

В.В. Зуев, А.И. Петрова

### УТОЧНЕННАЯ МОДЕЛЬ АТКФ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО УШИРЕНИЯ И СДВИГА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ УЧЕТА КОНЕЧНОСТИ ПРИЦЕЛЬНОГО РАССТОЯНИЯ И ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННЕГО СОСТОЯНИЯ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ СКОРОСТЬ

На основе рассмотрения упругих столкновений и введения зависимости скорости движения молекулы ( $v_i$ ), поглощающей излучение, так же, как и прицельного расстояния от вращательного квантового числа  $J_i$ , уточнена полуклассическая АТКФ-модель уширения и сдвига изолированных спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. На примере молекулы  $\text{CO}_2$  проведено сравнение результатов расчета полуширин линий для случаев самоуширения в атмосфере чистого  $\text{CO}_2$  и уширения давлением  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , полученных согласно традиционной нами уточненной модели АТКФ, а также популярной в настоящее время модели Бонами—Роберта (БР) с большим числом экспериментальных данных. Для малых и особенно больших  $J_i$  наблюдается хорошее количественное совпадение наших результатов с экспериментом, которое достигается в отличие от подхода БР без каких-либо подгоночных условий.

В рамках предложенной формулировки АТКФ-подхода проведен расчет сдвигов центров линий с учетом отмеченных в работе моментов, влияющих на сдвиг центра линии.

#### Введение

Традиционный подход в описании столкновительного уширения спектральной линии поглощения молекулы газа основывается на широко известной модели Андерсона—Тсао—Кунутта (АТК) [1, 2], которая в расширенной формулировке Фроста [3] позволяет также учесть и сдвиг спектральной линии. Моделирование процесса столкновения в АТКФ-подходе происходит при следующих предположениях: 1) за полуширину спектральной линии поглощения ответственна только анизотропная часть потенциала, включающая электрические, индукционные и дисперсионные вклады, а за сдвиг центра линии — как анизотропная, так и изотропная части; 2) движение молекул происходит по прямолинейным траекториям с постоянной средней скоростью  $\bar{v}$ .

С помощью этой модели удается описать параметры уширения и сдвига спектральных линий лишь для ограниченной области вращательных квантовых чисел поглощающей молекулы ( $J_i$ ) при  $v_i J_i \rightarrow v_f J_f$ . При этом, как правило, рассматриваются только такие молекулярные системы, для которых столкновения характеризуются в основном мультипольными взаимодействиями. Однако АТКФ-модель плохо описывает параметры уширения для переходов с большими значениями вращательных квантовых чисел ( $J_i$ ). Это заставляет искать другие пути для описания параметров полуширин  $\gamma$ . Среди новых подходов наибольшую популярность в настоящее время получил подход Бонами—Роберта (БР) [4], в основу которого положены следующие предположения:

1) анизотропный потенциал включает не только дальнедействующую, но и близкодействующую части;

2) если при движении частиц с постоянной скоростью  $\bar{v}$  минимальные прицельные расстояния оказываются в полтора раза меньше газокинетического диаметра ( $b_{\text{тк}}$ ), то под действием изотропной части потенциала эти частицы двигаются по параболическим траекториям. По мнению авторов модели [4], она великолепно согласуется с экспериментальными данными для разных компонентов столкновений как для зависимости уширения спектральной линии от вращательного квантового числа, так и от температуры. Действительно, в [4] наблюдается хорошее соответствие модельных и экспериментальных данных.

Однако, на наш взгляд, введенные в этой работе предположения не совсем аргументированы. Основной вклад в формирование центральной части столкновительного контура спектральной линии поглощения в первую очередь, должны оказывать дальнедействующие взаимодействия с достаточно большими прицельными расстояниями, а не близкодействующие. В этом случае более приемлемыми при описании движения сталкивающихся частиц являются прямолинейные траектории, как и в АТКФ-подходе. Более того, если принимать во внимание близкодействующую часть потенциала взаимодействия, которая, как известно, определяет отталкивание частиц, то ее влияние не может привести к уменьшению прицельного расстояния за счет параболического искривления траектории движения, как это предполагается в модели Бонами—Роберта.

С учетом сделанных замечаний нам кажется, что АТКФ-модель является более физической. Однако она требует некоторых уточнений, так как в этой модели не учитываются, по крайней мере, два существенных момента: 1) отсутствуют столкновения молекул на прицельных расстояниях меньше

газокинетического (случай только упругих столкновений); 2) относительная скорость движения молекул так же, как и прицельное расстояние, зависит от внутреннего состояния поглощающей излучение молекулы.

Первый момент связан с тем, что при столкновении для жестких сфер прицельные расстояния не могут быть меньше, чем сумма радиусов сталкивающихся молекул. Поэтому нижний предел интегрирования по прицельному расстоянию не может быть меньше газокинетического диаметра, хотя в традиционном АТКФ-подходе он равен нулю.

Второй момент вытекает из того факта, что взаимодействующая система должна подчиняться Максвелл-Больцмановскому распределению по скоростям движения частиц, которое связано с распределением молекул по энергетическим состояниям. Тогда относительная скорость  $\bar{v}$  должна зависеть от энергетических состояний поглощающей излучение молекулы ( $J_i$ ).

В настоящей статье приводится описание уточненной модели АТКФ с учетом приведенных моментов, а также методики нахождения относительных скоростей и прицельных расстояний, связанных с внутренними энергетическими состояниями поглощающей молекулы, представлены сравнительные результаты оценок уширения и сдвига спектральной линии поглощения согласно описанной модели, других моделей и данных экспериментальных измерений на примере молекулы  $\text{CO}_2$ .

## 1. Особенность и основные предпосылки модели

### 1.1. Уточнение границ интегрирования по прицельному параметру в АТКФ-модели и учет вкладов высших порядков по взаимодействию в сдвиг спектральной линии

Напомним, что при рассмотрении лоренцевской формы контура линии ( $i \rightarrow f$ )

$$I_{if}(\omega) \sim \gamma_{if} / [(\omega - \omega_{if} - \delta_{if})^2 + \gamma_{if}^2] \quad (1)$$

параметры полуширины и сдвига в АТКФ-теории зависят от матричных элементов оператора рассеяния  $T$

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{N}{2\pi C} \sum_g \rho_g \int dv [1 - T_{ii} T_{ff}^+]. \quad (2)$$

В этом выражении  $\int dv$  — оператор усреднения по прицельным расстояниям ( $b$ ) и относительным скоростям движения взаимодействующих частиц ( $v$ ), число  $g$  определяет набор квантовых чисел  $v_2, J_2$ , а  $\rho_g$  — элемент матрицы плотности.

Разложение произведения матричных элементов для начального  $T_{ii}$  и конечного  $T_{ff}^+$  состояний (2) в ряд с помощью метода последовательных приближений при начальном условии  $T(-\infty) = 1$  совпадает с экспоненциальным представлением при ограничении вторым порядком по взаимодействию [2].

$$T_{ii} T_{ff}^+ \simeq \exp[-i\tilde{S}_2 - i\tilde{S}_1 - S_2] \simeq 1 - i\tilde{S}_2 - i\tilde{S}_1 - S_2, \quad (3)$$

которое получено в [6, 7].

