

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ВИД КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

А. П. Гальцев

Показано, что крыло спектральной линии определяется главным образом потенциалом отталкивания, а центр — потенциалом притяжений. Получено выражение для крыла линии при $\Omega > 2\omega_{вр.}$, хорошо совпадающее с экспериментальными данными для основной полосы CO и полосы CO₂ 4.3 мкм, если для потенциала отталкивания использовать экспоненциальную зависимость от межмолекулярного расстояния. Центр линии при $\Omega < 2\omega_{вр.}$ имеет дисперсионную форму независимо от вида потенциала притяжения, влияние которого сказывается в основном на зависимости ширины линии от вращательного квантового числа.

В работе автора [1] было показано, что основной вклад в уширение спектральных линий вносят возмущения вращения молекулы, обусловленные ее взаимодействием с окружающими частицами. Поэтому контур линии можно получить, ограничиваясь только учетом флуктуаций частоты вращения молекулы. В этом случае для контура линии имеем

$$k(\Omega) = \frac{S}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \cos \Delta\varphi \rangle \cos \Omega\tau d\tau, \quad (1)$$

где Ω — частота, отсчитываемая от центра линии, т. е. $\Omega = \omega - (\omega_0 + \omega_{вр.})$, ω_0 — частота колебания, $\omega_{вр.}$ — частота вращения, S — интенсивность линии,

$$\Delta\varphi = \int_i^{i+\tau} \nu(t) dt \quad (2)$$

приращение фазы за время τ , $\nu(t)$ — флуктуации частоты, скобки означают усреднение. В частности, при больших Ω (крыло линии) формулу (1) можно переписать в виде [2]

$$k(\Omega) \approx S \frac{S_\nu(\Omega)}{\Omega^2}, \quad (3)$$

где $S_\nu(\Omega)$ — спектральная плотность флуктуаций частоты.

Чтобы определить флуктуации частоты $\nu(t)$ и, следовательно, $S_\nu(\Omega)$, необходимо решить уравнение движения при заданном потенциале взаимодействия.

Если ограничиться рассмотрением плоской задачи, то потенциал взаимодействия зависит от расстояния между частицами R и углов θ_1, θ_2 , определяющих их ориентацию относительно выбранной системы координат, т. е.

$$V = V(R, \theta_1, \theta_2).$$

Тогда уравнение для флуктуации частоты вращения, например молекулы 1, можно записать в виде

$$\frac{1}{2} m d^2 \frac{d\nu}{dt} = - \frac{\partial V}{\partial \theta_1} = F_\theta(R, \theta_1, \theta_2), \quad (4)$$

m, d — масса и диаметр частиц, которые считаем одинаковыми.

Для решения уравнения (4) необходимо задать R , Θ_1 , Θ_2 как функции времени, для чего решить уравнение движения сталкивающихся частиц. В первом приближении можно принять

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \omega_{\text{вр.}} t + \varphi, \quad (5)$$

а зависимость $R(t)$ находить из уравнения

$$\frac{1}{2} m \dot{R}^2 + V + \frac{M^2}{2mR^2} = \frac{1}{2} mv^2, \quad (6)$$

M — относительный угловой момент, v — относительная скорость частиц до столкновения.

В общем виде, как известно, решить уравнение (6) не удастся. Поэтому ограничимся разными приближениями.

1. Область траектории вблизи точки поворота

В этом случае можно считать, что прицельный параметр столкновения ρ изменяется в пределах $0 \leq \rho \leq d$, и решать уравнение (6) методом измененного квантового числа [3]. Вводя угол ϑ , определяемый через угол рассеяния φ как $\vartheta = (1/2)(\pi - \varphi)$, и полагая $\rho = d \sin \vartheta$, уравнение (6) можно записать в виде

$$\frac{1}{2} m \dot{R}^2 + V = \frac{1}{2} mv^2 \cos^2 \vartheta. \quad (7)$$

2. Область траектории вдали от точки поворота

В этом случае можно считать, что траектория является прямолинейной, и поэтому $R(t) = (v^2 t^2 + d^2)^{1/2}$, а зависимость Θ_1 и Θ_2 от времени по-прежнему имеет вид (5).

