

Н.Н. Лаврентьева¹, В.И. Стариков^{1,2}

Аппроксимация резонансных функций для реальных траекторий в ударной теории уширения.

I. Электростатические взаимодействия, действительные части

¹Институт оптики атмосферы СО РАН,²Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г.Томск

Поступила в редакцию 14.04.2005 г.

Предложена аналитическая формула для аппроксимации резонансных функций в теории уширения и сдвига спектральных линий молекул, учитывающих криволинейность траекторий сталкивающихся частиц. Полученное выражение представляет собой отрезок ряда по степеням гиперболических тангенсов «th(z)». Определены коэффициенты этого ряда для случая траекторий, задаваемых межмолекулярным потенциалом взаимодействия (6–12) Леннарда–Джонса. Приводятся их значения для случая электростатических взаимодействий, рассмотрены действительные части резонансных функций, необходимых для расчетов коэффициентов уширения.

Введение

Знание таких параметров контура, как коэффициенты уширения (γ) и сдвига (δ) спектральных линий молекул давлением различных газов, необходимо в различных приложениях, в частности они нужны для надежного выбора частоты зондирования молекулярных примесей в атмосфере Земли. С другой стороны, они содержат информацию о потенциале межмолекулярного взаимодействия, зависящего от поляризуемости, дипольного, квадрупольного и других моментов сталкивающихся молекул.

Для численного определения δ и γ необходимо знать функцию прерывания $S(b)$, которая определяется по временной теории возмущений и зависит от матричных элементов межмолекулярного потенциала взаимодействия в базе колебательно-вращательных волновых функций сталкивающихся молекул [1–3]. В выражение для матричных элементов входит множитель

$$F_{l_1 l_2 LM}^{(n)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} C_{LM}[r(t)] B_{l_1 l_2}^{(n)}[r(t)], \quad (1)$$

который является Фурье-образом коэффициентов межмолекулярного потенциала. В (1) индексы l_1 и l_2 определяют ранг тензора физических величин сталкивающихся молекул 1 и 2 соответственно (например, это 2^l -польные моменты); C_{LM} – сферические гармоники, зависящие от расстояния $r(t)$ между молекулами; t – время; индекс n различает взаимодействия разных типов, но имеющих один тензорный характер, и наконец, функция $B[r(t)]$ определяет зависимость от расстояния $r(t)$. Об-

ширные расчеты δ и γ проводились и проводятся в приближении прямолинейных траекторий, в котором зависимость $r(t)$ определяется соотношениями: $x(t) = b$, $y(t) = vt$, $z(t) = 0$, если взаимодействие идет в x - y -плоскости, так что $r(t) = (b^2 + vt^2)^{1/2}$, где v – относительная скорость молекул; b – прицельный параметр. В этом приближении резонансные функции получены в серии работ [1–7], например функции $f_1(k)$, $f_2(k)$, $f_3(k)$ [действительные части $f_{l_1 l_2}(k)$ резонансных функций $F(k)$] для диполь-дипольного ($l_1 = l_2 = 1$), диполь-квадрупольного ($l_1 = 1, l_2 = 2$) и квадруполь-квадрупольного ($l_1 = l_2 = 2$) взаимодействий имеют вид

$$\begin{aligned} f_1(k) &= (k^4/4)[K_2(k)^2 + 4K_1(k)^2 + 3K_0(k)^2], \\ f_2(k) &= (k^6/64)[K_3(k)^2 + 6K_2(k)^2 + 15K_1(k)^2 + 10K_0(k)^2], \\ f_3(k) &= (k^8/2304)[K_4(k)^2 + 8K_3(k)^2 + 28K_2(k)^2 + \\ &+ 56K_1(k)^2 + 35K_0(k)^2]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь параметр адиабатичности $k = 2\pi cb(\omega_{i' i} + \omega_{22'})/v$ зависит от колебательно-вращательных (КВ) частот переходов $\omega_{i' i} = E_i - E_{i'}$; $\omega_{22'} = E_2 - E_{2'}$ (E_i, E_2 – КВ-уровни энергии молекул 1 и 2); $K_n(k)$ – функции Бесселя.

Приближение прямолинейных траекторий не является корректным в ряде случаев. Например, в работах [8,10] проведена оценка влияния отклонения от приближения прямолинейных траекторий на сдвиги уровней молекулы водяного пара, вызванных давлением различных буферных газов. Показано, что учет криволинейности траекторий сталкивающихся частиц может давать поправку в сдвиги уров-

ней поглощения водяного пара до 40%, когда сдвиги обусловлены давлением атомов инертных газов.

