

А.Д. Быков, Н.Н. Лаврентьева, Л.Н. Сеница

**ВЛИЯНИЕ ИСКРИВЛЕНИЯ ТРАЕКТОРИИ СТОЛКНОВЕНИЕМ
НА СДВИГИ ЛИНИЙ МОЛЕКУЛ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Исследуется влияние искривления траектории в расчетах сдвигов колебательно-вращательных линий молекул. Используются точные решения классических динамических уравнений для вычисления слагаемого первого порядка функции прерывания. Получена универсальная функция двух приведенных аргументов, не зависящая от параметров потенциала и начальных условий столкновения, позволяющая учесть реальные траектории. Проведены оценки ошибок, связанных с применением модели прямолинейных траекторий, для водяного пара и метана, уширенных различными газами.

В последние годы появилось много работ, содержащих результаты измерений и расчетов сдвигов колебательно-вращательных линий поглощения атмосферных газов давлением азота, кислорода и воздуха (см., например, [1–8]). Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными значениями показало их вполне удовлетворительное согласие. Вместе с тем очевидна необходимость уточнения расчетных методик — прежде всего для постановки обратной задачи по определению молекулярных характеристик из коэффициентов сдвига.

В [1, 4, 7] исследовалось влияние внутримолекулярных взаимодействий на сдвиг и показана необходимость учета колебательной зависимости констант изотропной части поляризационного потенциала, которая, например, почти полностью определяет «красный» сдвиг линий водяного пара в ближней ИК- и видимой области спектра. В настоящей статье исследуется влияние искривления траекторий сталкивающихся молекул на вклады этой части межмолекулярного взаимодействия в сдвиг центра колебательно-вращательной линии.

В проводившихся ранее расчетах сдвигов использовалось приближение прямолинейных траекторий, которое становится неприменимым при низких температурах и для слабо уширяющихся линий. «Сильные столкновения» (по классификации, предложенной в [9]) соответствуют $b_0 > r_c$, где b_0 — параметр прерывания в теории Андерсона и r_c — расстояние наибольшего сближения молекул. Для «сильных столкновений» коэффициенты уширения относительно большие и процесс поглощения «прерывается раньше», чем траектория относительного движения отклонится от прямолинейной. Если же линия формируется за счет «слабых столкновений», когда $b_0 < r_c$, то линия, во-первых, будет слабо уширенной с относительно большим коэффициентом сдвига, а во-вторых, искривление траектории может оказаться весьма существенным фактором расчета.

При низких температурах доля «медленных» молекул велика, поэтому искривление траектории влияет сильнее и «слабые столкновения» вносят больший вклад в формирование сдвига центра.

Ранее эффект искривления траектории учитывался при расчетах полуширин линий в методе Андерсона—Тсао—Карната—Фроста (ATCF) [10,11] и других вариантах полуклассического метода, например, в методе Роберта—Бонами [9]. В указанных работах применялись модели «эффективных прямолинейных траекторий».

В настоящей статье используются точные решения классических динамических уравнений, описывающих относительное движение сталкивающихся молекул, для вычисления члена первого порядка функции прерывания $S_1(b)$.

1. Вклады различных взаимодействий в формирование сдвига линий видимой области

В ударной теории полуширина и сдвиг линии определяются членами первого и второго порядка функции прерывания [10]. Относительная величина их вкладов в сдвиг различна для разных спектральных диапазонов: для линий чисто вращательных переходов вклады $S_1(b)$ — нулевые, и коэффициенты уширения и сдвига определяются вкладами $S_2(b)$, для линий ближнего ИК- и видимого диапазона сдвиг линий определяется, в основном, вкладом члена первого порядка [7].

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета вкладов различных взаимодействий в сдвиг давлением азота линий полосы $3\nu_1 + \nu_3$ H_2O . Ранее аналогичные расчеты проводились в [4].

Расчеты проведены по методу ATCF, необходимые для расчета сдвигов линий дополнения к методу представлены в [1, 4, 7]. При расчете учитывались диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное, диполь-гексадекапольное взаимодействия, а также вклад изотропной части потенциала. При вычислении $S_1(b)$ учтен поляризационный потенциал и зависимость его констант от колебательного состояния молекулы воды.