В действительную часть дифференциального сечения

$$\begin{aligned} S_2 = & \frac{1}{2} \left[ \sum_{m_i m_2} \frac{(J_i m_i J_2 m_2 | P^2 | J_i m_i J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_i + 1)} + \sum_{m_f m_2} \frac{(J_f m_f J_2 m_2 | P^2 | J_f m_f J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_f + 1)} - \right. \\ & - \sum_{\substack{m_i m_i' \\ m_f m_f' \\ m_2 m_2' \\ M J_2'}} \frac{(J_i l m_f M | J_i m_i) (J_f l m_f' M | J_i m_i') (J_f m_f J_2 m_2 | P | J_f m_f J_2' m_2') (J_i m_i' J_2 m_2' | P | J_i m_i J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_i + 1)} \end{aligned} \quad (4)$$

так же, как и в мнимые части

$$\tilde{S}_1 = \sum_{m_i m_2} \frac{(J_i m_i J_2 m_2 | P | J_i m_i J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_i + 1)} - \sum_{m_f m_2} \frac{(J_f m_f J_2 m_2 | P | J_f m_f J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_f + 1)}, \quad (5)$$

$$\tilde{S}_2 = \frac{1}{2} \left[ \sum_{m_i m_2} \frac{(J_i m_i J_2 m_2 | P^2 | J_i m_i J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_i + 1)} - \sum_{m_f m_2} \frac{(J_f m_f J_2 m_2 | P^2 | J_f m_f J_2 m_2)}{(2J_2 + 1)(2J_f + 1)} \right], \quad (6)$$

входят матричные элементы

$$(m | P | n) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega_{mn} t) (m | H_c | n) dt, \quad (7)$$

зависящие от оператора взаимодействия  $H_c$ ;  $(J_f m_f M | J_i m_i)$  и  $(J_f m_f M | J_2 m_2)$  — коэффициенты Клебша—Гордана;  $J_i m_i$ ,  $J_f m_f$  — квантовые числа начального и конечного состояний поглощающей излучение молекулы;  $J_2 m_2 J_2 m_2'$  — квантовые числа молекулы термостата, с которой взаимодействует поглощающая молекула.

При переходе к средней относительной скорости  $\bar{v}$  в АТКФ-подходе, который осуществляется за счет подстановки в оператор усреднения

$$\int d\mathbf{v} = \int_0^{\infty} dv v G(v) \int_0^{\infty} db 2\pi b = \bar{v} \int_0^{\infty} db 2\pi b,$$

функции распределения по относительным скоростям  $v$

$$G(v) = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi} v_b^3} \exp[-(v/v_b)^2] \text{ с } v_b = \sqrt{\frac{\pi}{4} \bar{v}},$$

выражения для полуширины при вращательном переходе  $i \rightarrow f$  ( $J_i \rightarrow J_f$ ) или, если делаем замену  $J_i$  на  $v_i J_i$ ,  $J_f$  на  $v_f J_f$ , колебательно-вращательном — представится в виде

$$\gamma_{if} = \frac{N\bar{v}}{2\pi C} \int_0^{\infty} db 2\pi b S_2(b, f_{\text{н}}) \quad (8)$$

с функцией неадиабатичности  $f_{\text{н}}$ .

Для устранения расходимости на нижней границе интеграла по  $b$  вводится предположение [1, 2], что на любых малых прицельных расстояниях  $b \leq b_{og}$  происходят сильные столкновения, для которых действительная часть дифференциального сечения

$$S_2(b, f_{\text{н}}) = 1. \quad (9)$$

Тогда полуширина

$$\gamma_{if} = \frac{N\bar{v}}{2C} \sum_g \rho_g b_{og}^2 [1 + S_2(b_{og}, F_{\text{н}})] \quad (10)$$

через действительную часть сечения

$$S_2(b_{og}, F_{\text{н}}) = \frac{2}{b_{og}^2} \int_0^{\infty} db b S_2(b_{og}, f_{\text{н}}) = \sum_t S_{2t}(b_{og}, F_{\text{н}})$$

зависит от  $t$  типов межмолекулярных взаимодействий.

Поскольку при столкновении для жестких сфер отсутствуют прицельные расстояния  $b < b_{\text{тк}}$ , выражение в квадратных скобках (4) должно принять вид

$$[1 - (b_{\text{тк}}/b_{og})^2] + S_2(b_{og}, F_{\text{н}}). \quad (11)$$

Неучет этого момента приводит к завышению значений по формуле (10) на величину

$$\Delta\gamma = \frac{N\bar{v}}{2C} \sum_g \rho_g b_{\text{тк}}^2,$$

определяемую заштрихованной областью сечения (рис. 1).

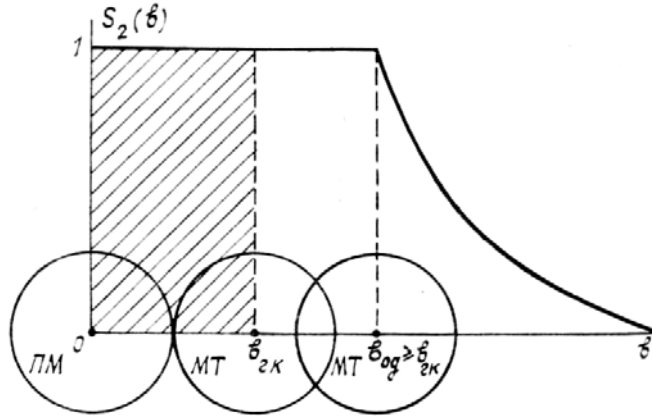


Рис. 1. Возможные близкие расстояния при столкновении поглощающей излучение молекулы (ПМ) с молекулой термостата (МТ)

На практике, чтобы не допустить перебора в значениях  $\gamma$  на величину  $\Delta\gamma$ , уменьшают значения мультипольных моментов или сокращают число элементов при суммировании по состояниям уширяющей молекулы. К сожалению, это позволяет хорошо описать параметры  $\gamma$  только для той области спектра, по экспериментальным значениям которой были подогнаны рассчитанные значения  $\gamma$ . В других областях спектра требуется отдельная подгонка.

В отличие от АТК-подхода наша уточненная модель хорошо описывает параметры  $\gamma$  для любого набора квантовых чисел  $J_i$  и разных партнеров столкновений, от которых не зависят значения мультипольных моментов.

Чтобы получить выражение для сдвига центра линии, следует разложить в ряд отдельно мнимую и действительную части экспоненты (3). Тогда получим подынтегральное выражение

$$\text{Im}(1 - T_{ii}T_{ff}^+) \cong (\tilde{S}_2 + \tilde{S}_1)(1 - S_2), \quad (12)$$

учитывающее вклады по взаимодействию до пятого порядка включительно.

Как известно, выражение для  $\delta_{if}$  в АТКФ-подходе записывается как [3]

$$\delta_{if} = -\frac{N\bar{v}}{C} \sum_g \rho_g \int_0^\infty db b [\tilde{S}_2(b, \tilde{f}_n) + \tilde{S}_1(b, \tilde{f}_n)]. \quad (13)$$

В отличие от формулы (13) выражение для сдвига с помощью (12) описывается дополнительным подынтегральным вкладом  $[1 - S_2(b, f_n)]$  [8]

$$\delta_{if} = -\frac{N\bar{v}}{C} \sum_g \rho_g \int_0^\infty db b [\tilde{S}_2(b, \tilde{f}_n) + \tilde{S}_1(b, \tilde{f}_n)] [1 - S_2(b, f_n)]. \quad (14)$$

В выражении (14) согласно соотношению

$$[\tilde{S}_2(b, \tilde{f}_n) + \tilde{S}_1(b, \tilde{f}_n)] [1 - S_2(b, f_n)] = 0 \quad (15)$$

при  $b \leq b_{og}$ , вытекающему из условия (9), нижняя граница интегрирования по параметру  $b$  равна значению  $b_{og}$ .

Условие, вводимое в [3, 8],

$$S_2(b'_{og}, f_n) + \tilde{S}_2(b'_{og}, \tilde{f}_n) = 1, \quad (16)$$

дает другое, отличное от  $b_{og}$ , значение  $b'_{og}$  и соответственно другую нижнюю границу ( $b'_{og}$ ) интегрирования по  $b$ .