В работе Робера–Бонами [9] была предложена модель параболических траекторий. В этой модели зависимость $r(t)$ определяется соотношением $r(t) = (r_c^2 + v'_{,c}t^2)^{1/2}$, в котором r_c – расстояние наибольшего сближения между молекулами; $v'_{,c}$ – кажущаяся («apparent») относительная скорость, найденная в [9] для потенциала Леннарда–Джонса (6–12). Траектория сталкивающихся частиц имеет вид параболы. Полученные в этом приближении резонансные функции, частично приведенные в [9], зависят от r_c и $v'_{,c}$.

Наиболее последовательный способ расчета резонансных функций $f(k)$, учитывающих криволинейность траекторий сталкивающихся частиц, определяемых произвольным межмолекулярным потенциалом взаимодействия, развит в работах [10, 11] (см. также [8]). В этих работах получено общее выражение для действительной части резонансных функций $f_{h_2}(k)$. Значения этих функций для конкретных значений аргумента k могут быть получены только численно.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы на основе общего соотношения для резонансных функций из [8, 10, 11] получить резонансные функции в аналитическом виде для различных значений параметров изотропной части межмолекулярного потенциала взаимодействия, который выбран в форме потенциала (6–12) Леннарда–Джонса. Для параметров этого потенциала получено много данных для различных пар взаимодействующих частиц.

Разложение в ряды гиперболических тангенсов «th(z)»

Определение резонансных функций в [10, 11] основано на известных из классической механики [14] выражениях для динамических уравнений, из которых следует, что зависимость расстояния $r(t)$ от времени t определяется соотношением

$$\frac{dr(t)}{dt} = \{2[E - U(r)]/\mu - M^2/\mu^2 r^2\}^{1/2}, \quad (3)$$

где $E = mv^2/2$ – энергия; $M = mbvm^{-1} = m^{-1,1} + m^{-1,2}$ – приведенная масса частиц; $U(r)$ – потенциал взаимодействия. Прямой расчет Фурье-образа (1) приводит к следующему выражению для резонансных функций:

$$f_{h_2}(k) = \frac{2(2L)!B}{(2l_1 + 1)!(2l_2 + 1)!} \times \sum_{m=L+2p}^L \frac{(L+m-1)!(L-m-1)!!}{(L+m)!!(L-m)!!} \times \left\{ \int_1^\infty dy \frac{\cos[A_0(y)k_c + m\sqrt{1-V(r_c)}A_2(y)]}{y^L \sqrt{y^2 - 1 - V(r_c)} - y^2 V(yr_c)} \right\}^2, \quad (4)$$

где

$$A_n(y) = \int_1^y \left\{ \frac{dz}{z^{n-1} \sqrt{z^2 - 1 - V(r_c)} - z^2 V(zr_c)} \right\}^2, \quad (5)$$

B – нормировочный множитель, выбираемый так, чтобы

$$f_{h_2}(k) = 1; \quad k_c = 2\pi r_c(\omega_{i1} + \omega_{22})/v;$$

параметр r_c определяется из решения уравнения

$$(b/r_c)^2 = 1 - V(r_c), \quad (6)$$

а

$$V(r) = 2U(r)/mv^2.$$

Для потенциала (6–12) Леннарда–Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right\} \quad (7)$$

уравнение (6) принимает вид

$$\lambda\{\beta^{12} - \beta^6\} + (b^*)^2\beta^2 - 1 = 0, \quad (8)$$

в котором

$$\lambda = 8\epsilon/mv^2; \quad \beta = (\sigma/r_c); \quad b^* = b/\sigma. \quad (9)$$

Для произвольного типа потенциала $U(r)$ значения $f_{h_2}(k)$ могут быть получены только численно. В частном случае $U(r) = 0$ выражения $f_{h_2}(k)$ (4) переходят в известные выражения (2) для резонансных функций в приближении прямолинейных траекторий. Вид функций $f_1(x)$, $f_2(x)$ и $f_3(x)$ ($x \equiv k$) приведен на рис. 1–3 соответственно.