Вклад в сдвиг давлением N_2 линий полосы $3\nu_1 + \nu_3$ H_2O слагаемых межмолекулярного потенциала ($см^{-1} \cdot атм^{-1}$)

f	i	$S_{dq} 10^3$	$S_{qq} 10^3$	$S_{d\phi} 10^3$	$S_1 10^3$	$\delta_{if} 10^3$	Эксперимент [3]
422	523	1,15	-0,008	0,005	-11,0	-9,9	-9,4
515	616	-2,00	-0,022	-0,036	-14,8	-16,9	-19,4
505	606	-2,43	-0,030	-0,031	-14,5	-16,9	-15,7
413	514	-3,55	-0,014	0,0007	-10,6	-14,1	-15,5
762	761	2,05	0,003	0,006	-25,9	-23,8	-26,1
330	431	3,34	0,013	-0,006	-13,7	-10,4	-10,3
331	432	3,45	-0,023	-0,003	-14,5	-11,1	-12,0
660	661	1,95	0,006	0,021	-28,1	-26,1	-26,3
321	422	0,64	0,003	-0,002	-10,8	-10,2	-10,6
414	515	-2,46	-0,021	-0,014	-12,5	-14,9	-
404	505	-2,90	-0,038	-0,009	-11,8	-14,7	-
312	413	-0,40	-0,028	0,005	-10,3	-10,7	-13,1
505	524	-2,56	-0,031	-0,027	-13,3	-15,9	-21,1
322	423	-0,42	0,015	-0,005	-11,7	-12,1	-10,5
303	404	-3,37	-0,048	0	-10,3	-13,7	-13,2

Примечание. $S_{d\phi}$ — вклад диполь-гексадекапольного взаимодействия.

В первых графах табл. 1 приведены квантовые числа, затем вклады в сдвиг диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного и диполь-гексадекапольного взаимодействий соответственно, вклад $S_1(b)$, полный коэффициент сдвига линии и его экспериментальные значения из [3].

Для полосы $3\nu_1 + \nu_3$ вклад от $S_1(b)$ значительно превосходит вклады электростатической части потенциала (для некоторых линий в 10 раз). Это объясняется сильным изменением поляризуемости молекулы при ее колебательном возбуждении [1]. Отсюда следует, что сдвиг линии в видимой области может быть описан в рамках некоторого приближения, аналогичного адиабатическому, при учете только члена первого порядка функции прерывания, связанного с колебательным фазовым сдвигом. Поэтому представляется полезным исследовать роль искривления траектории относительного движения при столкновении при расчете члена первого порядка функции прерывания. Заметим, что в методе АТСФ действительная часть $S_2(b)$ определяет параметр прерывания b_0 и, таким образом, также влияет на результат. Однако, как показали расчеты, для случая уширения линий воды воздухом значения параметра b_0 мало зависят от учета или неучета искривления траектории, поскольку определяются «сильным» диполь-квадрупольным взаимодействием. Как следствие, искривление траектории может быть учтено только в одном слагаемом функции прерывания.

2. Вычисление $S_1(b)$ для реальных траекторий

В дальнейшем предполагаем, что условия применимости ударного приближения выполнены, так что используется представление о парных некоррелирующих между собой столкновениях. Относительное движение сталкивающихся молекул описывается классическими траекториями, кинетическая энергия полагается достаточно большой, так что обменом энергией между поступательными и внутренними степенями свободы можно пренебречь. При этом естественно предположить, что энергия и момент относительного движения сохраняются в процессе столкновения.

В рамках полуклассической теории уширения линий, независимо от предположений о траектории и силах взаимодействия молекул, член первого порядка функции прерывания может быть представлен в виде

$$S_{ij}^{(1)}(b, v) = \sum_n (C_{ij}^{(n)} - C_{ff}^{(n)}) \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{r(t, b, v)^n}, \quad (1)$$

где b — прицельное расстояние; v — начальная относительная скорость; $r(t, b, v)$ — расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул; i, f — квантовые числа начального и конечного состояний перехода; j — квантовые числа уширяющей частицы; $C_{ij}^{(n)}, C_{ff}^{(n)}$ — некоторые комбинации молекулярных постоянных уширяющей и поглощающей молекул, зависящие от колебательных квантовых чисел, и $n = 6, 7, 8, \dots$ [12]. Отметим, что $n = 6$ соответствует дисперсионным и индукционным силам взаимодействия типа диполь-наведенный диполь, а $n = 8, 10, \dots$ — взаимодействиям более высокого порядка, типа диполь-наведенный квадруполь и т.д.

В дальнейшем необходимо определить зависимость расстояния от времени и вычислить интеграл (1).