Рассмотрим, как влияет на контур линии вид потенциала взаимодействия. Воспользуемся потенциалом, предложенным Паркером [4], для описания взаимодействия двух ротаторов

$$V(R, \Theta_1, \Theta_2) = C e^{-\alpha R} (1 + b \cos 2\Theta_1) (1 + b \cos 2\Theta_2) - B e^{-\alpha R/2}, \quad (8)$$

где C , B — постоянные

$$b = \frac{2I_2 (\alpha d^*/2)}{I_0 (\alpha d^*/2)},$$

d^* — расстояние между центрами отталкивания, $1/\alpha$ — радиус действия сил отталкивания, I_0 , I_2 — функции Бесселя чисто мнимого аргумента.

Решая уравнение (7) и учитывая выражения (5), для флуктуаций частоты можно получить следующее уравнение:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{2b \left(\frac{v^2}{v^* d} \cos^2 \vartheta \right)^2 [1 + b \cos (2\omega_{\text{вр.}} t + \varphi)] \sin (2\omega_{\text{вр.}} t + \varphi)}{\left[1 + \left(\frac{v \cos \vartheta}{v^*} \right)^2 \right]^{1/2} \operatorname{ch} \left(\frac{\alpha v \cos \vartheta}{2} t \right) - 1}, \quad (9)$$

где v^* определяется через энергию в минимуме потенциальной кривой ε как $\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2$.

Так как ϑ и v могут принимать случайные значения, то уравнение (6) следует рассматривать как стохастическое. Так как столкновения молекул подчиняются распределению Пуассона, для спектральной плотности флуктуаций частоты из (6) получим [1] (отбрасывая члены с частотой, большей $2\omega_{\text{вр.}}$)

$$S_\nu(\nu) = \frac{64\pi b^2}{\tau_0 a^4 d^4} \frac{4(\nu \pm 2\nu_{вр.})^2}{\sqrt{\pi} \nu^2} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{\text{ch}^2 \left\{ \frac{\Delta_0}{x} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \frac{az}{x} \right) z (\nu \pm 2\nu_{вр.}) \right\}}{\text{sh}^2 \left[\frac{\Delta_0}{x} z (\nu \pm 2\nu_{вр.}) \right]} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\pi a}{\Delta_0 (\nu \pm 2\nu_{вр.})} \text{th} \left[\frac{\Delta_0}{x} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \frac{az}{x} \right) z (\nu \pm 2\nu_{вр.}) + 1 \right] \right\}^2 \times$$

$$\times \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 z^{-3} dz dx = \frac{64\pi b^2}{\tau_0 a^4 d^4} \frac{(\nu \pm 2\nu_{вр.})^2}{\nu^2} I(\Delta_0, a, \nu \pm 2\nu_{вр.}), \quad (10)$$

τ_0 — среднее время между столкновениями, $\Delta_0 = 4\pi^2 c / a\nu_{вр.}$ — время столкновения в сантиметрах, $a = v^*/\nu_{вр.}$; ν — частота в обратных сантиметрах $\nu_{вр.} = \sqrt{4kT/m}$ — вероятная скорость относительного движения молекул.

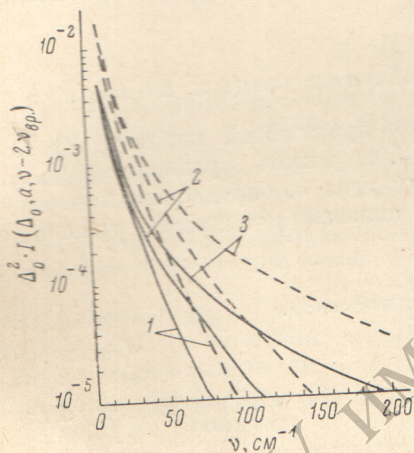


Рис. 1. Спектральная плотность флуктуаций частоты вращения молекулы.