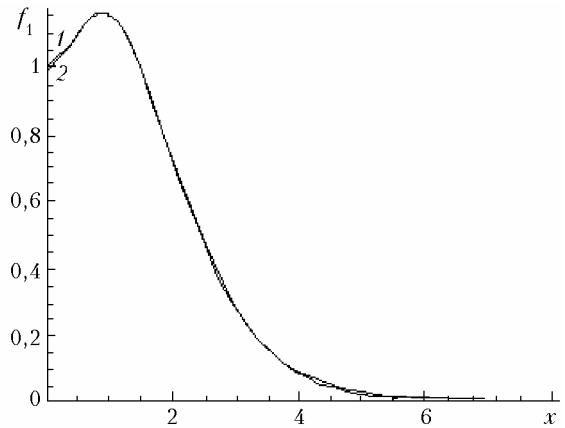


Рис. 1. Точная (2) (кривая 1) ($f_1(x=0) = 1$) и модельная (12) кривая (2) резонансные функции $f_1(x)$

Кривые хорошо моделируются отрезком ряда

$$f^{(m)}(x) = a_0 + a_1 \text{th}(z) + a_2 \text{th}^2(z) + a_3 \text{th}^3(z), \quad (10)$$

$$z = \alpha(x - x_e),$$

в которых параметры a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , α и x_e определяются из условия наилучшего, в смысле метода наименьших квадратов, совпадения модельной

кривой $f^{(m)}(x)$ и точной $f(x)$, заданной соотношениями (2). Анализ показывает, что параметры a_2 и a_3 являются коррелируемыми и один из них должен быть фиксирован, например к нулю. Это приводит к двум эквивалентным представлениям для резонансных функций:

$$f^{(m)}(x) = a_0 + a_1 \operatorname{th}(z) + a_2 \operatorname{th}^2(z), \quad (11)$$

$$f^{(m)}(x) = a_0 + a_1 \operatorname{th}(z) + a_3 \operatorname{th}^3(z). \quad (12)$$

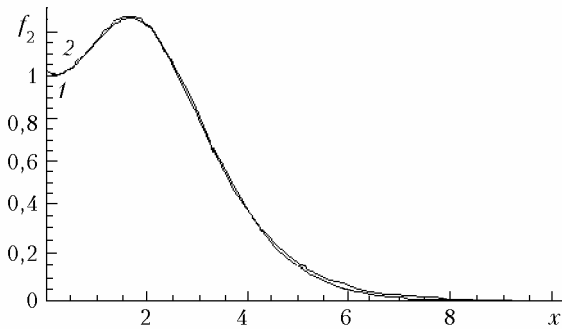


Рис. 2. Точная (2) (кривая 1) ($f_2(x=0) = 1$) и модельная (12) (кривая 2) резонансные функции $f_2(x)$

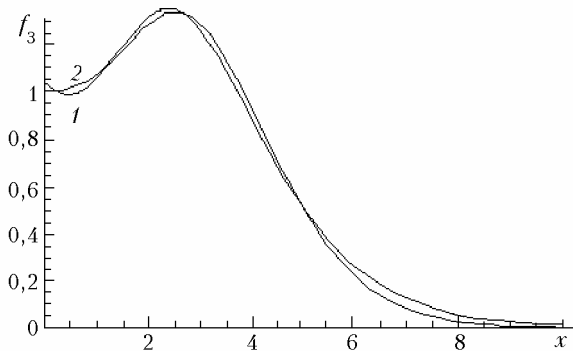


Рис. 3. Точная (2) (кривая 1) ($f_3(x=0) = 1$) и модельная (12) (кривая 2) резонансные функции $f_3(x)$

Параметр $a_0 = -a_1 - a_2$ для $f^{(m)}(x)$ (11) и $a_0 = -a_1 - a_3$ для $f^{(m)}(x)$ (12). Такой выбор параметра a_0 обеспечивает правильную асимптотику резонансных функций при больших x . Для случая прямолинейных траекторий модельные кривые $f^{(m)}(x)$ (12) также представлены на рис. 1–3. Видно хорошее совпадение кривых, заданных модельными и точными резонансными функциями.

Соотношения (11), (12) не имеет смысла применять в случае прямолинейных траекторий. Однако оказывается, что модельные кривые (11), (12) пригодны и для аппроксимации точных функций типа (4).

Определение параметров модельных функций

Для произвольного типа потенциала $U(r)$ значения функций $f_{l_1 l_2}(x)$, как отмечалось выше, могут быть получены только численно. Нами были рассчитаны значения резонансных функций $f_{l_1 l_2}(x)$