Межмолекулярный потенциал содержит изотропную и анизотропную части, но поскольку полуширина и сдвиг линии формируются многими столкновениями, то при определении $r(t, b, v)$ воспользуемся некоторым эффективным изотропным потенциалом. Решение уравнений движения для изотропного потенциала хорошо известно (см., например, [13]):

$$t = \int_{r_c}^r \frac{dr'}{\sqrt{2[E - U(r')]/\mu - M^2/\mu r'^2}} + c_1; \quad (2)$$

$$\varphi = \int_{r_c}^r dr' \frac{M/\mu r'^2}{\sqrt{2[E - U(r')]/\mu - M^2/\mu r'^2}} + c_2, \quad (2a)$$

где $E = \mu v^2/2$, $M = \mu b v$, $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ — энергия, момент и приведенная масса; $U(r)$ — потенциал межмолекулярного взаимодействия. Поскольку для изотропного потенциала траектория плоская, то она задана двумя функциями: (2) определяет r как неявную функцию t , а (2 а) — связь между r и полярным углом φ . Для вычисления интеграла в (1) выбирается координатная система и начальные условия: плоскость столкновения — плоскость xy , при $t = -\infty$ координата $y = \infty$ и $\varphi = 0$, момент $t = 0$ соответствует сближению на наименьшее расстояние r_c . При этом

$$c_1 = 0, \quad c_2 = - \int_{r_c}^{\infty} dr' \frac{M/\mu r'^2}{\sqrt{2[E - U(r')]/\mu - M^2/\mu r'^2}}.$$

Обозначим

$$\Phi_n = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{r(t, b, v)^n} \quad (3)$$

и, используя (2), (2 а), перейдем к интегрированию по r . Получим

$$\Phi_n = \frac{2}{\hbar} \int_{r_c}^{\infty} \frac{dr'}{r'^n \sqrt{2[E - U(r')]/\mu - M^2/\mu r'^2}}. \quad (4)$$

Параметр r , определяется из уравнения [13]:

$$2[E - U(r_c)]/\mu - M^2/\mu r_c^2 = 0$$

или

$$(b/r_c)^2 = 1 - V(r_c), \quad (5)$$

где $V(r) = 2U(r)/\mu v^2$.

Проведя в (4) замену переменных

$$y = (r/r_c)^2, \quad (6)$$

и используя для преобразования интеграла соотношение (5), получим

$$\Phi_n = A_n(\infty)/\hbar v r_c^{n-1};$$

$$A_n(x) = \int_1^x \frac{dy}{y^{n/2} \sqrt{y-1 + V(r_c) - yV(\sqrt{y}r_c)}}. \quad (7)$$

При замене переменных (6) пределы интегрирования не зависят от r_c , а подынтегральное выражение не содержит в явном виде прицельное расстояние.

Вообще говоря, решение динамических уравнений (2), (2 а) содержит не только инфинитные, но и финитные траектории, соответствующие связанным или метастабильным состояниям сталкивающихся молекул. На рис. 1 представлен «эффективный потенциал» и отмечены классически допустимые области движения для трех типов столкновения. Отметим, что уравнение (5), определяющее поворотные точки, может иметь одно, два или три решения в зависимости от соотношения параметров b и v .

Связанные и метастабильные состояния соответствуют изменению r в ограниченной области (от r_{c1} до r_{c2}). Как известно, сильные столкновения, тем более столкновения, приводящие к образованию связанной пары молекул, «прерывают» поглощение и не дают вклада в сдвиг. Поэтому необходимо исключить такие траектории при вычислении, для чего достаточно использовать в (5), (6) и (7) наибольшее значение r_c . Таким образом, в (7) подразумевается интегрирование от наибольшего r_c , определяемого уравнением (5), до $r = \infty$, что соответствует изменению y от 1 до ∞ , причем подкоренное выражение в (7), определяющее классически доступную область, должно быть неотрицательным для всех y . Такой выбор области интегрирования заранее обеспечивает учет вкладов только инфинитных траекторий. Напомним, что в поворотной точке подкоренное выражение (в формуле (7)) обращается в ноль, но как легко видеть, интеграл сходится на верхнем и на нижнем пределах.

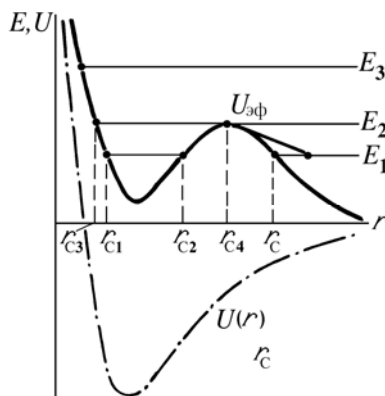


Рис. 1. Межмолекулярный потенциал $U(r)$, эффективный потенциал $U_{эф}(r) = U(r) + M^2/2\mu v^2$, поворотные точки r_{c1} , r_{c2} , r_{c3} для трех типов столкновений. Энергии E_1 соответствуют инфинитная траектория ($r_{c1} < r < \infty$) и финитная траектория ($r_{c1} < r < r_{c2}$). Энергии E_2 соответствуют инфинитная траектория ($r_{c4} < r < \infty$) и область метастабильного состояния ($r_{c3} < r < r_{c4}$). Энергии E_3 соответствует только инфинитная траектория

Выражение (7) полностью учитывает эффект искривления траектории и легко вычисляется для любого модельного или заданного численно потенциала, правая часть (7) содержит приведенный потенциал взаимодействия V и может быть представлена как универсальная функция параметров межмолекулярного взаимодействия.