На наш взгляд, задачу уширения и сдвига спектральной линии лучше рассматривать с позиции единого подхода, основываясь на одинаковых условиях и предположениях. Только тогда в полной мере могут вскрыться все недостатки модели. Так, например, описанные выше подгоночные манипуляции при расчете параметров  $\gamma$  скажутся на значениях  $\delta$ , особенно в случае (14), потому что по экс-

периментальному значению  $\gamma_{\text{экс}} = \gamma[(10), q_1, q_2] = \gamma[(10) - \Delta\gamma, q'_1, q'_2]$  при разных способах расчета получатся значения квадрупольных моментов  $q_1 \neq q'_1$  и  $q_2 \neq q'_2$ . при которых вклады  $\tilde{S}_2(q_1, q_2) \neq \tilde{S}_2(q'_1, q'_2)$  и  $S_2(q_1, q_2) \neq S_2(q'_1, q'_2)$ , определяющие сдвиг линии, могут привести к значениям  $\delta(q_1, q_2)$  и  $\delta(q'_1, q'_2)$ , сильно отличающимся между собой. С другой стороны, условия (16) и (9) приводят к разным значениям  $b_{og}$  и  $b'_{og}$  и соответственно разным  $\gamma$  и  $\delta$  ( $\gamma(b_{og}) \neq \gamma(b'_{og})$  и  $\delta(b_{og}) \neq \delta(b'_{og})$ ).

## 1.2. Методика выбора скорости движения поглощающей частицы

В теории Андерсона (рис. 2, а) за среднюю скорость столкновения принимается средняя относительная скорость движения частицы  $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}$ , состоящая из средней скорости движения поглощающей  $\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}$  и уширяющей  $\bar{v}_2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_2}}$  частиц. В действительности же взаимодействующая система должна подчиняться Максвелл-Больцмановскому распределению по скоростям движения частиц, которое, в свою очередь, связано с распределением молекул по энергетическим состояниям. Следует помнить при этом, что для прицельных расстояний  $\geq 1,5b_{\text{эк}}$  [7] движение частиц происходит по прямым линиям.

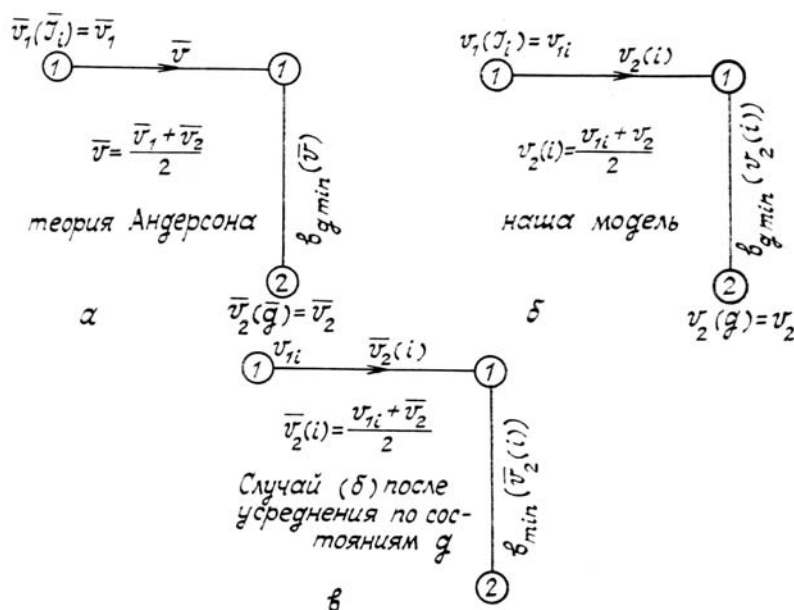


Рис. 2. Моделирование процесса столкновения: а – со средними скоростями  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$ ; б – со скоростями движения  $v_1(J_i)$ ,  $v_2(g)$ , зависящими от состояний  $J_i$ ,  $g$ ; в – случай б после усреднения по состояниям ( $g$ ) молекул термостата

Будем считать, что при столкновении первая (поглощающая излучение) молекула движется со скоростью  $v_1(i)$  и находится в фиксированном энергетическом состоянии  $i$ , а вторая (уширяющая) молекула обладает скоростью  $v_g$  в состоянии  $g$  (рис. 2, б). Введение усреднения по состояниям второй молекулы приводит к средней скорости движения молекул термостата  $\bar{v}_2$ . Тогда столкновение характеризуется средней относительной скоростью

$$\bar{v}_2(i) = \sqrt{v_1^2(i) + \bar{v}_2^2} \quad (16')$$

(рис. 2, в), зависящей от внутреннего состояния первой молекулы.

Для получения минимального прицельного расстояния  $b_{\min}(v_1(i), \bar{v}_2)$  (рис. 2, в) решается уравнение прерывания [1, 2] для скорости  $\bar{v}_2(i)$ . Полученные значения  $b_{g \min}(v_1(i), \bar{v}_2, g)$  после усреднения по состояниям термостата  $g$  становятся равными  $\bar{b}_{\min}(i)$ .

Отправным пунктом является поиск набора параметров  $\bar{b}_{\min}(J_{\max})$ ,  $\bar{v}_2(J_{\max})$  для наиболее населенного вращательного состояния первой молекулы  $J_{\max}$ , для которого известна наиболее вероятная скорость движения

$$v_1(J_{\max}) = \sqrt{\frac{2kT}{m_1}}$$

Тогда  $\bar{v}_2(J_{\max})$  определяется по (16'), а минимальное прицельное расстояние

$$\bar{b}_{\min}(J_{\max}) = \sum_g \rho_g b_{g,\min}(J_{\max}) \quad (17)$$

с помощью усреднения по состояниям термостата  $g$  зависит от величин  $b_{g,\min}(J_{\max})$ , полученных традиционным путем с помощью уравнения (9). Для остальных состояний  $i$  значения  $\bar{b}_{\min}(i)$  и  $\bar{v}_2(i)$  находятся из соотношения

$$\bar{v}_2(J_{\max}) \cdot \bar{b}_{\min}(J_{\max}) = \bar{v}_2(i) \bar{b}_{\min}(i) = \text{const}, \quad (18)$$

которое представляет запись известного закона сохранения момента количества движения. При этом

$$\bar{v}_2(J_{\max}) = V \sqrt{v_1^2(J_{\max}) + \bar{v}_2^2}.$$

Полученные согласно нашей модели значения  $\bar{b}_{\min}$  для разных компонентов взаимодействия представлены в табл. 1 по сравнению со значениями  $b_{\text{гк}}$  [9] и  $b_{\text{ист}}$  [5] (введенный в [5] параметр трактуется как истинное лобовое минимальное прицельное расстояние). Необходимые для расчета значения молекулярных параметров взаимодействующих частиц приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения прицельных расстояний (Å) для поглощающей излучение молекулы CO<sub>2</sub>

Смесь	$b_{\text{ист}}$ [5]	$b_{\text{гк}}$ [9]	Наши значения	
			$\bar{b}_{\min}(J_i=0)$	$\bar{b}_{\min}(J_i=80)$
CO <sub>2</sub> —CO <sub>2</sub>	4,27	4,51	7,03	6,74
CO <sub>2</sub> —N <sub>2</sub>	3,88	4,12	6,9	6,1
CO <sub>2</sub> —O <sub>2</sub>	3,8	4,05	6,53	5,7

Таблица 2

Молекулярные параметры взаимодействующих частиц

Газ	$q$ (DÅ)	$\Theta$ (10 <sup>-12</sup> эрг)	$B_0$ (см <sup>-1</sup> )	$\alpha^*$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_{\parallel}$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_{\perp}$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ (Å <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	6,0	22,06	0,39	2,65	2,97	1,3	1,6
N <sub>2</sub>	3,6	24,85	2,0	1,75	—	—	0,93
O <sub>2</sub>	3,0	20,03	1,438	1,6	—	—	1,14

\* — значение поляризуемости  $\alpha$  для основного колебательного состояния.