с $l_1, l_2 = 1, 2$ и 3 для значений x от 0 до $7,9$ с интервалом $0,1$ для $0 \leq x \leq 1,4$ и с интервалом $0,5$ для $1,4 \leq x \leq 7,9$. Использовался изотропный потенциал взаимодействия в форме (7), при этом расчеты проведены для значений $\lambda = 0,3; 0,7; 1,2; 1,7$ и значений $\beta = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 0,98$ и 1 . Для моделирования точных функций была выбрана функция $f^{(m)}(x)$ (12). Коэффициенты этой функции зависят от параметров λ и β потенциала (7) и, таким образом:

$$f_{l_1 l_2}^{(m)}(x, \lambda, \beta) = a_1(\lambda, \beta)(\operatorname{th}[z(\lambda, \beta)] - 1) + a_3(\lambda, \beta)(\operatorname{th}^3[z(\lambda, \beta)] - 1), \quad (13)$$

$$z(\lambda, \beta) = \alpha(\lambda, \beta)[x - x_e(\lambda, \beta)].$$

Всякий раз для фиксированной пары значений λ и β коэффициенты в (13) определялись методом наименьших квадратов из подгонки $f_{l_1 l_2}^{(m)}(x, \lambda, \beta)$ (13) к $f_{l_1 l_2}(x, \lambda, \beta)$ (4). Для функций $f_1^{(m)}$, $f_2^{(m)}$ и $f_3^{(m)}$ коэффициенты показаны в табл. 1–3 соответственно.

Таблица 1

Значения параметров резонансной функции $f_1^{(m)}(x, \lambda, \beta)$ для потенциала (6–12) Леннарда–Джонса

λ	β	a_1	$-a_3$	α	x_e
0	0	0,4228	1,4975	0,6138	0,3682
0,2	0,3	0,4329	1,5031	0,6310	0,4107
0,7	0,3	0,4333	1,5035	0,6311	0,4114
1,2	0,3	0,4336	1,5040	0,6312	0,4121
1,7	0,3	0,4340	1,5044	0,6313	0,4128
0,2	0,5	0,4358	1,5067	0,6317	0,4162
0,7	0,5	0,4435	1,5165	0,6337	0,4303
1,2	0,5	0,4514	1,5265	0,6357	0,4445
1,7	0,5	0,4595	1,5370	0,6377	0,4587
0,2	0,7	0,4518	1,5255	0,6356	0,4459
0,7	0,7	0,5032	1,5899	0,6482	0,5357
1,2	0,7	0,5618	1,6678	0,6626	0,6277
1,7	0,7	0,6317	1,7636	0,6796	0,7231
0,2	0,75	0,4578	1,5310	0,6368	0,4578
0,7	0,75	0,5259	1,6140	0,6535	0,5780
1,2	0,75	0,6075	1,7207	0,6737	0,7022
1,7	0,75	0,7148	1,8643	0,6996	0,8325
0,2	0,8	0,4613	1,5311	0,6374	0,4674
0,7	0,8	0,5378	1,6161	0,6562	0,6113
1,2	0,8	0,6310	1,7302	0,6802	0,7596
1,7	0,8	0,7621	1,8943	0,7124	0,9125
0,2	0,85	0,4577	1,5173	0,6356	0,4665
0,7	0,85	0,5180	1,5608	0,6500	0,6078
1,2	0,85	0,5847	1,6213	0,6693	0,7509
1,7	0,85	0,6727	1,7112	0,6952	0,8938
0,2	0,9	0,4392	1,4764	0,6291	0,4418
0,7	0,9	0,4496	1,4192	0,6279	0,5257
1,2	0,9	0,4574	1,3749	0,6312	0,6155
1,7	0,9	0,4676	1,3444	0,6388	0,7091
0,2	0,95	0,3996	1,3969	0,6144	0,3695
0,7	0,95	0,3613	1,2265	0,5851	0,2989
1,2	0,95	0,3464	1,1194	0,5659	0,2591
1,7	0,95	0,3370	1,0411	0,5528	0,2409
0,2	1,0	0,3492	1,2886	0,5877	0,2092
0,7	1,0	0,4632	1,1875	0,5192	-0,2645
1,2	1,0	1,0471	1,4514	0,4739	-0,8032
1,7	1,0	3,0252	2,4069	0,4402	-1,4944

Таблица 2

Значения параметров резонансной функции $f_2^{(m)}(x, \lambda, \beta)$ для потенциала (6–12) Леннарда–Джонса

