

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

**РЕЗОНАНСНЫЕ ФУНКЦИИ ТЕОРИИ УШИРЕНИЯ И СДВИГА ЛИНИИ  
ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ТРАЕКТОРИЙ**

Исследуется влияние искривления траектории в расчетах сдвигов колебательно-вращательных линий молекул. Используются точные решения классических динамических уравнений для вычисления слагаемого второго порядка функции прерывания. Получена универсальная функция двух приведенных аргументов, не зависящая от параметров потенциала и начальных условий столкновения, позволяющая учесть реальные траектории.

Общепринятое приближение при вычислении интегралов, определяющих резонансные функции ударной теории уширения и сдвига спектральных линий заключается в использовании прямолинейных траекторий относительного движения сталкивающихся частиц [1–5]. Это приближение позволяет упростить вычисление интегралов по времени [1] и дает хорошие результаты для «сильных» столкновений, когда дальнедействующая анизотропная часть межмолекулярного потенциала «прерывает» процесс поглощения или излучения на относительно больших прицельных расстояниях.

Вместе с тем имеется целый ряд примеров, когда это приближение дает большие ошибки при вычислении коэффициентов уширения спектральных линий. В [6–8] были предложены способы учета искривления траектории в рамках полуклассической ударной теории. Они используют модельные представления траектории и в приближении эффективной прямолинейной траектории приводят к тем же резонансным функциям, но с некоторым переопределением параметров. Получаемые при этом поправки к коэффициентам уширения оказываются значительными для слабоуширяющихся линий [9]. Поэтому необходимо более детальное исследование влияния искривления траектории столкновением при расчетах ударных параметров контура линии.

В [10] исследовалось влияние искривления траектории на расчет слагаемого первого порядка функции прерывания, определяющего сдвиг колебательно-вращательной линии в коротковолновой области. Метод основан на использовании точных решений классических уравнений движения, которые, как известно, легко могут быть получены для изотропного потенциала. В настоящей статье этот метод используется для вычисления резонансных функций электростатической части потенциала, определяющих члены второго порядка функции прерывания.

Как показано в [5], резонансная функция  $f_{l_1 l_2}$  может быть представлена в виде суммы произведений Фурье образов межмолекулярного потенциала:

$$f_{l_1 l_2} \approx \frac{1}{2(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \sum_m F_{l_1 l_2}(\omega_{i i'} + \omega_{j j'}) F_{l_1 l_2}^*(\omega_{i i'} + \omega_{j j'}), \quad (1)$$

где

$$F_{l_1 l_2}(\omega) = (-1)^{l_2} \sqrt{\frac{(2L)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \frac{C_{Lm}(\theta(t), \varphi(t))}{r(t)^{L+1}}$$

$$L = l_1 + l_2, \quad -L \leq m \leq L,$$

$$C_{Lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{(L-m)!(L+m)!} e^{im\varphi(t)} P_L^m(\cos \theta(t)). \quad (2)$$

Формула (1) определяет резонансную функцию  $f_{l_1 l_2}$  для отдельного слагаемого в мультипольном разложении межмолекулярного потенциала;  $l_1, l_2$  — мультипольность взаимодействия;  $P_L^m(\cos \theta)$  — присоединенные полиномы Лежандра;  $\omega_{i i'}, \omega_{j j'}$  — частоты виртуальных переходов в поглощающей и уширяющей молекулах соответственно;  $r(t)$  — расстояние между молекулами в момент времени  $t$ ;  $\varphi(t), \theta(t)$  — азимутальный и полярный углы. Выражение (1) определяет резонансную функцию с точностью до множителя.

Для вычисления интеграла по времени в (2) определим координатную систему следующим образом: 1) центр координатной системы поместим в центр масс сталкивающихся частиц; 2) поскольку при опре-

делении  $r(t)$  в дальнейшем будет использоваться некоторый эффективный изотропный межмолекулярный потенциал, вследствие чего траектория будет лежать полностью в одной плоскости, выберем плоскость  $xy$  как плоскость, в которой происходит столкновение, то есть  $z(t) = 0$ ,  $\theta(t) = \pi/2$ . Тогда

$$f_{l_1 l_2} \simeq \frac{(2L)!}{2(2l_1 + 1)!(2l_2 + 1)!V\pi} \sum_{\substack{m \\ (L+m=2p)}} \frac{2^m (L-m)! ((L+m)/2)!}{(L+m)! ((L-m)/2)!} \times \\ \times \left[ \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\cos[\omega t + m\varphi(t)]}{r(t)^{L+1}} \right)^2 + \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\sin[\omega t + m\varphi(t)]}{r(t)^{L+1}} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Решения уравнений движения для изотропного потенциала  $U(r)$  могут быть получены в общем виде [11]:

$$t = \int_{r_c}^r \frac{dr'}{\sqrt{2[E - U(r')]/\mu - M^2/\mu^2 r'^2}} + c_1; \\ \varphi(t) = \int_{r_c}^r \frac{M/\mu r'^2}{\sqrt{2[E - U(r')]/\mu - M^2/\mu^2 r'^2}} dr' + c_2, \quad (4)$$

где  $r_c$  — расстояние наибольшего сближения;  $E = \mu v^2/2$  — кинетическая энергия относительного движения;  $v$  — начальная скорость;  $\mu$  — приведенная масса;  $b$  — прицельный параметр;  $M = \mu b v$  — угловой момент относительного движения. Здесь предполагается, что момент и энергия относительно движения сохраняются.

