. Зуев, А.И. Петрова

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВКЛАДОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СДВИГИ КОЛЕБАТЕЛЬНО- ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ СО И NO с ПОМОЩЬЮ УАТКФ МОДЕЛИ

На основании УАТКФ модели, позволяющей учесть зависимость скорости поступательного движения поглощающей излучение молекулы от вращательного квантового числа J , проведен расчет параметров сдвигов центров линий колебательной полосы 0–2 для следующих молекулярных сред СО–СО, СО–N₂, NO–NO, NC–N₂. Расчеты согласуются с экспериментальными данными.

По сравнению с задачей расчета полуширин (γ) колебательно-вращательных линий СО и NO, выполненной нами в [4], определение сдвигов центров линий (δ) для всего спектрального диапазона частот является значительно более сложной задачей. Так, для определения параметров δ необходимо учитывать как мнимые части сечения столкновений (\tilde{S}_l), так и S_{2t} [1–3]. Кроме того, согласно нашей модели УАТКФ [3], сдвиги центров линий сильно зависят от скорости поступательного движения поглощающей молекулы ($v_1(J_i)$), которая изменяется с увеличением вращательного числа J_i .

Выражение для сдвига линии с учетом $\tilde{S}_l = \tilde{\lambda}_l / b^h$, $S_{2t} = \lambda_{2t} / b^h$ и средней относительной скорости движения взаимодействующих молекул $v_2 = (i, f) = f(v_1(i, f), \bar{v}_2)$ для спектрального перехода $i \rightarrow f$ [3]

$$\delta_{i,f} = -\frac{N}{2c} v_2(i, f) b^2(i, f) \sum_g \rho_g \sum_i \frac{\tilde{\lambda}_l(b_{cp}(i, f), \tilde{f}_n)}{b^{h_l}(i, f)} \left[\frac{2}{(h_l - 2)} - \sum_t \frac{2}{(h_l - h_t - 2)} \frac{\lambda_{2t}(b_{cp}(i, f), f_n)}{b^{h_t}(i, f)} \right] \quad (1)$$

зависит от минимального прицельного расстояния $b(i, f)$, на которое могут сблизиться молекулы во время столкновения, двигаясь со скоростями $v_1(i, f)$ и \bar{v}_2 . Заметим, что параметры h_l и h_t , в зависимости от типа межмолекулярного взаимодействия (l, t), принимают разные, но определенные значения [3] (например, для вклада \tilde{S}_{dis} параметр $h_l = 5$, а для S_{2pp} $h_t = 4$ и т.д.).

На рис. 1 и 2 сплошными кривыми представлены графические зависимости $\delta(J_i)$ для R - и P -ветвей спектральной полосы СО 0–2, рассчитанные памп по (1) для случаев комбинаций сталкивающихся молекул соответственно СО–СО и СО–N₂. Здесь же кружками приведены значения экспериментально измеренных сдвигов δ [7], а вертикальными отрезками показаны интервалы экспериментальных погрешностей, которые, как видно, весьма велики. Это, к сожалению, затрудняет количественное сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных значений δ . В целом, как видно из рис. 1 и 2, рассчитанные на основе модели УАТКФ значения δ практически не выходят за пределы экспериментальных погрешностей.

Расчеты $\delta(J_i)$ для 0–2 полосы СО по формуле (1) проводились с использованием тех же самых молекулярных параметров, что и при расчете полуширин $\gamma(J_i)$, представленных в [4]. Используя величину измерения поляризуемости при переходе поглощающей молекулы из колебательного состояния V_i в состоянии V_f $\Delta\alpha = \alpha_f - \alpha_l = 0,085$, мы провели расчет $\delta(J_i)$ по традиционной АТКФ модели [5, 6] с такими же исходными молекулярными данными и типами взаимодействий. Эти результаты для P -ветви изображены на рис. 1, 2 штриховыми линиями. Видно, что значения $\delta_{\text{АТКФ}}$ почти в 3 раза превышают рассчитанные значения по УАТКФ модели и экспериментальные данные. Чтобы подогнать значения $\delta_{\text{АТКФ}}$ к эксперименту, необходимо значительно снизить величину $\Delta\alpha$. Так, например, изображенные штрихпунктирными кривыми на рис. 1 и 2 подогнанные значения $\alpha_{\text{АТКФ}}$, попадающие в интервал экспериментальных значений, получены при величине $\Delta\alpha = 0,015$, что в 5 раз меньше исходных данных. Такое несоответствие обусловлено тем, что в традиционном АТКФ подходе игнорируется тот факт, что при столкновениях частиц скорость движения поглощающей излучение молекулы зависит от квантовых состояний i, f .