Сплошная линия — $a=0.1$, штриховая — $a=0.05$, $\Delta_0=0.1$ (1), 0.05 (2), 0.01 (3).

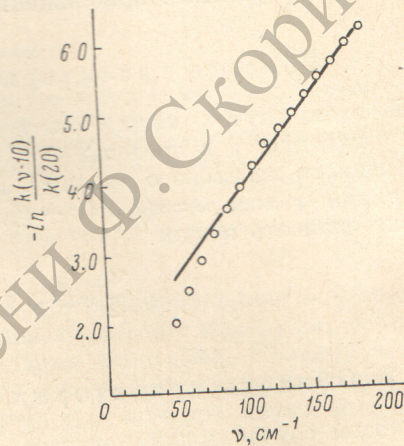


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения в крыле линии от частоты для столкновений CO—CO.

Точки — точный расчет, прямая — расчет по формуле (11).

Согласно формуле (3), коэффициент поглощения в крыле линии будет даваться выражением (10), умноженным на $S\nu^{-2}$. Используя метод переноса, в работе автора [1] было показано, что при $\nu > 2\nu_{вр.}$, $\vartheta = 0$; $\nu_{вр.} = v^*$ формула (10) переходит в известное выражение Бенедикта, предложенное для описания крыла линии из обработки экспериментальных данных и имеющее вид

$$k(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{\nu^2} \exp\{-a_1 |\nu - d_1|^{b_1}\}, \quad (11)$$

где γ — полуширина линии, a_1 , b_1 и d_1 — параметры, определенные в ряде работ из эксперимента.

В данной работе было выполнено численное интегрирование выражения (10) на ЭВМ БЭСМ-6 для разных значений параметров Δ_0 и a . На рис. 1 представлены значения $\Delta_0^2 \times I(\Delta_0, a, \nu - 2\nu_{вр.})$, для разных значений Δ_0 и двух значений a , как функция $(\nu - 2\nu_{вр.})$. Из него видно, что $S_\nu(\nu)$ довольно сильно зависит от времени столкновения, увеличиваясь с уменьшением последнего. С увеличением параметра a при заданном значении Δ_0 , $S_\nu(\nu)$ также увеличивается, смещаясь почти параллельно вверх по оси ординат.

Используя приведенные в работе [5] значения a и v^* для потенциала взаимодействия молекул CO—CO, нами был вычислен интеграл (10). Результаты расчета приведены на рис. 2 для $\nu_{вр.} = 5 \text{ см}^{-1}$, на котором по оси ординат отложен $-\ln k(\nu - 10)/k(20)$, а по оси абсцисс частота $(\nu - 10)$ в обратных сантиметрах. Точками представлены вычисленные

значения, а сплошная линия, проведенная через них, описывается выражением типа (11) с параметрами $a_1=0.024$, $b_1=1$.

В работе [6] из обработки экспериментальных данных для полосы $\text{CO } 2143 \text{ см}^{-1}$ были получены следующие значения $a_1=0.015$, $b_1=1$. Таким образом, совпадение можно считать вполне удовлетворительным, особенно если учесть, что определение параметров a_1 и b_1 по спектрам поглощения представляет довольно сложную задачу и параметры могут меняться в зависимости от точности последних [7].

Аналогичный расчет был выполнен нами для молекул CO_2 при следующих значениях параметров потенциала взаимодействия $\alpha=4 \text{ \AA}^{-1}$, $\epsilon=213 \text{ К}$. На рис. 3 представлены полученные результаты в виде зависимости $\ln \left[-\ln k(\nu-10)/k(20) \right] \ln(\nu-10)$ от $\ln(\nu-10)$ для $\nu_{\text{вр.}}=5 \text{ см}^{-1}$. Прямая, проведенная через точки, описывается формулой (11) с параметрами $a_1=0.151$ и $b_1=0.72$, которые очень хорошо согласуются с найденными нами значениями по поглощению за кантом полосы $4.3 \text{ мкм } \text{CO}_2$ (0.165 ± 0.05 и 0.66 ± 0.06 соответственно) [7]. Предположим теперь, что угловая зависимость в потенциале (8) остается прежней, а зависимость от R имеет степенной вид, т. е.