При получении (7) использовалось точное решение динамических уравнений, что отличает его от результатов, полученных в рамках модельных подходов [14–17]. Вследствие этого (7) может быть использовано для определения границ применимости приближенных способов учета искривления траектории, а также для получения новых приближенных или оценочных значений интеграла Φ_n .

3. Вычисление Φ_n и модели траекторий

В [14–17] предложены различные модели, позволяющие уточнить расчеты коэффициентов уширения для случая «слабых столкновений», при этом сначала обосновывалась некоторая модель траектории, которую затем применяли для уточнения интеграла (1). Можно показать, что все модели получаются как результат очевидных приближений при вычислении интеграла (7). Для этого необходимо разложить в ряд Тейлора подкоренное выражение (функцию $yV(r_c\sqrt{y})$) в точке $y = 1$ и ограничиться несколькими первыми слагаемыми.

Использование разложения оправдывается наличием множителя $y^{-n/2}$ в подынтегральном выражении, который «обрезает» межмолекулярный потенциал на удаленных от $y = 1$ участках траектории, так что основной вклад дает некоторая окрестность поворотной точки, а детали поведения меж-

молекулярного потенциала при больших значениях y несущественны. При этом, естественно, применяется обычное предположение о формировании сдвига центра линии за счет далеких пролетов уширяющей частицы: столкновения с прицельным расстоянием, меньшим b_0 , не дают вклада в сдвиг [10, 11].

А) Приняв в (5) и (7) $U(r) = 0$, получаем в приближении прямолинейных траекторий:

$$\Phi_n = \frac{1}{\hbar v b^{n-1}} \int_1^{\infty} \frac{dy}{\sqrt{y^n(y-1)}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\hbar v b^{n-1}} \frac{\Gamma((n+1)/2)}{\Gamma(n/2+1)} = a_n / \hbar v b^{n-1}, \quad (8)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Это приближение использовалось в проведенных ранее расчетах сдвигов колебательно-вращательных линий H_2O [1, 4, 5, 7, 18]. Оно дает хорошие результаты при «сильных столкновениях», когда дальнедействующая анизотропная часть межмолекулярного потенциала «прерывает поглощение» при $b_0 \gg r_c$. В ближней ИК- и видимой областях спектра наблюдаются наиболее сильные вращательные переходы с малыми значениями J , равными 1–5. Однако в полосе 6,3 мкм H_2O измерялись коэффициенты уширения и сдвига линий с J , равными 15, 19 [20]. Эти линии формируются «слабыми столкновениями», поэтому возникает необходимость анализа применимости приближения прямолинейных траекторий.

Б) В следующем приближении положим $U(r_c \sqrt{y}) \cong U(r_c)$ в (7) и учтем аналогичный член в (5). Тогда

$$\Phi_n = a_n / \hbar v_c r_c^{n-1}, \quad v_c = v \sqrt{1 - V(r_c)} = b v / r_c. \quad (9)$$

После тех же самых преобразований в (2) и (2 а) видно, что реальная траектория заменяется некоторой эффективной прямолинейной, с прицельным расстоянием r_c и постоянной скоростью v_c , что соответствует известной модели Германа—Типпинга [14]. В [15] отмечено, что модель содержит нефизический момент, связанный с тем, что для малых прицельных расстояний скорость относительного движения оказывается малой и при $b = 0$ эффективная скорость v_c обращается в ноль. Приближение использовалось для расчета коэффициентов уширения линий дипольных молекул давлением инертных газов [14].

В) Для получения следующего приближения (соответствующего модели Роберта—Бонами [16]) учтем первый член разложения в ряд Тейлора около $y = 1$. В этом случае имеем

$$A_n(\infty) = \{1 - V(r_c) - r_c V'(r_c)/2\}^{-1/2} a_n. \quad (10)$$

или

$$\Phi_n = a_n / \hbar v'_c r_c^{n-1}, \quad v'_c = v \{1 - V(r_c) - r_c V'(r_c)/2\}^{1/2}. \quad (11)$$

Используя это же приближение в (2), (2 а), можно видеть, что в модели Роберта—Бонами истинная траектория заменяется прямолинейной с прицельным расстоянием, равным r_c , и постоянной скоростью v'_c .