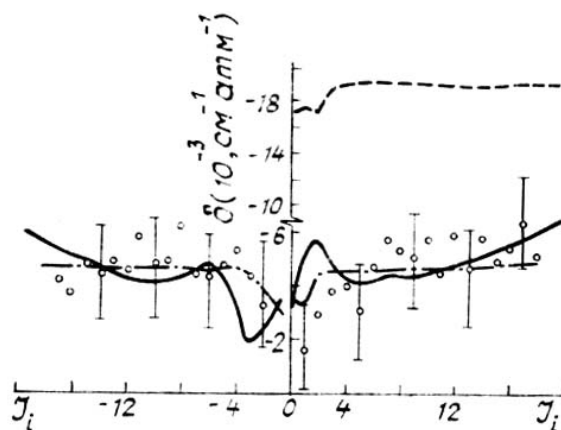


Рис. 1. Сдвиги линии CO–N₂ в 0–2 полосе, $T = 300$ К. Обозначения: кружочки – эксперимент [7], сплошные линии – формула (1) с $\Delta\alpha = 0,085$, штрихпунктирные – АТКФ с $\Delta\alpha = 0,015$, штриховые – АТКФ с $\Delta\alpha = 0,085$

Следует подчеркнуть, что, как правило, в представленных в литературе данных расчета δ с помощью традиционного АТКФ подхода не учитываются вклады от действительной части сечения столкновений S_{2t} ($S_{2\mu\mu}$, $S_{2\mu q}$, $S_{2q\mu}$, S_{2qq} , S_{2dis} , индексы μ касаются дипольного, q – квадрупольного, а dis – дисперсионного взаимодействия), а только вклады \tilde{S}_{1dis} , $\tilde{S}_{2\mu\mu}$, $\tilde{S}_{2\mu q}$, $\tilde{S}_{2q\mu}$, \tilde{S}_{2qq} , составляющие мнимую часть сечения S_l . Рассмотрим, как влияет учет или отсутствие вкладов третьего и четвертого порядков по взаимодействию ($S_{2t} \neq 0$) или ($S_{2t} = 0$) при расчете значений δ по УАТКФ модели (формула (1)) для R -ветви в первой оберточной полосе CO. Данные расчетов приведены в табл. 1. Видно, что игнорирование вкладами S_{2t} в этом случае приводит к завышению результатов расчета в ряде случаев вплоть до 30%.

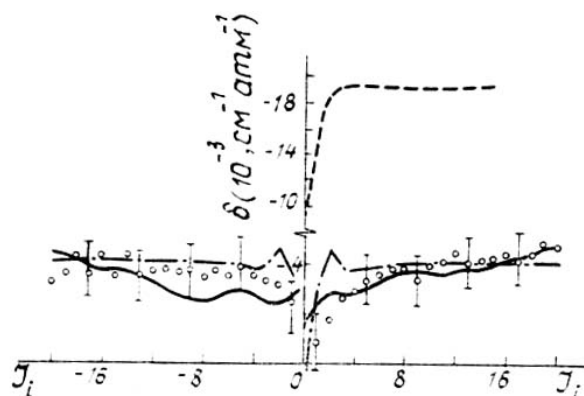


Рис. 2. Сдвиги линий CO–CO в 0–2 полосе, $T = 300$ К. Обозначения совпадают с обозначениями рис. 1

Обратимся вновь к рис. 2. В области малых $J_i < 6$ отчетливо видно экспериментальное поведение $\delta(J_i)$, которое для R - и P -ветвей характеризуется как бы зеркально-перевернутым изображением. Для ответа на вопрос, какое же взаимодействие ответственно за экстремальное поведение $\delta(J_i)$ в этой области, проведем перебор по типам межмолекулярных взаимодействий S_{2t} и \tilde{S}_l . Поскольку в литературе при оценке величины δ часто ограничиваются только влиянием S_{1dis} (S_{1ind}) [7, 8], то в первую очередь и рассмотрим этот случай. Оказывается, что если оценку сдвига ограничивать только этим вкладом, то получается монотонная зависимость $\delta(J_i)$ (штриховая кривая рис. 3) как для R -, так и для P -ветви.