Как и в [10], используем решения уравнений движения (4) для преобразования интегралов в (3). Константы  $c_1$  и  $c_2$  может выбрать так, чтобы момент времени  $t = 0$  соответствовал наибольшему сближению сталкивающихся частиц и для  $t = -\infty$  координата  $y = -\infty$  (столкновение происходит «вдоль оси  $y$ »), при этом  $c_1 = 0$ , а значение  $c_2$  для вычисления резонансных функций несущественно. Введем в (3) и (4) безразмерную переменную  $y = r/r_c$  и, проведя замену переменных в подынтегральных выражениях, представим (4) в виде

$$f_{l_1 l_2}(\kappa_c) = \frac{2(2L)!B}{V\pi(2l_1 + 1)!(2l_2 + 1)!} \sum_{\substack{m \\ (L+m=2p)}} \frac{2^m (L-m)! ((L+m)/2)!}{(L+m)! ((L-m)/2)!} \times \\ \times \left[ \left( \int_1^{\infty} dy \frac{\cos[A_0(y)\kappa_c + m\sqrt{1 - V(r_c)}A_2(y)]}{y^L \sqrt{y^2 - 1 + V(r_c) - y^2 V(yr_c)}} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left( \int_1^{\infty} dy \frac{\sin[A_0(y)\kappa_c + m\sqrt{1 - V(r_c)}A_2(y)]}{y^L \sqrt{y^2 - 1 + V(r_c) - y^2 V(yr_c)}} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где

$$A_n(y) = \int_1^y \frac{dz}{z^{n-1} \sqrt{z^2 - 1 + V(r_c) - z^2 V(zr_c)}} \quad (6)$$

— введенные в [10] функции и

$$\kappa_c = 2\pi c r_c \omega / v; \quad (7)$$

$$V(r) = 2U(r)/\mu v^2. \quad (8)$$

При получении (5) опущен множитель  $1/v^2 \hbar^2 r_c^{2l_1 + 2l_2}$ , входящий в определение функции прерывания [1]. Постоянная  $b$  должна выбираться так, чтобы значение резонансной функции при  $\kappa_c = 0$  в приближении прямолинейных траекторий равнялось 1. Параметр  $\kappa_c$  — аналог параметра Мессе — определяется так же, как и для обычных резонансных функций, за исключением замены  $b$  на  $r_c$ . При получении (5) использовалось известное соотношение

$$b/r_c = \sqrt{1 - V(r_c)}, \quad (9)$$

определяющее поворотную точку траектории. Отметим, что результат не зависит от постоянной интегрирования  $c_2$ .

Можно сказать, что резонансные функции для электростатической части межмолекулярного потенциала, представленные формулами (5) и (6), учитывают реальные траектории, так как при их получении не использовались упрощающие предположения о траектории и они содержат межмолекулярный потенциал в общем виде. Выражение (5) позволяет вычислить резонансные функции при любом  $U(r)$ , даже заданном численно, например, полученном в результате квантово-химического расчета. Как и обычные функции [1], они зависят от баланса энергии при столкновении обращаются в ноль при  $\kappa \Rightarrow \infty$  (см. (5) и (6)).

Резонансные функции, вычисленные в приближении прямолинейных траекторий [1] или в приближении «эффективных прямолинейных траекторий» [6–8], являются универсальными в том смысле, что они не зависят в явном виде от параметров траектории, и такие величины, как начальная скорость  $v$ , прицельное расстояние  $b$  или параметр  $r_c$ , определяют адиабатический параметр  $\kappa$  — аргумент функции, но не саму функцию. Поэтому, вычислив функцию один раз и составив таблицу ее значений, мы можем использовать результат для любых случаев. В то же время формулы (5) и (6), определяющие саму функцию, содержат  $r_c$  и межмолекулярный потенциал и поэтому резонансные функции оказываются зависящими от параметров потенциала и начальных условий столкновения. Однако для модельных потенциалов (например, потенциала Ленарда–Джонса) можно ввести «приведенные параметры взаимодействия» [10], в этом случае функции (5), (6) вновь становятся «универсальными». В [7] было обнаружено, что для модели параболических траекторий резонансные функции зависят от отношения  $v_c^2 / v_c'^2$ , где  $v_c$  — скорость в момент наибольшего сближения и  $v_c'$  — эффективная скорость [7].

Используя различные приближения при вычислении интегралов в (5), (6), можно получить различные приближенные выражения для резонансных функций.