Модель Роберта—Бонами дает реальное значение средней эффективной скорости для столкновений с малыми прицельными параметрами. Из (11) видно, что v'_c не равно 0 для $b = 0$, а имеет конечное значение. Модель использовалась при расчетах полуширин линий углекислого газа, воды, озона.

Уточненные выражения для $A_n(\infty)$ (в частности, для модели параболических траекторий) получаются при учете последующих членов разложения в ряд Тейлора.

4. Вычисление $A_6(\infty)$ для потенциала Ленарда—Джонса

Проведенные в [9] расчеты коэффициентов уширения линий водяного пара давлением азота, кислорода и воздуха показали, что для случая, когда контур линии формируется «слабыми столкновениями», необходимо учитывать как близкодействующую часть потенциала, так и искривление траектории. При этом было обнаружено, что модель «эффективной прямолинейной траектории» Роберта—Бонами дает вполне приемлемые результаты. Для расчета коэффициентов сдвига линий необходимо определить не только величину поправок, связанных с искривлением траектории, но и приемлемость моделей. Наиболее простой способ для оценок такого рода — прямое вычисление интеграла (7).

Для определения $A_n(\infty)$ используем потенциал Ленарда—Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (12)$$

где σ и ε – параметры потенциала (σ – примерно соответствует радиусу отталкивательных сил, ε определяет глубину потенциальной ямы). Для потенциала (12) $A_n(\infty)$ принимает вид:

$$A_n^{IJ}(\infty) = \int_1^{\infty} \frac{dy}{y^{n/2} \sqrt{y-1 + \lambda[\beta^{12}(1-y^{-5}) - \beta^6(1-y^{-2})]}}, \quad (13)$$

где $\lambda = 8\varepsilon / \mu v^2$ и $\beta = \sigma / r_c$ – безразмерные параметры взаимодействия.

Функция (13) может рассматриваться как некоторая универсальная функция, не зависящая от параметров межмолекулярного потенциала, начальных условий столкновения и содержащая приведенные величины λ и β . Наличие заранее рассчитанных значений этой функции позволяет избавиться от вычисления (13) на каждом шаге интегрирования по прицельному расстоянию и относительной скорости при вычислении сдвига линии для конкретной пары молекул.

Классически доступная область зависит от λ и β и дает область определения $A_6(\infty)$ как функции λ , β . Она определяется неравенствами:

$$y - 1 + \lambda[\beta^{12}(1-y^{-5}) - \beta^6(1-y^{-2})] \geq 0, \quad 1 \leq y \leq \infty. \quad (14)$$

Для определенной начальной скорости (т. е. определенном λ) параметр β должен удовлетворять (14) при любых $y(1 \leq y < \infty)$, что согласно сделанным предположениям соответствует движению от бесконечности до поворотной точки (траектория движения симметрична относительно вектора r_c). Выполнение неравенства обеспечивает существование реальной инфинитной траектории, соответствующей заданным прицельному расстоянию b , скорости v и параметрам λ , β . Отсутствие β , удовлетворяющих неравенствам (14), показывает, что данные λ и β не согласуются с начальным условием, по которому траектория характеризуется четырьмя параметрами b , v , ε , σ , и произвольные λ и β в (13) могут этим параметрам не соответствовать. Следовательно, неравенство (14), определяя классически доступную область для инфинитных траекторий, всего лишь накладывает некоторые ограничения на λ , β .

В качестве примера приведем область определения функции Φ_6 : при $\lambda < 2,6767$ функция существует для любого β , при иных значениях λ на β для всех $y > 1$ накладываются два условия:

$$\beta^6 > \frac{y^2}{2(y^4 + y^3 + y^2 + y + 1)} \left[y(y+1) + \sqrt{\frac{\lambda y^2 (y+1)^2 - 4y(y^4 + y^3 + y^2 + y + 1)}{\lambda}} \right]; \quad (15)$$

$$\beta^6 < \frac{y^2}{2(y^4 + y^3 + y^2 + y + 1)} \left[y(y+1) - \sqrt{\frac{\lambda y^2 (y+1)^2 - 4y(y^4 + y^3 + y^2 + y + 1)}{\lambda}} \right].$$

Хорошо видно, что эти условия должны выполняться для минимального и максимального значений правых частей неравенства и при малых λ правые части неравенств имеют комплексные значения. В этом случае область определения $\beta \geq 0$. Отметим, что выполнение неравенства (15) только для y , принадлежащих некоторому отрезку, соответствует движению в некоторой ограниченной области, то есть связанным или нестабильным состояниям.

Для оценок влияния искривления траектории на сдвиг линий интеграл (13) находился численно для $0,1 \leq \lambda \leq 10$. На рис. 2 приведены в качестве примера зависимости $A_6(\infty)$ от β для $\lambda = 0,2; 1,0; 2,6; 6$.