Если оценивать влияние мнимой части \tilde{S}_{2qq} на величину δ в нашей модели, то оказывается, что при $\tilde{S}_{2qq} = 0$ также наблюдается монотонность в поведении $\delta(J_i)$ (штрихпунктирная кривая, рис. 3) без каких-либо выраженных экстремумов. Таким образом, наличие экстремумов в области малых J_i однозначно определяется \tilde{S}_{2qq} (сплошная кривая, рис. 3). Подчеркнем, что окончательные результаты расчета δ , изображенные на рис. 3 сплошной кривой, учитывают вклады взаимодействий по четвертый порядок включительно. Напомним, что согласно табл. 1 отсутствие S_{2t} приводит к значительному завышению значений $\delta(J_i)$.

Значения сдвигов CO—CO и CO—N₂ по УАТКФ модели [4]
при $T = 300$ К (10^{-3} , $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) в полосе 0—2 (Р-ветвь)

J_i	$\delta_{\text{CO-CO}}$		$\delta_{\text{CO-N}_2}$	
	$S_{2i} \neq 0$	$S_{2i} = 0$	$S_{2i} \neq 0$	$S_{2i} = 0$
0	-1,5	-1,76	-3,17	-3,44
1	-2,5	-3,4	-5,01	-6,2
2	-3,04	-4,0	-5,7	-7,0
3	-2,6	-3,4	-4,7	-5,6
4	-2,7	-3,5	-4,1	-4,8
5	-3,1	-3,93	-4,1	-4,8
6	-3,41	-4,23	-4,17	-4,91
7	-3,6	-4,38	-4,27	-5,0
8	-3,63	-4,36	-4,35	-5,13
9	-3,6	-4,25	-4,41	-5,20
10	-3,55	-4,16	-4,53	-5,37
11	-3,53	-4,09	-4,67	-5,52
12	-3,59	-4,13	-4,8	-5,67
13	-3,73	-4,26	-4,93	-5,78
14	-3,88	-4,4	-5,10	-5,92
15	-4,05	-4,55	-5,30	-6,10
16	-4,18	-4,65	-5,5	-6,30
17	-4,31	-4,74	-5,7	-6,30
18	-4,47	-4,83	-5,9	-6,5
19	-4,67	-5,00	-6,20	-6,70
20	-4,85	-5,12	-6,47	-6,92

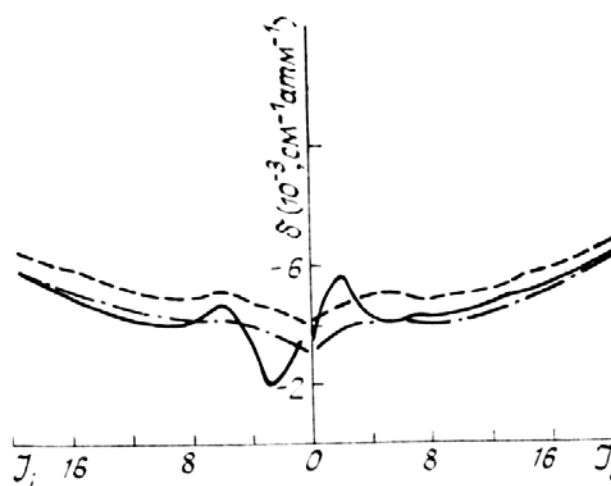


Рис. 3 Анализ аномального поведения сдвигов линии для первых молекулярной среды CO—N₂ (0—2 полоса, $T = 300$ К). Обозначения: сплошные линии — формула (1), штрихпунктирные — формула (1) с $S_{qq} = 0$, штриховые — формула (1) только $S_{idis} \neq 0$

Дальнейшее уточнение значений сдвигов δ_{CO} может основываться: 1) на использовании в нашей УАТКФ модели прямого интегрирования по прицельному расстоянию в отличие от традиционной схемы АТКФ подхода, 2) на замене средней по состояниям i, f относительной скорости $v(i, f)$ на скорости $v(i)$ и $v(f)$ [3], 3) на уменьшении погрешностей определения $v(i)$ и $v(f)$. Однако на данном

этапе такое уточнение пока бессмысленно, поскольку отсутствуют экспериментальные значения δ с необходимой точностью.