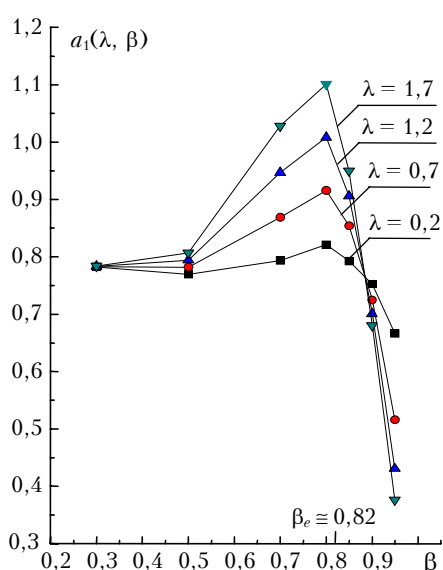
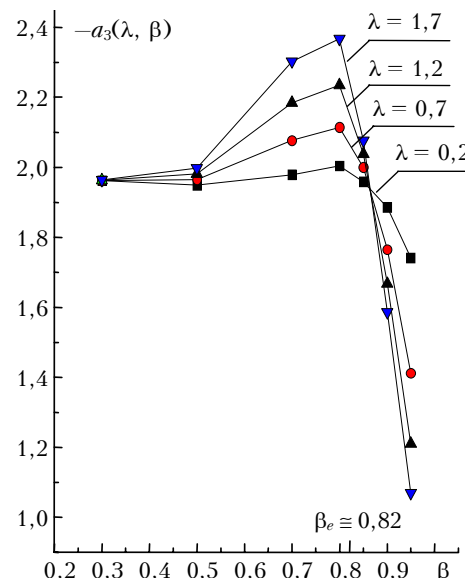
λ	β	a_1	$-a_3$	α	x_e
0	0	0,5883	1,7237	0,4858	0,9507
0,2	0,3	0,6092	1,7417	0,4912	0,9772
0,7	0,3	0,6098	1,7424	0,4912	0,9779
1,2	0,3	0,6104	1,7431	0,4913	0,9785
1,7	0,3	0,6109	1,7438	0,4913	0,9792
0,2	0,5	0,6135	1,7472	0,4914	0,9824
0,7	0,5	0,6249	1,7617	0,4921	0,9959
1,2	0,5	0,6364	1,7765	0,4928	1,0095
1,7	0,5	0,6480	1,7916	0,4934	1,0231
0,2	0,7	0,6364	1,7747	0,4925	1,0113
0,7	0,7	0,7074	1,8645	0,4959	1,0974
1,2	0,7	0,7836	1,9652	0,4989	1,1840
1,7	0,7	0,8662	2,0788	0,5013	1,2705
0,2	0,75	0,6442	1,7825	0,4927	1,0230
0,7	0,75	0,7357	1,8948	0,4963	1,1383
1,2	0,75	0,8344	2,0238	0,4990	1,2530
1,7	0,75	0,9418	2,1726	0,4997	1,3642
0,2	0,8	0,6479	1,7822	0,4923	1,0327
0,7	0,8	0,7463	1,8929	0,4946	1,1709
1,2	0,8	0,8488	2,0180	0,4954	1,3050
1,7	0,8	0,9543	2,1588	0,4924	1,4281
0,2	0,85	0,6396	1,7614	0,4906	1,0335
0,7	0,85	0,7106	1,8126	0,4889	1,1716
1,2	0,85	0,7762	1,8666	0,4862	1,3019
1,7	0,85	0,8361	1,9222	0,4808	1,4188
0,2	0,9	0,6069	1,7005	0,4863	1,0128
0,7	0,9	0,6016	1,6131	0,4761	1,1023
1,2	0,9	0,5970	1,5427	0,4677	1,1904
1,7	0,9	0,5936	1,4856	0,4605	1,2751
0,2	0,95	0,5358	1,5787	0,4778	0,9499
0,7	0,95	0,4274	1,3135	0,4521	0,9074
1,2	0,95	0,3685	1,1485	0,4333	0,8862
1,7	0,95	0,3315	1,0331	0,4187	0,8788
0,2	1,0	0,4202	1,3903	0,4624	0,8128
0,7	1,0	0,2490	1,0154	0,4120	0,4653
1,2	1,0	0,2316	0,8820	0,3759	0,1131
1,7	1,0	0,2996	0,8538	0,3478	-0,2763

Таблица 3

Значения параметров резонансной функции $f_3^{(m)}(x, \lambda, \beta)$ для потенциала (6–12) Леннарда–Джонса