$$V(R, \theta_1, \theta_2) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{R} \right)^n (1 + b \cos 2\theta_1) (1 + b \cos 2\theta_2). \quad (12)$$

В этом случае решение уравнения (6) дает зависимость R от t в виде

$$t = \frac{2}{n\nu \cos \vartheta} x_m^\mu (x - x_m)^{1/2} {}_2F_1 \left(-\mu; \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; 1 - \frac{x}{x_m} \right), \quad (13)$$

где $x_m = \frac{2\epsilon\sigma^n}{m\nu^2 \cos^2 \vartheta}$; $\mu = \frac{2-n}{2n}$; $x = R^n$, ${}_2F_1$ — гипергеометрическая функция.

Так как мы рассматриваем область вблизи точки поворота, то $x \sim x_m$. Поэтому вместо (13) можно написать

$$t \approx \frac{2}{n\nu \cos \vartheta} x_m^\mu (x - x_m)^{1/2}.$$

Откуда

$$R = (x_m + gt^2)^{1/n}, \quad (14)$$

где $g = \frac{n^2\nu^2 \cos^2 \vartheta}{4x_m^{2\mu}}$.

Учитывая (4), (5) и (14) для спектральной плотности флуктуаций частоты, получим

$$S_\nu(\Omega) = \frac{1}{2\pi\tau_0} \left(\frac{4\epsilon b\sigma^n}{md^2} \right)^2 \frac{1}{\Omega^2} \left\langle \frac{1}{g^2\beta^2} e^{-2\beta|\Omega \pm 2\omega_{\text{вр.}}|} \right\rangle, \quad (15)$$

где $\beta^2 = \frac{x_m}{g} = \frac{4x_m^{2\mu+1}}{n^2\nu^2 \cos^2 \vartheta}$, β — время столкновения.

Таким образом, при потенциале взаимодействия (12) коэффициент поглощения в крыле имеет вид

$$k(\Omega) = \frac{S}{2\pi\tau_0} \left(\frac{4\epsilon b\sigma^n}{md^2} \right)^2 \frac{1}{\Omega^4} \left\langle \frac{1}{g^2\beta^2} e^{-2\beta|\Omega \pm 2\omega_{\text{вр.}}|} \right\rangle. \quad (16)$$

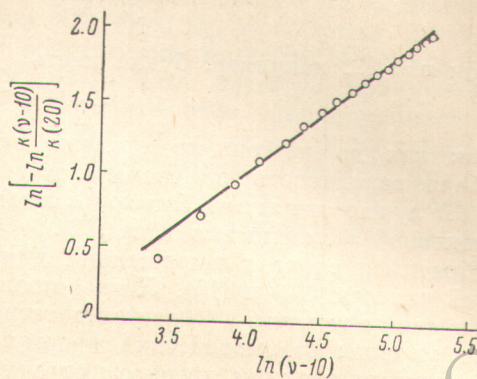


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в крыле линии от частоты для столкновений CO_2-CO_2 .

Точки — точный расчет, прямая — расчет по формуле (11).

СКОРИНЫ

Если принять $\vartheta = 0$, $\Omega > 2\omega_{\text{вр}}$, и воспользоваться методом перевала, то зависимость коэффициента поглощения в крыле линии от частоты будет даваться выражением

$$k(\nu) \sim \frac{1}{\nu^{2 + \frac{4(n+2)}{3n+2}}} e^{-a_1 \nu^{2n/(3n+2)}}. \quad (17)$$

При $n = 12$, например, будем иметь

$$k(\nu) \sim \nu^{-3.47} e^{-a_1 \nu^{0.83}}.$$

Так как до настоящего времени экспериментально не обнаружена подобная зависимость от частоты, то следует признать, что потенциал типа (8) лучше описывает близкое взаимодействие молекул по сравнению со степенной зависимостью типа (12).