В приближении Роберта – Бонами [17]:

$$A_6(\infty) = a_6 / \sqrt{1 + \lambda \beta^6 (5\beta^6 - 2)}. \quad (16)$$

Сравнение расчета $A_6(\infty)$ в приближении Роберта – Бонами с результатом точного расчета показывает, что выражение, аналогичное (16), может дать удобную аппроксимацию интеграла (13). Нами было найдено, что

$$A_6^{IJ}(\infty) = a_6 / \sqrt{1 + \lambda(\beta - \beta_0)^6 [5(\beta - \beta_0)^6 - 2]} \quad (17)$$

при $\beta_0 = 0,042$ дает приближение с точностью нескольких процентов для λ от 0,2 до 10. Подобные аппроксимации могут быть получены аналогично и при других значениях n . На рис. 3 приведены зависимости $A_6(\infty)$ от β , полученные по приближенной формуле (17) и вычисленные по точной формуле (13). Отметим хорошее согласие (в пределах 1%) значений Φ_6 , рассчитанных по точной формуле и полученных по приближенному соотношению (17), что позволяет использовать простую аппроксимацию непосредственно при вычислениях коэффициентов сдвига линий.

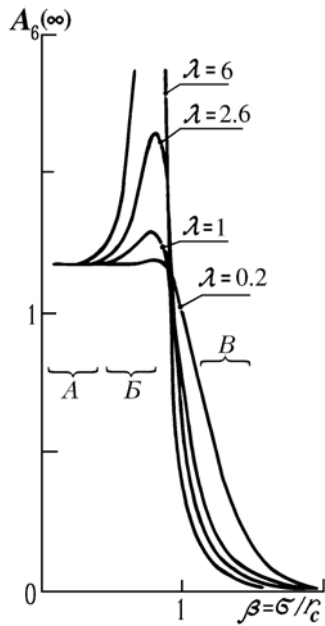


Рис. 2. Зависимость $A_6(\infty)$ от $\beta = \sigma/r_c$ и $\lambda = 8\varepsilon/\mu v^2$ (σ и ε — параметры потенциала Ленарда—Джонса, r_c — расстояние наибольшего сближения, v — скорость, μ — приведенная масса). Участок A соответствует далеким пролетам, B — столкновениям на расстояниях, близких σ , B — столкновениям «лоб в лоб»

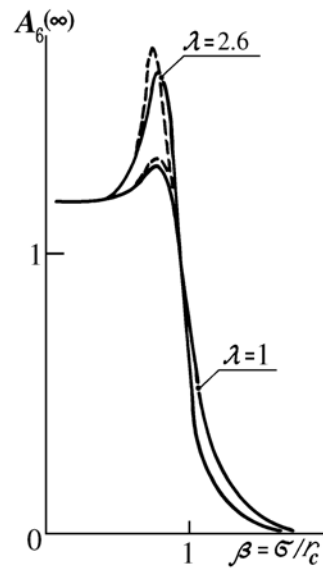


Рис. 3. $A_6(\infty)$, вычисленная по аппроксимационной (штриховые линии) и точной (сплошные) формулам

На рис. 4 представлена связь между β (а значит, и r_c) с прицельным расстоянием b . Из рис. 2—4 следует, что далеким пролетам ($b \gg \sigma$), когда $r_c \cong b$ (см. уравнение (5)), соответствуют малые β . В этом случае, как и следовало ожидать, поправки малы и применимо приближение прямолинейных траекторий, то есть $A_6^{LJ}(\infty) = 3\pi/8$ (участок A кривой на рис. 2).

Как видно из рис. 3, для прицельных расстояний, примерно соответствующих радиусу действия сил притяжения ($\beta \cong 0,75$), r_c меньше b . В этом случае траектория определяется потенциалом притяжения и ее искривление приводит к увеличению времени взаимодействия и возрастанию Φ_6 (участок B на рис. 2). Поправки при этом зависят от соотношения между ε и кинетической энергией, для малых энергий параметр λ становится большим и значения $A_6(\infty)$ могут возрасти в несколько раз. Для столкновений с большой начальной скоростью параметр λ мал и поправки невелики. Таким образом, мы можем сделать вывод, что для высоких температур, когда доля быстрых молекул велика, искривлением траектории можно пренебречь. В то же время для низких температур учет эффекта искривления траектории необходим.