Так же, как и в случае CO, при вычислении параметров сдвигов центров колебательно-вращательных линий NO в колебательной полосе $V_i = 0 \rightarrow V_f = 2$ использовалась колебательная зависимость для поляризуемости (α)

$$\Delta\alpha = \alpha_{V_f} - \alpha_{V_i} = \Delta V \cdot K_{CO(N_2O)} \quad (2)$$

с $\Delta V = V_f - V_i$. В табл. 2 приведены данные расчета δ_{NO-N_2} и δ_{NO-NO} для R-ветви 0–2 полосы NO и экспериментальные данные из работы [9]. Видно, что результаты расчета при $S_{2t} \neq 0$ согласуются с экспериментом.

В случае пренебрежения вкладом S_{2t} значения δ завышаются до 40%. Наконец, отметим, что в отличие от поведения δ_{O-N_2} в области малых J_i , в зависимости $\delta_{NO-N_2}(J_i)$ экспериментального поведения не наблюдается.

Таблица 2

δ_{NO-N_2} и δ_{NO-NO} по модели (1) при $T = 300$ К (10^{-3} , см $^{-1}$ · атм $^{-1}$) R-ветвь, 0–2 полоса

J_i	δ_{NO-N_2}			δ_{NO-NO}		
	Наш расчет		Эксперимент [9]	Наш расчет		Эксперимент [9]
	$S_{2t} \neq 0$	$S_{2t} = 0$		$S_{2t} \neq 0$	$S_{2t} = 0$	
0,5	–2,92	–3,36		–2,71	–2,9	
1,5	–3,47	–4,47		–3,33	–4,69	
2,5	–3,74	–5,0		–3,33	–4,73	
3,5	–4,16	–5,81		–3,31	–4,75	
4,5	–4,49	–6,40		–3,27	–4,76	
5,5	–4,63	–6,80	для $J_i > 8,5$	–3,29	–4,86	для $J_i > 8,5$
6,5	–4,64	–6,95		–3,47	–5,15	
7,5	–4,65	–6,83	$\delta_{cp} \approx -4,5$	–3,70	–5,61	$\delta_{cp} \approx -3,8$
8,5	–4,63	–6,78		–3,89	–6,06	
9,5	–4,59	–6,71		–4,07	–6,48	
10,5	–4,58	–6,71		–4,22	–6,73	

Итак, теоретический анализ влияния разных типов межмолекулярных взаимодействий и скоростей поступательного движения поглощающей излучение молекулы ($v_1(J_i)$) на параметры сдвигов спектральных линий ($V_i J_i \rightarrow V_f J_f$) для разных молекулярных систем показал следующее.

1) Игнорирование вкладов S_{2t} сечения столкновений приводит к значительному завышению значений δ (на 30–40%).

2) С увеличением вращательного числа J_i , эффект незначительного изменения кинетической энергии поглощающей молекулы приводит к увеличению смещения центра линии.

3) Ярко выраженный экстремум в области малых J_i , наблюдаемый в случае CO–N $_2$, обусловлен сильным влиянием вклада \tilde{S}_{2qq} .

1. Sharma R. D., Coledonia W. R. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 434.
2. Boulet C., Robert D., Galatry L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302.
3. Зуев В. В., Петрова А. И. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 11. С. 1123–1128.
4. Зуев В. В., Петрова А. И. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 5. С. 536–541.
5. Tsao C. J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
6. Frost // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 1976. V. 9. № 6. P. 1001.
7. Bouanich J. P. // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 919.
8. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Синица Л. Н., Стройнова В. Н. // Оптика атмосферы. 1988. № 5. С. 31.
9. Pine A. S., Maki A. G. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 114. P. 132.

V. V. Zuev, A. I. Petrova. **Analysis of the Contributions from Different Orders Interactions into the Shifts of Vibrational-Rotational Lines of CO and NO Based on the Use of IATCF Model.**

Based on the use of the IATCF model which enables one to account for the dependence of the absorbing molecular translational velocity on the rotational quantum number J we have calculated the shifts of the absorption line centers in the vibrational band 0–2 of the molecular media CO–CO, CO–N₂, NO–NO and NO–N₂. A comparison made between the calculated and experimental values showed good agreement.