Приближение прямолинейных траекторий получается, когда  $U(r) = 0$ . В этом случае

$$A_n(y) = \sqrt{y^2 - 1}, \quad A_2(y) = \operatorname{arctg} \sqrt{y^2 - 1}, \quad (10)$$

и после замены переменных  $x = y^2 - 1$

$$f_{l_1, l_2} = \frac{2(2L)! B}{V \pi (2l_1 + 1)! (2l_2 + 1)!} \sum_{\substack{m \\ (L+m=2p)}} 2^m \frac{(L-m)! ((L+m)/2)!}{(L+m)! ((L-m)/2)!} \times \\ \times \left[ \left( \int_0^\infty dx \frac{\cos [\kappa_c x + m \operatorname{arctg} x]}{(x^2 + 1)^{\frac{L+1}{2}}} \right)^2 + \left( \int_0^\infty dx \frac{\sin [\kappa_c x + m \operatorname{arctg} x]}{(x^2 + 1)^{\frac{L+1}{2}}} \right)^2 \right] \quad (11)$$

— обычные выражения для резонансных функций [1, 5].

Следующее приближение, которое можно получить из (5), (6), — это приближение «эффективной прямолинейной траектории» [7]. Для этого разложим в (5), (6)  $U(yr_c)$  в ряд по  $(1-y^2)$  около точки  $y = 1$  и ограничимся первым членом разложения. Можно видеть, что мы снова получим выражение (8), в котором прицельное расстояние  $b$  заменяется на  $r_2$  и скорость  $v$  заменяется на  $v_c = v\sqrt{1 - V(r_c) - r_c V'(r_c)} / 2$ .

Для конкретных вычислений обычно используется потенциал Ленарда–Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon [(\sigma/r_c)^{12} - (\sigma/r)^6].$$

Для этого потенциала  $A_0(y)$  и  $A_2(y)$  имеют следующий вид:

$$A_0(y) = \int_1^y \frac{z dz}{\sqrt{z^2 - 1 + \lambda [\beta^{12} (1 - z^{-10}) - \beta^6 (1 - z^{-4})]}}; \quad (12)$$

$$A_2(y) = \int_1^y \frac{dz}{z \sqrt{z^2 - 1 + \lambda [\beta^{12} (1 - z^{-10}) - \beta^6 (1 - z^{-4})]}}; \quad (13)$$

где введены безразмерные параметры  $\lambda = 8\epsilon/\mu v^2$  и  $\beta = \sigma/r_c$ .

Аналогично (12), (13) можно представить подкоренные выражения в формуле (5). В этом случае резонансные функции зависят от трех величин:  $\kappa$  — адиабатического параметра и «приведенных параметров взаимодействия»  $\lambda$  и  $\beta$ . Очевидно, что, вычислив резонансные функции для различных значений  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$  и составив достаточно подробные таблицы, мы можем использовать их для любых молекул при различных значениях  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $b$ ,  $v$ . Таким образом, резонансные функции (5), как и функции, полученные ранее в приближении прямолинейных траекторий, можно рассматривать как универсальные.

Из формул (5)–(13) видно, что область определения  $f_{1/2}$  как функций  $\lambda$  и  $\beta$  связана с классически допустимой областью движения. Как и в [10], можно показать, что требование неотрицательности подкоренных выражений в (5)–(13) дополняется неравенством  $y \geq 1$  (или  $z \geq 1$  для (12), (13)), что соответствует инфинитным траекториям. При этом, как и в [10], предполагается, что финитные траектории, соответствующие связанным или метастабильным состояниям, не дают вклада в сдвиг и уширение.

Таким образом, учет искривления траектории не меняет основных соотношений ударной теории (в рамках использованных приближений), но приводит к переопределению резонансных функций. В связи с этим можно использовать точные решения уравнений движения, не прибегая к модельному представлению траектории. Новые резонансные функции приобретают «универсальный» характер, поскольку зависят от «приведенных параметров взаимодействия»  $\lambda$  и  $\beta$ .

Авторы выражают благодарность Ю.Н. Пономареву за многочисленные обсуждения роли эффекта искривления траектории в формировании сдвига линий.

1. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT, 1962. V. 2. P. 41.
2. Frost B.S. // J. Phys. 1976. V. B9. P. 1001.
3. Boulet C., Robert D., Galatry L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302.
4. Cattani M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4566.
5. Leavitt P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5432.
6. Tipping R.H., Herman R.M. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1970. V. 10. P. 881.
7. Robert D., Bonamy J. // J. de Phys. (Paris). 1978. V. 40. P. 923.
8. Berard M., Lallemand P. // JQSRT. 1978. V. 19. P. 378.
9. Hartman J.M., Taine J., Bonamy J. et al. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 144.
10. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. № 9. С. 907–917.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1972. 203 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
3 сентября 1992 г.

A.D. Bykov, N.N. Lavrentieva, L.N. Sinitza. **The Resonance Functions of the Line Broadening and Shift Theory for the Real Trajectories.**

The influence of a trajectory bending is studied by means of calculation of the vibrational-rotational line shifts of molecules. The exact solutions of the classic dynamics equations are used to evaluate the second order summand of the interruption function. The universal function of two reduced arguments independent of the potential parameters and the initial conditions of a collision has been derived, which makes it possible the real trajectories to be taken into account.