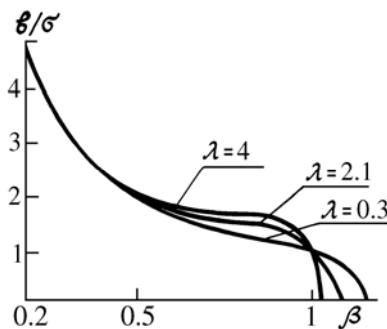


Рис. 4. Зависимость $\beta = \sigma/r_c$ от b/σ

Столкновениям на малых прицельных расстояниях ($b < \sigma$) соответствуют $\beta \gg 1$. При этом время взаимодействия определяется движением до поворотной точки, определяемой отталкивательными силами. Большим значениям β соответствуют малые r_c и скорости относительного движения, большие средней. В этом случае время взаимодействия уменьшается, вклады такого типа столкновений (т.е. $b < \sigma$ и $v > v_{cp}$) в сдвиг линии малы и, как следствие, Φ_6 уменьшается до нуля.

5. Оценки влияния искривления траектории на сдвиг линий

На рис. 5 представлены графики зависимости $\beta^5 A_6(\infty)$ от прицельного расстояния для нескольких моделей и точного расчета. Для больших прицельных расстояний расчет по простой модели прямой траектории совпадает, как и следовало ожидать, с расчетами по любым моделям. Для прицельных расстояний $\cong 1,8\sigma$ результаты точного расчета и расчета с модельными траекториями различаются. При $b \cong \sigma$ все модельные траектории дают неверные результаты. Выше отмечалось, что модель Германа—Типпинга занижает скорость относительного движения на участке траектории около поворотной точки и тем самым увеличивает время взаимодействия. Как следствие, значения Φ_6 для этой модели превышают истинные в несколько раз. Результаты расчета по модели Роберта—Бонами качественно соответствуют результатам точного расчета, но для малых прицельных расстояний наблюдается различие до 20%.

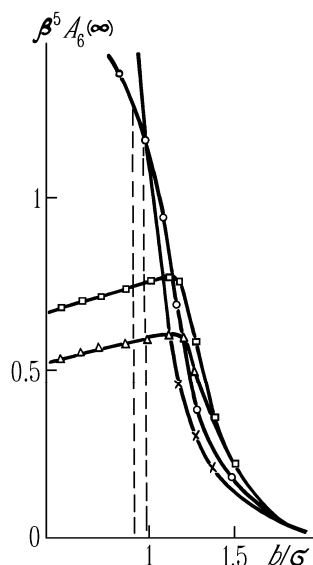


Рис. 5. Зависимость $\beta^5 A_6(\infty) \sim S_1(b)$ от прицельного расстояния для точного расчета и моделей: квадраты — точный расчет по формуле (13); треугольники — модель Роберта—Бонами; кружки — модель Германа—Типпинга; крестики — модель прямой траектории. Штриховыми линиями показаны значения b_0 для $j_2 = 11$ и 13 линии $7_{62} \rightarrow 6_{61}$ перпендикулярной полосы H_2O при уширении азотом

На рис. 5 штриховой линией представлены значения параметра прерывания b_0 для перехода $7_{62} \rightarrow 6_{61}$ перпендикулярной полосы водяного пара для уровней азота $j = 11$ и 13 . Полуширина этой линии формируется «слабыми столкновениями» и «прерывание не успевает устранить» эффект искривления траектории. В этом случае расчеты с модельными траекториями могут дать большую ошибку.

В табл. 2 приведены значения $A_6(\infty)$, рассчитанные для разных пар молекул по формуле (17). В качестве исходных параметров использовались средняя относительная скорость и параметр прерывания теории Андерсона b_0 , определенный в приближении полного резонанса (резонансный параметр k виртуальных переходов в $S_2(b)$ равен нулю). Значения Φ_6 в этом случае представляются как поправка к сдвигу линии, рассчитываемому по методу АТСФ. Значения мультипольных моментов воды, метана и других газов, параметры потенциала Ленарда—Джонса взяты из литературы, расчет проведен для комнатной температуры.

Анализ данных табл. 2 показывает, что влиянием искривления траектории на член первого порядка можно пренебречь в случае «сильных» столкновений (например, для $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2$). Действительно, для «сильного» диполь-дипольного взаимодействия столкновения, формирующие сдвиг линии, имеют прицельное расстояние $b > b_0$ и параметр прерывания Андерсона много больше σ . Сдвиги линий водяного пара могут меняться на 3–12% для столкновений с неполярными молекулами, имеющими большие квадрупольные моменты (N_2 , CO_2). При столкновениях с атомами легких инертных газов (He , Ne , Ar) или молекулами, имеющими малые квадрупольные моменты (O_2), поправки оказываются значительными как для молекулы метана, так и для воды. В этом случае параметр b_0 определяется короткодействующими силами (поляризационным потенциалом и потенциалом отталкивания) и меньше σ . Как следствие, сдвиг линий уменьшается. Для тяжелых атомов основным взаимодействием, определяющим b_0 , является индукционное и дисперсионное, причем прерывание происходит теперь при значениях прицельного расстояния, больших σ . Следовательно, искривление траектории сказывается меньше.