Из табл. 1 видно, что так называемое истинное лобовое минимальное прицельное расстояние  $b_{\text{ист}}$  во всех случаях оказывается меньше  $b_{\text{гк}}$ , чего при упругом взаимодействии быть не может. Полученные нами значения  $\bar{b}_{\min}$  даже для больших  $J_i$  находятся в области  $\sim 1,5b_{\text{гк}}$ , для которых характерны прямолинейные траектории относительного движения взаимодействующих частиц. Лишь в молекулярной среде CO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> при  $J_i > 60\bar{b}_{\min}(i)$  становится чуть меньше  $1,5b_{\text{гк}}$ , в частности,  $\bar{b}_{\min}(J_i=80) \approx 1,4b_{\text{гк}}$ . Используя схему получения  $\bar{v}_2(i)$  через  $v_1(i)$  по формуле (16), можно показать на примере молекулярной среды CO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> при  $T = 300^\circ\text{K}$ , что скорости поглощающей молекулы для малых  $J_i$  (например,  $v_1(J_i=0) = 3,17 \cdot 10^4$  см/с) и больших  $J_i$  ( $v_1(J_i=50) = 4,23 \cdot 10^4$  см/с) отличаются от величины средней скорости этой молекулы ( $\bar{v}_1 = 3,8 \cdot 10^4$  см/с) на 10...15%. Такое изменение в скоростях при расчете релаксационных параметров для малых и больших  $J_i$  должны существенно сказываться на значениях  $\gamma$  и  $\delta$ .

1.3. Получение выражений  $\gamma$  и  $\delta$  через  $\bar{b}_{\min}(i)$ ,  $\bar{v}_2(i)$ .

При усреднении по столкновениям, которые происходят с молекулами термостата, находящимися в разных состояниях  $g$ , снимается вопрос об усреднении по скоростям относительного движения во время столкновения, потому что, как было показано выше, эта скорость может быть довольно точно определена для конкретных состояний первой и второй частиц. Для колебательно-вращательного перехода с заменой квантовых чисел  $v_i J_i$  на  $i$   $v_f J_f$  на  $f$  в выражениях для полуширины

$$\gamma_{if} = \frac{N}{C} \sum_g \rho_g v'_g \int_{b_{\text{гк}}}^{\infty} db'_g b'_g S'_2 \quad (19)$$

и сдвига, записанного через второй

$$\delta_{if} = -\frac{N}{C} \sum_g \rho_g v'_g \int_{b'_{g,\min}}^{\infty} db'_g b'_g [\tilde{S}'_2 + \tilde{S}'_1] \quad (20)$$

и четвертый порядки по взаимодействию

$$\delta_{if} = -\frac{N}{C} \sum_g \rho_g v'_g \int_{b'_{g,\min}}^{\infty} db'_g b'_g [\tilde{S}'_2 + \tilde{S}'_1] [1 - S'_2], \quad (21)$$

остается выполнить интегрирование по параметрам  $b'_g$ . В дальнейшем для более наглядной и удобной записи формул индекс  $\min$  у прицельного расстояния будет опускаться.

В формулах (19), (20), (21) штрих означает, что, если рассматривается первый элемент суммы ( $S_{2i}$ ) функции сечения  $S_2$ , с помощью которого описывается столкновение с поглощающей молекулой, находящейся в  $i$ -м состоянии, то параметр  $v'_g$  заменяется на  $v_g(i)$ , а  $b'_g$  — на  $b_g(i)$ . При вычислении элемента  $S_{2f} = S_{2f}(v'_g, b'_g)$  используются замены  $v'_g = v_g(f)$ ,  $b'_g = b_g(f)$ . Аналогично поступаем с  $S_{2m}$ , которая учитывает корреляцию между уровнями энергии с числами  $i$ ,  $f$  и описывается параметрами  $v'_g = v_g(i, f) = [v_g(i) + v_g(f)]/2$  и  $b'_g = b_g(i, f) = [b_g(i) + b_g(f)]/2$ . В общем случае при рассмотрении всех столкновений, возникающих между поглощающей молекулой и частицами термостата, и использовании условий:

$$\begin{cases} S_{2i}(b_g(i)) = \frac{1}{2}, \\ S_{2f}(b_g(f)) = \frac{1}{2}, \end{cases} \quad S_{2m}(b_g(i, f)) = 0$$

при получении  $b_g(i)$  и  $b_g(f)$  полуширина линии после интегрирования по прицельному параметру

$\left( \int_{b_{\text{гк}}}^{\infty} \right)$  преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \gamma_{if} = & \frac{N}{2C} \sum_g \rho_g [v_g(i) b_g^2(i) \{\eta(i) + S_{2i}(b_g(i), v_g(i), F_{\text{H}})\} + \{i \rightarrow f\} + \\ & + v_g(i, f) b_g^2(i, f) S_{2m}(b_g(i, f), v_g(i, f), F_{\text{H}})], \end{aligned} \quad (22)$$

где

$$\eta(i) = [1 - (b_{\text{гк}}/b_g(i))^2]/2. \quad (23)$$

Усреднения по энергетической структуре  $\sum_g \rho_g$  уширяющих молекул позволяет перейти к средней скорости  $\bar{v}_2$  при фиксированных значениях  $v_1(i)$ ,  $v_1(f)$  поглощающей частицы и к соответствующим параметрам  $\bar{b}(i)$ ,  $\bar{b}(f)$ . Введение последнего приближения и теоремы о среднем [11] позволяет выделить часть сечения столкновений, зависящую от прицельного параметра неявным образом [10]

$$S_2^t(\bar{b}, \bar{v}, f_{\text{н}}) = \frac{\lambda(\bar{b}_{\text{ср}}, \bar{v}, f_{\text{н}})}{\bar{b}^{ht}}, \quad (24)$$

и с помощью (9) после выполнения интегрирования в (19) и (21) получить выражения

$$\gamma_{if} = \frac{N}{2C} \sum_g \rho_g [\{\bar{v}_2(i) \bar{b}^2(i) (\bar{\eta}(i) + \bar{S}_{2i})\} + \{i \rightarrow f\} + \bar{v}_2(i, f) \bar{b}^2(i, f) \bar{S}_{2m}], \quad (25)$$

$$\delta_{if} = -\frac{N}{2C} \sum_g \rho_g [\{\bar{v}_2(i) \bar{b}^2(i) (\tilde{\bar{S}}_{2i} - \tilde{\bar{S}}_{1i})\} - \{i \rightarrow f\}] \quad (26)$$

с  $\bar{\eta}(i)$  определенным так же, как в (23). Введенные обозначения  $\bar{S}_2, \tilde{\bar{S}}_{2(i)}$  соответствуют действительным и мнимым частям, учитывающим  $t$ -тип взаимодействия

$$\bar{S}_{2i} = \sum_t \frac{2}{(h_t - 2)} \frac{\lambda_{2t}(\bar{b}_{\text{ср}}(i), f_{\text{н}})}{\bar{b}^{ht}(i)}, \quad \tilde{\bar{S}}_{1i} = \tilde{S}_{1i}(\bar{b}(i), \bar{v}_2(i)).$$

Представленное выражение (26) для сдвига центра линии в описанных терминах  $\bar{v}_2(i), \bar{v}_2(f)$  и  $\bar{b}(i), \bar{b}(f)$  получается при учете первого и второго порядков по взаимодействию. При переходе к относительной скорости  $\bar{v}_2(i, f)$  и прицельному расстоянию  $\bar{b}(i, f)$  выражение для полуширины записывается в виде

$$\gamma_{if} = \frac{N}{2C} \bar{v}_2(i, f) \bar{b}^2(i, f) \sum_g \rho_g [\bar{\eta}(i, f) + \bar{S}'_2], \quad (27)$$

где

$$\bar{\eta}(i, f) = 1 - (b_{\text{рк}}/\bar{b}(i, f))^2; \quad \bar{S}'_2 = \bar{S}_{2i} + \bar{S}_{2f} + \bar{S}_{2m};$$

$$\bar{S}_2 = \sum_t \frac{2}{(h_t - 2)} \frac{\lambda_{2t}(\bar{b}_{\text{ср}}(i, f), \bar{v}_2(i, f), f_{\text{н}})}{\bar{b}^{ht}(i, f)}.$$

В этих же обозначениях ( $\bar{v}_2(i, f)$  и  $\bar{b}(i, f)$ ) удастся преобразовать выражение (21) для сдвига центра линии, учитывающее вклады по взаимодействию по четвертый порядок включительно.