Обратимся снова к выражениям для спектральной плотности флуктуаций частоты (10) и (15). Легко видеть, что при $\Omega \rightarrow 0$ $S_\nu(\Omega) \rightarrow \infty$. Это связано с тем, что $\nu(t)$ дается интегралом с переменным верхним пределом от силы взаимодействия [формула (4)]. Известно, что интеграл с переменным верхним пределом от случайного стационарного процесса $x(t)$ с $S_x(0) \neq 0$ является случайной функцией со стационарными приращениями с неинтегрируемым спектром мощности. Контур линии в центре в этом случае будет иметь доплеровский вид с шириной, зависящей от времени [2], что противоречит имеющимся данным. Это означает, что центр линии формируется за счет дальних столкновений, когда частицы находятся вдали от точки поворота. В этом случае нестационарность потенциала взаимодействия обусловлена только вращением молекулы, так что зависимость от времени силы взаимодействия $F_\Theta(t)$ имеет вид (отбрасываются члены с частотой, большей $2\omega_{\text{вр}}$)

$$F_\Theta(t) = 2bV(\sqrt{v^2 + v^2 t^2}) \sin(2\omega_{\text{вр}} t + \varphi).$$

Если выполняется условие

$$2\omega_{\text{вр}} > \frac{v}{\rho} = \frac{1}{\tau_{\text{ст}}}, \quad (18)$$

то флуктуации частоты будут даваться выражением

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m d^2 \nu &= \int_0^t F_\Theta(t) dt = -\frac{b}{\omega_{\text{вр}}} V(\sqrt{v^2 + v^2 t^2}) [1 - \cos(2\omega_{\text{вр}} t + \varphi)] \approx \\ &\approx -\frac{b}{\omega_{\text{вр}}} V(\sqrt{v^2 + v^2 t^2}), \end{aligned} \quad (19)$$

т. е. мы приходим к выражению, которое обычно используется при расчете контура линии [8]. Условие (18) совпадает с условием адиабатичности, если его понимать как $\omega_{\text{вр}} \tau_{\text{ст}} \gg 1$. Поэтому если мы считаем, что выполняется условие адиабатичности, то уже нельзя рассматривать столкновения мгновенными, как это иногда делается [8]. Для потенциала вида (12) спектральная плотность флуктуаций частоты в этом приближении при четном n будет иметь вид

$$S_\nu(\Omega) = \frac{2}{\pi \tau_0} \left(\frac{2b\varepsilon \sigma^n}{\omega_{\text{вр}} m d^2} \right)^2 \times \left\langle \left| \frac{\pi e^{-\tau_{\text{ст}} \Omega}}{v^n (2\tau_{\text{ст}})^{n-1} \left(\frac{n}{2} - 1\right)!} \sum_{k=0}^{\frac{n}{2}-1} \frac{(n-k-2)! (2\tau_{\text{ст}} \Omega)^k}{k! \left(\frac{n}{2} - k - 1\right)!} \right|^2 \right\rangle. \quad (20)$$

Усреднение в (20) проводится по скоростям и прицельному параметру ρ , лежащему в пределах $\rho_{\text{min}} \leq \rho \leq \infty$. Нижний предел прицельного параметра ρ_{min} следует выбирать из условия сшивания спектральных плотностей, получаемых в двух предельных случаях. В качестве точки сшивания следует принимать $\Omega = 2\omega_{\text{вр}}$.

Покажем, что в центре линия имеет дисперсионный контур. Так как среднее время столкновения меньше τ_0 , то можно считать, что набег фазы $\Delta\varphi$, заданный формулой (2), представляет собой сумму бесконечно большого числа независимых случайных величин и вследствие этого имеет нормальное распределение независимо от распределения $\nu(t)$. В этом случае для частот $\Omega \ll \Omega_0$ при условии $\pi S_\nu(0) \ll \Omega_0$, т. е. когда флуктуации частоты можно считать достаточно быстрыми, имеет место дисперсионный контур [2]. Здесь под Ω_0 можно понимать частоту, при которой $S_\nu(\Omega_0) = (1/2)S_\nu(0)$ (точнее это величина обратно пропорциональная времени корреляции). То, что это условие выполняется, было показано в работе [9] из анализа экспериментальных данных. Покажем, что оно выполняется также для спектральной плотности флуктуаций частоты, заданной формулой (20). Из формулы (20) следует, что приближенно можно принять $\Omega_0 = \tau_{ст.}^{-1}$, а