λ	β	a_1	$-a_3$	α	x_e
0	0	0,7540	1,9291	0,3923	1,4380
0,2	0,3	0,7823	1,9613	0,3960	1,4642
0,7	0,3	0,7829	1,9620	0,3960	1,4649
1,2	0,3	0,7835	1,9628	0,3959	1,4655
1,7	0,3	0,7841	1,9636	0,3960	1,4662
0,2	0,5	0,7696	1,9482	0,3938	1,4534
0,7	0,5	0,7820	1,9645	0,3939	1,4673
1,2	0,5	0,7944	1,9810	0,3939	1,4812
1,7	0,5	0,8070	1,9979	0,3939	1,4951
0,2	0,7	0,7939	1,9786	0,3936	1,4832
0,7	0,7	0,8687	2,0766	0,3929	1,5709
1,2	0,7	0,9466	2,1841	0,3915	1,6572
1,7	0,7	1,0280	2,3029	0,3893	1,7416
0,2	0,8	0,8210	2,0033	0,3945	1,5222
0,7	0,8	0,9157	2,1144	0,3900	1,6628
1,2	0,8	1,0080	2,2342	0,3837	1,7954
1,7	0,8	1,1010	2,3669	0,3758	1,9212
0,2	0,85	0,7927	1,9587	0,3910	1,5085
0,7	0,85	0,8541	1,9994	0,3835	1,6527
1,2	0,85	0,9055	2,0378	0,3751	1,7857
1,7	0,85	0,9495	2,0757	0,3659	1,9094
0,2	0,9	0,7523	1,8856	0,3882	1,4902
0,7	0,9	0,7249	1,7655	0,3755	1,5925
1,2	0,9	0,7011	1,6673	0,3643	1,6893
1,7	0,9	0,6803	1,5853	0,3544	1,7809
0,2	0,95	0,6666	1,7407	0,3829	1,4308
0,7	0,95	0,5160	1,4126	0,3614	1,4113
1,2	0,95	0,4308	1,2099	0,3452	1,4106
1,7	0,95	0,3760	1,0696	0,3323	1,4211
0,2	1,0	0,5253	1,5138	0,3736	1,2983
0,7	1,0	0,2726	1,0323	0,3359	0,9956
1,2	1,0	0,1811	0,8232	0,3080	0,7081
1,7	1,0	0,1503	0,7145	0,2860	0,4074

На рис. 4, 5 показаны зависимости параметров $a_1(\lambda, \beta)$ и $a_3(\lambda, \beta)$ от β при различных λ для функции $f_2^{(m)}$, отвечающей за диполь-квадрупольное взаимодействие.

Рис. 4. Зависимость коэффициента $a_1(\lambda, \beta)$ модельной резонансной функции $f_2^{(m)}$ от параметров λ, β (9)Рис. 5. Зависимость коэффициента $-a_3(\lambda, \beta)$ модельной резонансной функции $f_2^{(m)}$ от параметров λ, β (9)

Такая зависимость типична и проявляется для всех параметров a_1 , a_3 , α и x_e всех резонансных функций. Хорошо видно, что форма кривых на рис. 4, 5 соответствует форме используемого потенциала. При этом значение $\beta = 0$ соответствует приближению прямолинейных траекторий, значение β_e – точке минимума на потенциале взаимодействия.

Приближение средней тепловой скорости

Отметим, что параметры λ и β в резонансных функциях (10)–(13) не являются постоянными величинами, они зависят от относительной скорости v и прицельного параметра b через соотношения (9), т.е. $\lambda = \lambda(v, b)$, $\beta = \beta(v, b)$. Оценку средних значений $\lambda_{\text{ср}}$ и $\beta_{\text{ср}}$ этих функций можно сделать, если для v использовать среднюю тепловую скорость молекул. В приближении средней тепловой скорости молекул

$$\lambda_{\text{ср}} = 8\varepsilon / (3k_B T),$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура. Оценку $\beta_{\text{ср}}$ можно получить, если вместо параметра b в уравнении (8) подставить параметр b_0 , получаемый как решение уравнения

$$S(b_0) = 1, \quad (14)$$

используемого в теории Андерсона–Тсао–Карната (АТС) [1, 2], причем в этом уравнении параметр адиабатичности k равен нулю для всех виртуальных переходов. Параметры $\lambda_{\text{ср}}$, $\beta_{\text{ср}}$ для ряда важных для практического применения смесей водяного пара приведены в табл. 4 (см. также [8]).

Таблица 4

Параметры $\lambda_{\text{ср}}$ и $\beta_{\text{ср}}$ для случаев столкновений H_2O с различными буферными газами ($T = 273 \text{ K}$) для потенциала Леннарда–Джонса (6–12)

Система	$\varepsilon/k_B, \text{ K}$	$\sigma, \text{ \AA}$	$b_0, \text{ \AA}$	$\lambda_{\text{ср}}$	$\beta_{\text{ср}}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	92,0 ^a	3,23 ^a	11,38	0,90	0,28
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$	356,0 ^b	2,72 ^b	11,38	3,48	0,24
$\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$	152,4	3,76	11,79	1,49	0,32
$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	109,4	3,51	4,70	1,07	0,83
$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	132,0	3,86	6,40	1,29	0,62
$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	104,3	3,35	3,05	1,02	1,02
$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$	31,54	3,0715	2,05	0,31	1,02
$\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$	58,86	3,17	2,59	0,58	1,05
$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	107,98	3,496	3,44	1,05	1,00
$\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$	129,01	3,59	3,78	1,26	0,99
$\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$	146,65	3,84	4,16	1,43	0,98

^aЗначения b_0 взяты из [8], они найдены из решения уравнения (14), в котором параметр адиабатичности $k = 0$ для всех виртуальных переходов. Параметры потенциала Леннарда–Джонса, помеченные буквами a , b , взяты из [12], причем случай b соответствует определению параметров из второго вириального коэффициента; остальные параметры потенциала взяты из [13].