Поправки к сдвигу при учете искривления траектории

Молекулы	ε, K	σ, A	b_0, A	λ	β	Поправка (%)	
H ₂ O—H ₂ O	92,20	3,23	11,38	0,98	0,28	0	0
—SO ₂	152,43	3,76	11,79	1,62	0,32	0	0
—N ₂	93,61	3,46	4,70	0,99	0,80	+10	+12
—CO ₂	132,01	3,86	6,70	1,40	0,57	+4	+3
—O ₂	104,31	3,35	3,05	1,11	1,01	-42	-42
—He	30,70	2,89	2,05	0,33	1,10	-44	-45
—Ne	56,73	3,01	2,59	0,60	1,04	-40	-40
—Ar	105,10	3,32	3,44	1,11	0,99	-35	-34
—Kr	125,56	3,42	3,78	1,33	0,97	-32	-30
—Xe	142,75	3,67	4,16	1,51	0,95	-26	-23
CH ₄ —He	38,92	3,19	1,86	0,41	1,12	-52	-52
—Ne	72,00	3,30	2,35	0,77	1,06	-49	-50
—Ar	133,25	3,61	3,09	1,41	1,02	-49	-50
—Kr	159,19	3,71	3,37	1,69	1,01	-49	-50
—Xe	180,98	3,96	3,68	1,92	1,01	-51	-52

Примечание. В 7-й графе приведена поправка, равная $(\Phi_6 / \Phi_6^{\text{пр}} - 1) \cdot 100$, где Φ_6 — результат, полученный по формуле (13), и $\Phi_6^{\text{пр}}$ — та же величина в приближении прямолинейных траекторий; в 8-й графе — Φ_6 рассчитано по аппроксимационной формуле (17).

Молекула метана не имеет ни дипольного, ни квадрупольного моментов, поэтому взаимодействия, формирующие полуширину линии, — «слабые», параметр b_0 мал, и искривление траектории оказывается весьма существенным при расчетах сдвигов линии.

1. Быков А. Д., Коротченко Е. А., Макушкин Ю. С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40–45.
2. Grossman В. Е., Browell E. V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264.
3. Grossman В. Е., Browell E. V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562.
4. Гроссман В. Е., Броуэлл Э. В., Быков А. Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. С. 675.
5. Коротченко У. А., Лазарев В. В., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 11. С. 1186.
6. Борисова Н. Ф., Букова Е. С., Осипов В. М., Цуканов В. В. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 1. С. 60–66.
7. Быков А. Д., Коротченко Е. А., Макушкин Ю. С. и др. // Измерения и расчеты сдвигов центров линий водяного пара давлением воздуха в ближнем ИК- и видимом диапазонах. Томск, 1987. 42 с. (Препринт/ИОА СО АН СССР, № 20).
8. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J. J. // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 2431.
9. Bonamy J., Bonamy L., Robert D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 4441.
10. Tsao C. J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
11. Frost B. S. // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1976. V. 9. P. 1001.
12. Каплан И. Г. // Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. 1982. 311 с.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Курс теоретической физики. Т. I. Механика. 1965. 203 с.
14. Tipping R. H., Herman R. M. // JQSRT. 1970. V. 10. P. 881.
15. Berard M., Lallemand P. // JQSRT. 1978. V. 19. P. 387.
16. Robert D., Bonamy J. // J. de Phys. 1976. V. 40. P. 923.
17. Gersten J. L. // Phys. Rev. 1971. V. A4. P. 98.
18. Buffa G., Tarrini O. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 271.
19. Boulet C., Robert D., Galatry L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302.
20. Eng R. S., Kelley P. L., Mooradian A., Calawa A. R. and Harman T. C. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 524.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
15 июня 1992 г.

A. D. Bykov, N. N. Lavrent'jeva, L. N. Sinitsa. **Influence of the Collisional Bending of Trajectories on Shifts of the Molecular Spectral Lines in the Visible Region.**

Influence of curved trajectories on the vibrational-rotational lines shift is studied. The first order term of the interruption function is calculated using rigorous solutions of the classical dynamic equations. An universal function of two dimensionless arguments that does not depend on the parameters of intermolecular potential and the initial conditions of a collision is derived. This function enables one to account for actual trajectories in calculations. The errors of calculations caused by the use of linear trajectories model are estimated for the water vapor and methane spectral lines broadened by foreign gases.