$$S_\nu(0) = \frac{2\pi}{\tau_0} \left(\frac{2b\varepsilon\sigma^n}{\omega_{вр.} m d^2} \right)^2 \left\langle \frac{(n-2)!^2}{(2\rho)^{2(n-1)} \nu^2 \left(\frac{n}{2}-1\right)!^4} \right\rangle. \quad (21)$$

Легко показать, что, например, при $\sigma = d = 2\rho$, $\nu = \nu_{вр.}$, $n = 6$ $\pi S_\nu(0) \ll \Omega_0$.

Таким образом, центр линии описывается дисперсионной кривой, ширина которой γ равна

$$\gamma = \pi S_\nu(0). \quad (22)$$

При этом частота должна подчиняться условию $\Omega \ll \tau_{ст.}^{-1}$ или, учитывая (18),

$$\Omega \ll 2\omega_{вр.} \quad (23)$$

Формулы (21) и (22) позволяют рассчитать ширину спектральной линии. Однако следует иметь в виду следующее. Во-первых, необходимо определить входящее в (21) минимальное значение прицельного параметра, используя условия сшивания. Во-вторых, при малых значениях частоты вращения $\omega_{вр.}$, когда $\rho_{min} \rightarrow \infty$, необходимо использовать квантовомеханическое рассмотрение задачи (большие ρ соответствуют малым углам рассеяния, для которых начинает проявляться квантовый характер процесса [10]). Поэтому расчет ширины спектральных линий следует проводить, применяя соответствующую квантовую теорию.

Таким образом, контур спектральной линии в далеких крыльях определяется главным образом потенциалом отталкивания, а в центре — потенциалом притяжения. Поэтому по виду контура можно судить о характере межмолекулярного потенциала. В частности, измерения контура далеких крыльев спектральных линий, выполненные для CO и CO₂, позволяют утверждать, что потенциал отталкивания описывается экспонентой лучше, чем степенным законом. Центр линии всегда будет иметь дисперсионный вид независимо от вида потенциала притяжения. Однако зависимость ширины вращательных линий от вращательного квантового числа, по-видимому, будет чувствительна к виду потенциала притяжения [11].

В свете полученных результатов становится понятным, почему крыло линии не описывается статистическим контуром, а также почему результаты, полученные в работах [12, 13], плохо согласуются с экспериментом [14].

Литература

- [1] А. П. Гальцев. *Опт. и спектр.*, 37, 420, 1974.
 [2] А. Н. Малахов. *Флуктуации в автоколебательных системах*. Изд. «Наука», М., 1968.
 [3] K. Takayanagi. *Progr. Theor. Phys.*, 8, 497, 1952.

- [4] J. G. Parker. Phys. Fluids, 2, 4, 1959.
[5] J. G. Parker. J. Chem. Phys., 41, 6, 1964.
[6] W. Benedict, R. Herman, G. Moore, S. Silverman. Astrophys. J., 135, 277, 1962.
[7] А. П. Гальцев, В. М. Осипов, Т. А. Шереметьева. Изв. АН СССР, физика атмосферы и океана, 9, 11, 1973.
[8] И. М. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. ФМ, М., 1963.
[9] А. П. Гальцев. Опт. и спектр., 36, 309, 1974.
[10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ФМ, М., 1963.
[11] J. P. Voganich. JQSPT, 13, 953, 1973.
[12] В. В. Фомин. Автореф. канд. дисс., ТГУ, 1969.
[13] С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Опт. и спектр., 30, 413, 1971.
[14] В. В. Фомин. Опт. и спектр., 34, 243, 1973.

Поступило в Редакцию 1 февраля 1973 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ТГУ имени Ф. СКОРИНА