$$\delta_{if} = -\frac{N}{2C} \bar{v}_2(i, f) \bar{b}^2(i, f) \sum_g \rho_g \frac{\tilde{\lambda}_t(\bar{b}_{\text{ср}}(i, f), f_{\text{н}})}{\bar{b}^{ht}(i, f)} \times$$

$$\times \left[ \frac{2}{(h_t - 2)} - \sum_t \frac{2}{(h_t + h_t - 2)} \frac{\lambda_{2t}(\bar{b}_{\text{ср}}(i, f), f_{\text{н}})}{\bar{b}^{ht}(i, f)} \right]. \quad (28)$$

Таблица 3

Параметры  $h_i, h_t, \tilde{\lambda}_i, \lambda_{2t}$  в зависимости от элементов сумм  $(l, t)$

$l, t$	1	2	3	4	5	6
$h_t$	5	5	4	6	6	8
$\tilde{\lambda}_t$	$\tilde{\lambda}_{1\text{ind}}^{**}$	$\tilde{\lambda}_{1\text{dis}}$	$\tilde{\lambda}_{2pp}$	$\tilde{\lambda}_{2pq}$	$\tilde{\lambda}_{2qp}$	$\tilde{\lambda}_{2qq}$
$h_t$	4	6	6	8	10	
$\lambda_{2t}$	$\lambda_{2pp}$	$\lambda_{2pq}$	$\lambda_{2qp}$	$\lambda_{2qq}$	$\lambda_{2dis}$	

\*\* —  $\lambda_{1\text{ind}}$  характеризует индукционное взаимодействие.



Значения параметров  $l$ ,  $t$ ,  $h_i$ ,  $h_t$  в зависимости от элементов сумм  $\lambda_{l(t)}$ , представленных в последующих формулах, приведены в табл. 3. Индексы  $l$ ,  $t$  определяют тип взаимодействия, причем  $l$  относится к мнимой части сечения,  $t$  — к действительной, а  $h_i$ ,  $h_t$  соответственно определяют степень при предельном расстоянии.

## II. Расчет параметров полуширин и сдвигов спектральных линий молекулы $\text{CO}_2$

Рассмотрим релаксационные характеристики ( $\gamma$ ,  $\delta$ ) неполярных молекулярных сред  $\text{CO}_2\text{—N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , которым при нормальной температуре, как показано в табл. 1, соответствуют довольно большие предельные расстояния  $\sim 1,5b_{\text{гк}}$ .

### 2.1. Результаты расчета полуширин

На рис. 3 приведены результаты расчетов полуширин при самоуширении ( $\gamma_{\text{CO}_2\text{—CO}_2}$ ) согласно традиционной модели АТК для значений электрооптического параметра с  $q_{\text{CO}_2} = 3,6$  и  $4,3 \text{ \AA}$ , наиболее часто встречающихся в литературе (например, [5, 16]). Кривые 1 характеризуют вклад только квадруполь-квадрупольного взаимодействия, кривые 2 иллюстрируют учет дополнительно дисперсионного вклада во взаимодействие сталкивающихся частиц. Учет дисперсионного вклада во взаимодействие в традиционной АТК-модели приводит к резкому уменьшению полуширины и для  $J > 30$  дает бессмысленные в физическом смысле отрицательные значения  $\gamma$ . Поэтому в разных работах [5, 16, 17] пытаются избавиться от этого факта, заменяя  $S_{2dis}$  величиной положительной. Как видно из рис. 3, рассчитанные значения полуширин без учета дисперсионного вклада в традиционной АТК-модели ( $S_{2dis} = 0$ , кривые 1) для больших вращательных чисел  $J$  плохо согласуются с экспериментом. Этот факт обычно трактуется двумя причинами [5] — либо 1) неучетом близкодействующей части потенциала, либо 2) погрешностями определения газокинетических сечений.

На самом деле, как показывают результаты расчета по нашей уточненной АТКФ-модели (рис. 3, сплошная кривая), оказывается достаточным только уточнить значения  $\bar{b}_i$  и  $\bar{v}_2(i)$ , используя зависимость относительной скорости движения от внутреннего состояния поглощающей молекулы. В этом случае в отличие от традиционной АТК-модели учет дисперсионного вклада  $S_{2dis}$  (сплошная кривая) позволяет хорошо воспроизвести экспериментальные данные как для малых, так и для больших чисел  $J$ . Причем для случая  $\text{CO}_2\text{—CO}_2$  кривая, полученная нами, неплохо согласуется с данными модели Бонами — Роберта (рис. 3, прерывистая кривая).

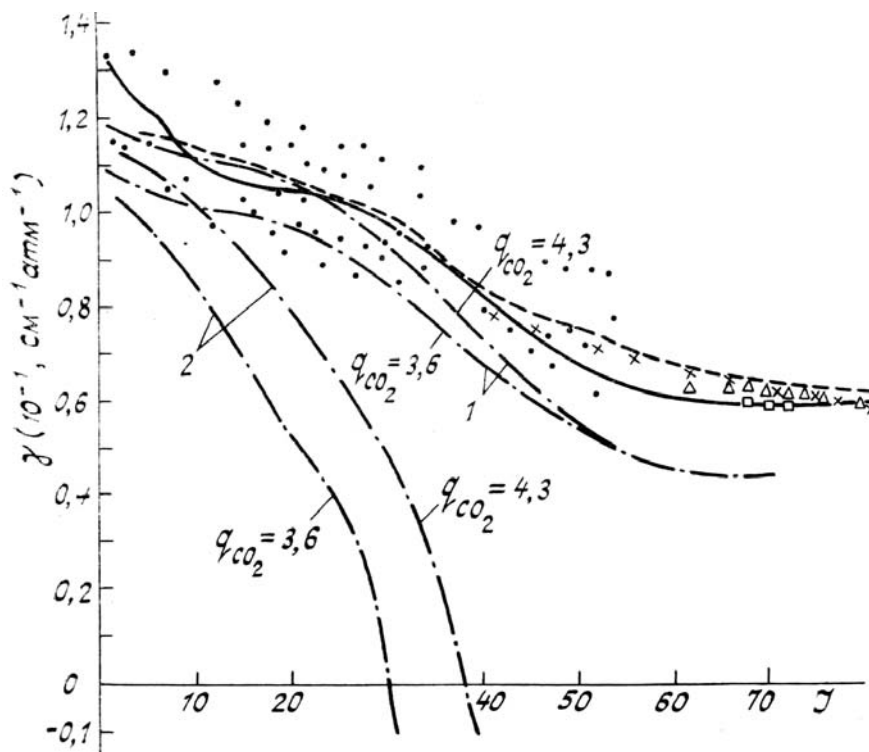


Рис. 3. Полуширины линий колебательной полосы  $\nu_3$  при самоуширении  $\text{CO}_2$  для  $T = 300^\circ\text{K}$ . Теория, АТК-подход: 1 —  $\gamma(S_{2dis} = 0)$ , 2 —  $\gamma(S_{2dis} \neq 0)$ ; — — — наш расчет, — — — расчет по модели БР [5]. Эксперимент:  $\Delta$  [12],  $\square$  [13],  $\times$  [14],  $\bullet$  — результаты других работ

Надо отметить, что при расчете  $\gamma$ ,  $\delta$  усреднение по столкновениям  $\left( \sum_{J_2} \rho_{J_2} \right)$  проводилось для  $J_2 = 0$  до  $J_2 = 2J_{2\max}$ , где  $J_{2\max}$  — квантовое число, характеризующее наиболее заселенное вращательное состояние у уширяющей молекулы.