Из табл. 4 видно, что во всех случаях, за исключением смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$ и, быть может, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, значение β близко к значению β_e , которое характеризует максимальное отклонение от приближения прямолинейных траекторий. Для параметров $\lambda_{\text{ср}}$ и $\beta_{\text{ср}}$, указанных в табл. 4 для $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, были определены резонансные функции $f_2^{(m)}$ и $f_3^{(m)}$. Функция $f_2^{(m)}$, определяющая диполь-квадрупольное взаимодействие, приведена на рис. 6.

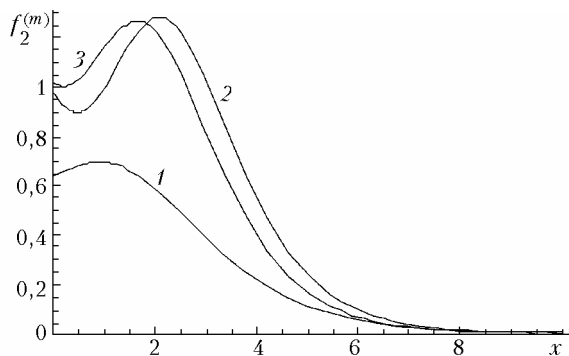


Рис. 6 Резонансные функции $f_2^{(m)}(x, \lambda_{\text{ср}}, \beta_{\text{ср}})$ для $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ (2), $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ (1) и в приближении прямолинейных траекторий (3). Для расчета использовались приближение средней тепловой скорости молекул и соотношение (14)

Здесь же для сравнения приведена резонансная функция $f_2^{(m)}(\lambda = 0, \beta = 0)$, соответствующая приближению прямолинейных траекторий. Видно, что различия в резонансных функциях существенны.

Экстраполяционные соотношения для параметров резонансных функций

В методе АТС значение β (при данном λ) определяется через решение уравнения (14) для каждой линии отдельно. Поэтому следующим этапом было построение экстраполяционных соотношений для функций $a_i(\lambda, \beta)$ ($i = 1, 3$), $\alpha(\lambda, \beta)$ и $x_e(\lambda, \beta)$. Из рис. 4, 5 видно, что экстраполяционные соотношения могут быть разными для разных интервалов параметра β . В настоящей работе мы остановились на построении экстраполяционных соотношений для интервала $0 \leq \beta \leq 0,9$. В этот интервал попадают значения $\beta \approx \beta_e$, соответствующие минимуму на потенциале взаимодействия молекул, который определяет максимальное отклонение резонансных функций $f^{(m)}(\lambda, \beta)$ от функций $f_2^{(m)}(\lambda = 0, \beta = 0)$ в модели прямолинейных траекторий. Для этого интервала, исходя из рис. 4 и 5, экстраполяционные формулы были выбраны в виде

$$\begin{aligned} a_1(\lambda, \beta) &= a_{10} + a_{1\lambda}\lambda / \text{ch}[a_{1\beta}(\beta - \beta_{1e})], \\ a_3(\lambda, \beta) &= a_{30} + a_{3\lambda}\lambda / \text{ch}[a_{3\beta}(\beta - \beta_{3e})], \\ \alpha(\lambda, \beta) &= \alpha_0 + \alpha_{\lambda\beta}\lambda\beta^2, \\ x_e(\lambda, \beta) &= x_{e0} + x_{\lambda\beta}\lambda\beta^2. \end{aligned} \quad (15)$$