Результаты расчета полуширин  $\text{CO}_2$ , индуцированных давлением  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  по нашей модели (27) для  $\nu_3$  полосы, представлены на рис. 4 (сплошные кривые). Для сравнения здесь же расположены прерывистые кривые из [5], полученные на основе подхода Бонами и Роберта [4]. Как видно из рис. 4, наши результаты (сплошная кривая 1) ближе к экспериментальным данным по сравнению с результатами [5]. Следует подчеркнуть, что стремление авторов [4,5] как можно точнее подогнать модель (БР) под экспериментальные результаты, приводит их к явным противоречиям. Так, например, квадрупольный момент  $q$  молекулы уширяющего газа азота, являющийся его неизменной характеристикой, почему-то берется авторами [4, 5] разным при описании уширения линий поглощения различных газов:  $q_{\text{N}_2} = -1,5 \text{ D}\text{\AA}$  для случая  $\text{CO}-\text{N}_2$  и  $q_{\text{N}_2} = -1,3 \text{ D}\text{\AA}$  для  $\text{CO}_2-\text{N}_2$ .

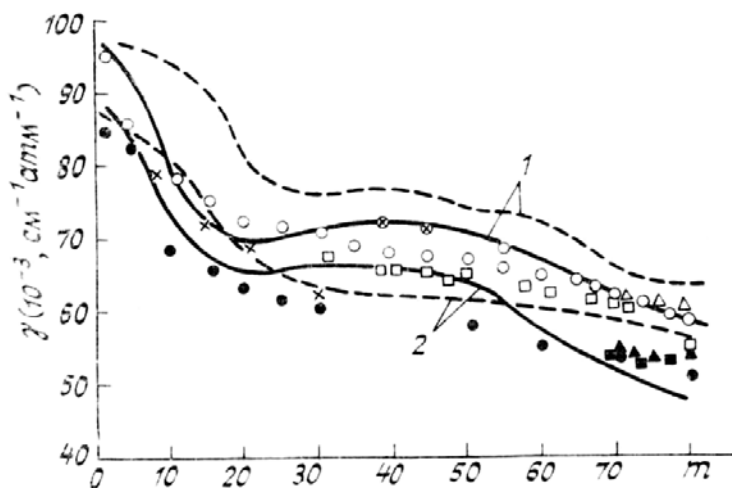


Рис. 4. Полуширины колебательно - вращательных линий  $\nu_3$   $\text{CO}_2$ : 1— $\text{CO}_2-\text{N}_2$ , 2— $\text{CO}_2-\text{O}_2$ . Расчет: — (27), — — [5]; эксперимент  $\text{CO}_2-\text{N}_2$ :  $\square$  [13],  $\Delta$ [12],  $\otimes$ [18],  $\circ$  [14];  $\text{CO}_2-\text{O}_2$   $\blacksquare$ [13],  $\blacktriangle$ [12],  $\bullet$  [14]

В табл. 4 и 5 для сравнения приведен ряд значений полуширин, полученных экспериментально в разных работах, и наши расчетные данные согласно описанной модели. Имеется хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных в широком диапазоне частот.

Таблица 4

Полуширины полосы с центром  $961 \text{ cm}^{-1}$  при самоуширении ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ )

$P$ (16)	$P$ (18)	$P$ (20)	$P$ (22)	$P$ (24)	Источник
		0,096 (5)			[18]
0,106 (5)	0,105 (5)	0,096 (5)	0,100 (5)	0,094 (5)	[19]
0,109 (5)	0,107 (4)	0,105 (5)	0,106 (4)	0,104 (5)	[20]
			0,097 (10)	0,100 (10)	[21]
		0,0992 (20)			[22]
		0,102 (5)			[23]
0,100 (5)	0,098 (5)	0,096 (5)	0,094 (5)	0,092 (2)	[24]
0,107	0,106	0,105	0,104	0,103	наш

$\gamma_{\text{CO}_2}$  R-ветви полосы  $\nu_3$ , ( $10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ )

	66	68	70	72	74	76	78	Источник
CO <sub>2</sub>	59,5(6)	59,2(9)	59,4(4)			60,5	60,0	[13]
—CO <sub>2</sub>			62,4		61,3	59,4	58,6	[25]
	64,5	64,0	63,5	62,5	61,5	60,5	59,5	[12]
	59,6	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	наш
CO <sub>2</sub>	59,4(7)	59,9(7)	59,7(6)				55,2(15)	[13]
—N <sub>2</sub>	61	61	60,5	60,5	60,0	60,0	60,0	[12]
	58	57					54	[26]
	64,1	63,4	62,5	61,4	60,2	59,2	58,4	наш
CO <sub>2</sub>	55	53,4	53,2	54,8	54	54,7	56,3	[13]
—O <sub>2</sub>	55	55	55	55	55	55	55	[12]
	54	52,5	51,2	50,0	49,0	47,6		наш

2.2. Результаты расчетов  $\delta$ .

На практике при определении сдвигов центров линий с учетом вкладов высших порядков по взаимодействию вплоть до четвертого сложно отдельно рассчитать  $\delta$  через параметры  $\bar{b}(i)$  и  $\bar{b}(f)$ . Довольно просто учесть эти порядки, рассматривая среднее  $\bar{b}(i, f)$  для смешанного состояния (28). Однако в этом случае возникает систематическая ошибка, которую можно оценить, сравнивая  $\delta(\bar{b}(i), \bar{b}(f))$  и  $\delta(\bar{b}(i, f))$  для случая только первого и второго порядков по взаимодействию (26). Правомочность такой операции связана с тем, что при рассмотрении элементов подынтегрального выражения (12)  $(\tilde{S}_1 + \tilde{S}_2)(1 - S_2) = (\tilde{S}_1 + \tilde{S}_2) - (\tilde{S}_1 S_2 + \tilde{S}_2 S_2)$  для сдвига видно, что первая часть  $S_1 + S_2$  последнего соотношения определяет сдвиг линии по (26), а вторая —  $(\tilde{S}_1 S_2 + \tilde{S}_2 S_2)$  — для фиксированного типа взаимодействия — состоит из двенадцати элементов:

$$\begin{aligned} & \tilde{S}_{1i} S_{2i}, \quad \tilde{S}_{1i} S_{2f}, \quad \tilde{S}_{1i} S_{2m}; \\ & \tilde{S}_{1f} S_{2i}, \quad \tilde{S}_{1f} S_{2f}, \quad \tilde{S}_{1f} S_{2m}; \\ & \tilde{S}_{2i} S_{2i}, \quad \tilde{S}_{2i} S_{2f}, \quad \tilde{S}_{2i} S_{2m}; \\ & \tilde{S}_{2f} S_{2i}, \quad \tilde{S}_{2f} S_{2f}, \quad \tilde{S}_{2f} S_{2m}. \end{aligned}$$

Восемь элементов из этого набора, подобно элементам  $S_{2m}$  из действительной части  $S_2$ , зависят от смешанных  $\bar{b}(I, f)$ , а четыре остальных  $\tilde{S}_{1i} S_{2i}$ ,  $\tilde{S}_{2i} S_{2i}$ ,  $\tilde{S}_{1f} S_{2f}$ ,  $\tilde{S}_{2f} S_{2f}$  можно записать, как  $(\tilde{S}_{1i} + \tilde{S}_{2i}) S_{2i}(b(i, f))$  и  $(\tilde{S}_{1f} + \tilde{S}_{2f}) S_{2f}(b(i, f))$ . Такой подход возможен, потому что при расчете полуширины замена  $S_2(\bar{b}(i), \bar{b}(f))$  на  $S_2(b(i, f))$  дает погрешность в определении  $\gamma$  не более 1%. При этом получается, что последние четыре элемента так же, как и первые восемь являются смешанными, а следовательно, зависят от  $\bar{b}(i, f)$ .

Таким образом, вторая часть —  $(\tilde{S}_1 S_2 + \tilde{S}_2 S_2)$  может быть выражена через прицельное расстояние  $\bar{b}(i, f)$ . Тогда при расчете сдвигов по (28) ошибка, возникающая при переходе в (28) от  $\bar{b}(i)$ ,  $\bar{b}(f)$  к  $\bar{b}(i, f)$ , определится первой частью вклада в сдвиг с заменой  $\tilde{S}_1(\bar{b}(i), \bar{b}(f)) + \tilde{S}_2(\bar{b}(i), \bar{b}(f))$  на  $\tilde{S}_1(\bar{b}(i, f)) + \tilde{S}_2(\bar{b}(i, f))$ , что соответствует поправке  $\Delta = \delta(\bar{b}(i), \bar{b}(f)) - \delta(\bar{b}(i, f))$  по значениям сдвигов, полученным с помощью (26).

Результаты проведенного выше анализа представлены на рис. 5 для R-ветви колебательной полосы  $\nu_3$  при самоуширении CO<sub>2</sub>. Зависимости  $\delta(\bar{b}(i), \bar{b}(f))$  и  $\delta(\bar{b}(i, f))$  получены с помощью (26), которая записана через мнимые части дифференциального сечения столкновений. Как видно из рис. 5 (кривые 1 и 2), эти зависимости ведут себя по-разному в разных интервалах  $J_i$ . Если для интервала

$J_i = 6 \dots 25$  разница между  $\delta(\bar{b}(i), \bar{b}(f))$ , и  $\delta(\bar{b}(i, f))$  незначительна и не превышает 2 ... 6%, то с возрастанием  $J_i$  в интервале 30 ... 60 она увеличивается до 15 ... 25%. Для  $J_i > 60$ , наоборот, эта разница уменьшается и постепенно исчезает, так как для больших  $J_i$  прицельные расстояния  $\bar{b}(i)$  и  $\bar{b}(f)$  близки друг к другу. Максимальные отличия (рис. 5) наблюдаются для первых  $J_i < 6$ . Если для  $\delta(\bar{b}(i, f))$  (кривая 2) характерно незначительное изменение на этом интервале  $J_i$ , то изменение  $\delta(\bar{b}(i), \bar{b}(f))$ , (кривая 1) проявляется более резко. Наблюдается аномальный ход зависимости с выраженным максимумом для  $J_i = 4$ .

Полученные результаты позволили найти поправку  $\Delta$  во всем рассматриваемом диапазоне  $J_i$ . Она использовалась нами далее для коррекции результатов расчета  $\delta(\bar{b}(i, f))$ , проведенного с учетом вклада третьего и четвертого порядков по взаимодействию. Эти результаты также приведены на рис. 5. Здесь нескорректированные значения изображены кривой 3, а кривая 4 иллюстрирует результаты коррекции. Как видно из рис. 5, учет вклада высших порядков по взаимодействию (ср. кривые 4 и 1) приводит к снижению значений  $\delta$  с разницей вплоть до 30% в интервале  $J_i \approx 6 \dots 38$ . Для  $J_i > 38$  эта разница уменьшается и не превосходит 10%. Из сравнения кривых 3 и 4 видно, что в средней области вращательных квантовых чисел  $J_i = 6 \dots 20$  расчет сдвигов с хорошей точностью можно выполнять по (28) без коррекции. Однако для первых и больших номеров  $J_i$  скорректированные и нескорректированные значения сдвигов существенно отличаются.

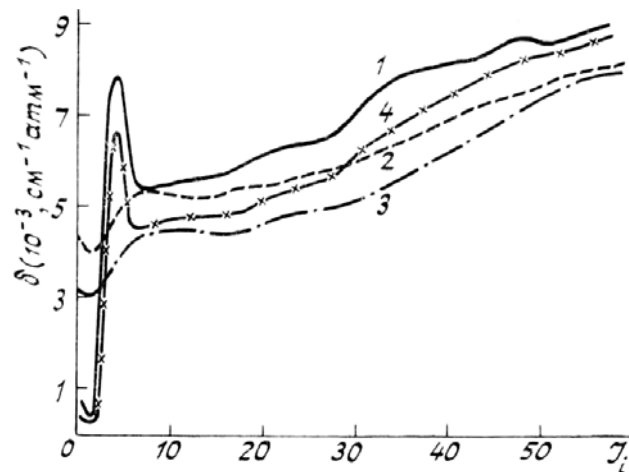


Рис. 5. Значения сдвигов  $\delta$   $\text{CO}_2\text{--CO}_2$  R-ветви полосы  $\nu_3$ : 1 — (26) с  $\bar{b}(i)$  и  $\bar{b}(f)$ , 2 — — — (26) с  $\bar{b}(i, f)$ , 3 — • — (28) с  $b(i, f)$ ; 4 — xxx (29)

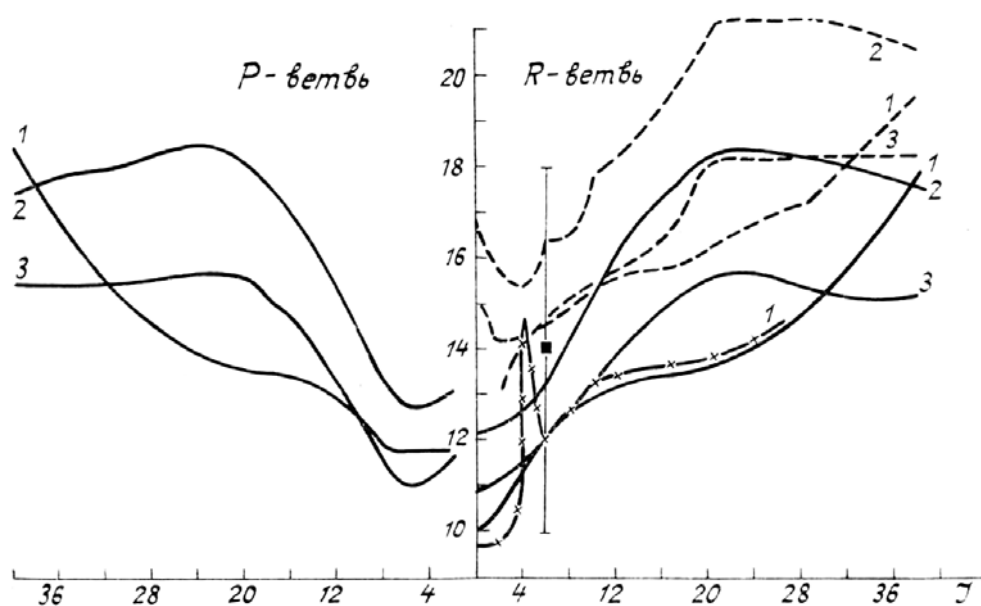


Рис. 6. Значения сдвигов колебательно-вращательных линий полосы  $3\nu_3$  при  $T = 300$  К: 1 —  $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ , 2 —  $\text{CO}_2\text{--N}_2$ , 3 —  $\text{CO}_2\text{--O}_2$ ; — — — (28), — — — (26); эксперимент: ■ —  $\text{CO}_2\text{--CO}_2$  [27]

На рис. 6 приведены значения  $\delta_{\text{CO}_2}$  в другой полосе поглощения  $3\nu_3$ , рассчитанные для разных партнеров столкновения. На рис. 6 представлены наши значения не только для  $R$ -, но и для  $P$ -ветвей. Здесь же представлено единственное экспериментальное значение  $\delta_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} = (R6) = -0,014 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  полученное в [26] с ошибкой  $\pm 0,004 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , которое в пределах погрешностей измерений совпадает с нашими расчетными данными (кривая 1).

Сравнивая результаты расчетов  $\delta$  для разных полос поглощения  $\text{CO}_2$   $\nu_3$  и  $3\nu_3$ , можно заметить, что аномальный ход  $\delta$  в области малых  $J_i = 0 \dots 6$  сглаживается для полосы  $3\nu_3$ . Мы полагаем, что это происходит из-за увеличения степени колебательного возбуждения в полосе  $3\nu_3$  по сравнению с  $\nu_3$  ( $\tilde{S}_{dis}(3\nu_3) > \tilde{S}_{dis}(\nu_3)$ ). Можно ожидать, что дальнейшее увеличение  $\Delta v = v_f - v_i$ , например, для полос поглощения  $5\nu_3$  или  $6\nu_3$ , должно привести к исчезновению аномального максимума.