Параметры экстраполяционных формул (15) для резонансных функций

Функция	a_{10}	$a_{1\lambda}$	$a_{1\beta}$	β_{1e}	α_0	$\alpha_{\lambda\beta}$
$f_1(x)$	0,4228±0,0180	0,1745±0,0286	6,08±0,74	0,994±0,061	0,6138±0,0105	0,0*
$f_2(x)$	0,5883±0,0500	0,1852±0,0075	7,18±0,63	0,898±0,061	0,4858±0,0530	0,0*
$f_3(x)$	0,754±0,014	0,2231±0,0132	8,96±0,55	0,8*	0,3923±0,0204	0,0*
	a_{30}	$a_{3\lambda}$	$a_{3\beta}$	β_{3e}	x_{e0}	$x_{\lambda\beta}$
$f_1(x)$	-1,4975±0,246	-0,112±0,007	13,26±0,86	0,773±0,004	0,368±0,006	0,315±0,007
$f_2(x)$	-1,724±0,047	-0,174±0,025	12,27±0,71	0,784±0,004	0,951±0,013	0,369±0,007
$f_3(x)$	-1,929±0,125	-0,342±0,026	16,92±0,26	0,763±0,002	1,438±0,032	0,382±0,014

*Параметры фиксированы в подгонке.

В формулах (15) параметры a_{10} , a_{30} , α_0 и x_{e0} определяют резонансные функции в приближении прямолинейных траекторий. Параметры $a_{1\lambda}$, ..., $x_{\lambda\beta}$ были определены из подгонки $f_{i,\lambda}^{(m)}(x, \lambda, \beta)$ к значениям точных функций $f_{i,\lambda}(x, \lambda, \beta)$ (4) для разных x , λ и β . Полученные параметры приведены в табл. 5.

В качестве величины, определяющей качество подгонки, выбрано среднее квадратическое отклонение

$$\text{RMS} = \left\{ \sum_i^I \frac{(f_i^{(m)} - f_i)^2}{(I - L)} \right\}^{1/2},$$

в котором $f_i^{(m)}$, f_i — значения модельных и точных резонансных функций; $I = 588$ — общее число используемых значений; $L = 13$ — число используемых подгоночных параметров. Для функций $f_1^{(m)}(x)$, $f_2^{(m)}(x)$ и $f_3^{(m)}(x)$ значения RMS равны $1,65 \cdot 10^{-3}$, $2,3 \cdot 10^{-3}$ и $2,6 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Заключение

Данные, представляющие основной результат работы, приведены в табл. 1–3 и 5. Представленные здесь параметры позволяют определить значения резонансных функций $f_1^{(m)}(x)$, $f_2^{(m)}(x)$ и $f_3^{(m)}(x)$ для произвольных x . Рис. 6 показывает, что эти значения могут существенно отличаться от значений, полученных в приближении прямолинейных траекторий.

Применение развитого подхода к расчету уширения линий и сдвигов молекул и его дальнейшее развитие будут представлены в следующих работах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № НШ–373.2003.5) и фонда INTAS (грант № 03-51-3394).

1. Anderson P.W. Pressure broadening in the microwave and infra-red region // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647–661.

N.N. Lavrent'eva, V.I. Starikov. Approximation of resonance functions for real trajectories in the impact broadening theory. Part 1. Electrostatic interactions, real parts.

An analytical formula is proposed for approximation of resonance functions in the broadening theory and for shift of molecular spectral lines. This formula accounts for the curvature of trajectories of colliding particles. The equation obtained is a part of a power series in terms of hyperbolic tangents thz. The coefficients of this series are determined for the case of trajectories defined by the Lennard-Jones 6–12 intermolecular interaction potential. This paper presents their values for the case of electrostatic interactions. Real parts of the resonance functions needed for the calculation of broadening coefficients are considered.

2. Tsao C.J., Cornutte B. Line-widths of pressure-broadening spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1961. V. 2. P. 41–91.
3. Leavitt R.P. Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5432–5450.
4. Boulet C., Robert D., Galatry L. Shifts of the vibration-rotation absorption lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules. A theoretical analysis // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302–5314.
5. Frost B.S. A theory of microwave lineshifts // J. Phys. B.: Atom. Mol. Phys. 1970. V. 9. P. 1001–1020.
6. Lynch R., Gamache R., Neshyba S.P. Fully complex implementation of the Rober–Bonamy formalism: Half widths and line shifts of H₂O broadened by N₂ // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 5711–5721.
7. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н. Вычисление резонансных функций в ударной теории уширения и сдвига спектральных линий // Оптика атмосф. 1991. Т. 4. № 7. С. 718–729.
8. Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
9. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // J. de Phys. 1979. V. 40. P. 923–943.
10. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синуца Л.Н. Влияние искривления траекторий на сдвиги линий молекул в видимой области спектра // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 9. С. 907–917.
11. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синуца Л.Н. Вычисление резонансных функций для реальных траекторий // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 11. С. 1127–1132.
12. Гурцфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
13. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartman J.-M., and Taine J. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4256–4267.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 1. Механика. М.: Изд-во физматлит, 1965. 203 с.