Т а б л и ц а 6

Значения изменений поляризуемости молекулы  $\text{CO}_2$  в исследуемых колебательных полосах

Полоса	$\nu_3$	$3\nu_3$	$10,4\mu$
$\Delta\alpha, \text{Å}^3$	0,17	0,51	0,34

К сожалению, отсутствие должного набора экспериментальных данных по сдвигам центров спектральных линий не позволяет сделать окончательное заключение относительно  $J_i$  – зависимости сдвигов линий. Тем не менее, на основе представленных результатов можно выделить следующие, на наш взгляд, существенные моменты: 1) переход от смешанных величин  $b(i, f)$ ,  $\bar{v}_2(i, f)$  к отдельным параметрам  $\bar{b}(i)$ ,  $\bar{b}(f)$ ,  $\bar{v}_2(i)$ ,  $\bar{v}_2(f)$  существенно изменяет значения сдвигов; 2) учет вклада третьего и четвертого порядков по взаимодействию в среднем приводит к уменьшению сдвигов на 20 ... 35%; 3) сдвиги линий поглощения  $\text{CO}_2$  чувствительны к колебательному возбуждению.

Следует отметить, что по экспериментальным значениям сдвигов колебательно-вращательных линий двух полос  $3\nu_3$  и  $10,4\mu$   $\text{CO}_2$  –  $\text{CO}_2$  [27, 28] нам удалось определить степень изменения поляризуемости молекул  $\text{CO}_2$  при переходе этой молекулы из нижнего колебательного состояния ( $v_{1н}, v_{2н}, v_{3н}, l_n$ ) в верхнее ( $v_{1в}, v_{2в}, v_{3в}, l_v$ ). Связь величины изменения поляризуемости при переходе из нижнего колебательного состояния в верхнее  $\Delta\alpha$  через параметр  $K_{\text{CO}_2} = 0,17$  находилось в виде

$$\Delta\alpha = \Delta V \cdot K_{\text{CO}_2}, \text{ где параметр } \Delta V = \sum_{i=1}^3 (|v_{iн} - v_{iв}|).$$

Полученные значения  $\Delta\alpha$  для рассматриваемых в работе полос приведены в табл. 6.

## Заключение

Анализ результатов расчета полуширин спектральных линий показал, что без всяких дополнительных подгонок, которые наблюдаются при реализации модели Бонами – Роберта [4], наша модель демонстрирует столь же хорошее совпадение расчетных значений  $\gamma$  с экспериментальными данными.

Следует подчеркнуть, что для  $J_i > 30$ , особенно в случаях  $\text{CO}_2$  –  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  –  $\text{O}_2$ , значения, рассчитанные в нашей модели на основании предположения о прямолинейности траектории взаимодействующих частиц  $b_{\min}(J_i)$ , попадают в область менее  $1,5b_{\text{гк}}$ , для которой согласно модели БР должно происходить искривление траектории. Поскольку для больших вращательных чисел  $J_i$ , наша модель воспроизводит экспериментальные данные лучше, чем модель БР, то можно предполагать, что для  $b \leq 1,5b_{\text{гк}}$  траектория движения частиц остается прямолинейной.

Описанная в этой работе уточненная модель АТКФ одновременно позволяет получить значения и полуширин, и сдвигов спектральных линий поглощения при использовании единых условий и предположений. Рассчитанные значения сдвигов по нашей модели согласуются с экспериментальными данными в пределах погрешностей измерений. В отличие от нашего подхода модель Бонами – Роберта не проверялась на возможность получения сдвигов центров линий.

На основе предложенного нами подхода создана диалоговая файловая система расчетных столкновительных параметров молекул, которая включает в себя файлы температурных коэффициентов и релаксационных характеристик ( $\gamma$ ,  $\delta$ ).

В настоящее время проведены расчеты  $\gamma$  и  $\delta$  для поглощающих молекул  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , результаты которых также хорошо согласуются с экспериментальными данными и по ним готовятся материалы к публикации. На очереди молекулы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. В дальнейшем будет отдельно рассмотрен вопрос о температурной зависимости параметров  $\gamma$  и  $\delta$ , которая проявляется через внутренние состояния системы по-разному для различных температур.

1. Anderson P.W. //Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 64.
2. Tsao C.J., Curnutte B. //JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
3. Frost //J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 1976. V. 9. № 6. P. 1001.
4. Robert D., Bonamy J. //J. de Physique. 1979. V. 40. № 10. P. 923.
5. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. //J. Chem. Phys. 1988. V. 88 (5). P. 2999.
6. Murphy J.S., Boggs J.E. //J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 2. P. 961.
7. Черкасов М.Р. //Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. С. 45.
8. Sharma R.D., Coledonia W.R. //J. Chem.Phys. 1971. V. 54. P. 434.
9. Справочник физико-химических элементов. Л.: Химия, 1972. С. 171.
10. Srivastava R.P., Zaidi H.R. //Can. J. Phys. 1977. V. 55. P. 533.
11. Корн Т., Корн Г. Справочник по математике. М.: Наука, 1973. С. 129.
12. Cousin C., Le Doucen R., Houdean J.P., Boulet C., Henry A. //Appl. Opt. 1986. V. 25. P. 2434.
13. Malathy Devi V., Fridonich B., Jones G.D., Snyder D.G. //J. Mol. Spectr. 1984. V. 105. P. 61.
14. Margottin-Maclou M., Dahoo P., Henry A., Valentin A., Henry L. //J. Mol. Spectr. 1988. V. 131. P. 21.
15. Krishnaji, Srivastava S.L. //J.I Chem. Phys. 1964. V. 41. № 8. P. 2266.
16. Буланин М.О., Булычев В.П., Ходос Э.Б. //Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48(5). С. 883.
17. Robert D., Girand M., Galatry L. //J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 2192.
18. Rosenmann L., Perrin M.Y., Taine J. //J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 2995.
19. Drayson S.R., Young C. //JQSRT. 1967. V. 7. P. 143.
20. McCubbin T.K., Mooney J. and T. R. //JQSRT. 1968. V. 8. P. 1255
21. Arie E., La Come N., Rossetti C. //Can. J. Phys. 1972.1 V. 50. P. 1800.
22. Dumitras D., Alexandresen R., Comanicin N. //Rev. Roum. Phys. 1976. V. 21. P. 301.
23. Bulanin M.O., Bulychev V.P., Khodos E.B. //Opt. Spectrosc. 1980. V. 48. P. 403.
24. Eng R.S., Mants A.W. //J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 331.
25. Abubakar M.S., Shaw J.H. //Appl. Opt. 1986. V. 25. № 7. P. 1196.
26. Rothman L.S. //Appl. Opt. 1981. V. 20. P. 791.
27. Arcas Ph., Arie E., Boulet C. //J. Chem. Phys. 1980. V. 73(10). P. 5383.
28. Агалаков Ю.Г., Буланин М.О., Бернев В.В., Бурцов А.П., Рубинов Ю.А. //Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 53. Вып. 3. С. 493.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
5 августа 1990 г.

**V.V. Zuev, A.I. Petrova. An Improved ATCF Model for Calculating the Absorption Line Half-Widths and Shifts Based on the Account for Finiteness of the Close Distance and Influence of the Internal State on the Relative Velocity.**

The semiclassical ATCF model for an isolated absorption line half-widths and shifts of the atmospheric gas molecules was improved on the basis of examination of elastic collisions and introducing the dependence of an absorbing molecule velocity ( $v_i$ ) as well as the close distance on the rotational quantum number  $J_i$ . For the case of CO<sub>2</sub> molecule a comparison was made between the calculational results on line half-widths and experimental data in two cases. In the first one these were our results, in the other one the calculated data were obtained using earlier popular Bonamy-Robert (BR) model. For small and particularly for large  $J_i$  values good quantitative agreement between our results and experiment is observed though our technique does not use any fitting, in contrast to (BR) approach.

Within the framework of suggested ATCF model version we have carried out some calculations of line centers shifts taking into account the above mentioned effects.