

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ФОРМЫ ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ В РАСТВОРАХ

А. П. Коузов, Н. Д. Орлова и Л. А. Позднякова

Исследованы контуры колебательно-вращательных линий в спектре комбинационного рассеяния водорода и дейтерия, растворенных в жидких аргоне и шестифтористой сере при температурах 90—140 и 230—313 К соответственно. Впервые обнаружено, что линии ветвей  $O_1$  и  $S_1$ , отвечающие переходам с одинаковым изменением вращательной энергии, имеют разную ширину. Это явление удается объяснить в рамках теории Фано при совместном учете колебательно-вращательного взаимодействия и модуляции анизотропной составляющей межмолекулярного потенциала колебаниями активной молекулы.

Спектры комбинационного рассеяния водорода и его изотопических модификаций в жидкой фазе дают уникальную возможность исследовать форму контура отдельных колебательно-вращательных линий при больших плотностях окружения активной молекулы. В нашей предыдущей работе были изучены колебательный (ветвь  $Q_1$ ) и вращательный (ветвь  $S_0$ ) спектры водорода и дейтерия в жидких шестифтористой сере и аргоне при температурах 230—313 и 90—140 К соответственно. В настоящей статье мы сообщаем результаты исследования формы колебательно-вращательных линий в тех же системах.

Экспериментальная установка и обработка полученных данных аналогичны описанным в [1]. Возбуждение спектров производилось с помощью  $Ag^+$  лазера ЛГ-106-М1 с мощностью  $\sim 0.5$  Вт в линии 488 нм. Концентрация водорода в  $SF_6$  составляла около 5 молярных %, дейтерия — около 5 и 10 %, концентрация  $H_2$  и  $D_2$  в аргоне составляла около 2 %.

Были зарегистрированы линии  $S_1(J)$  и  $O_1(J)$  (переходы с изменением колебательного квантового числа  $v_f = 1 \leftarrow v_i = 0$ , вращательного квантового числа  $J$  соответственно на  $\pm 2$ ) полосы основного колебания водорода и дейтерия; количество наблюдаемых линий в каждой ветви зависело от температуры и концентрации. Во всех случаях мы измеряли ширины линий, для самых интенсивных линий оказалось возможным проанализировать также форму их контура. Для растворов в  $Ag$  колебательно-вращательные линии симметричны и имеют форму близкую к дисперсионной. Линии  $S_1(J)$  растворов  $H_2$  и  $D_2$  в  $SF_6$  асимметричны. Это явление наблюдалось ранее [2, 3] и было качественно объяснено в [4]. Основное внимание в настоящей работе было уделено исследованию закономерностей в поведении ширин колебательно-вращательных линий при изменении различных факторов. Значения ширин линий, исправленные на конечную аппаратную функцию прибора, приведены в табл. 1, 2. Для изучаемых систем характерны следующие особенности: ширины линий, как правило, уменьшаются с ростом вращательного квантового числа; линии колебательно-вращательного спектра всегда шире, чем линии вращательного спектра, отвечающие переходам с тех же начальных вращательных уровней; ширины колебательно-вращательных линий не равны сумме ширин колебательных и чисто вращательных линий; ширины  $S_1(J)$ - и  $O_1(J+2)$ -линий, отвечающих переходам с одинаковым изменением вращательной энергии, не равны; линии  $S_1(J)$  шире; ширины линий уменьшаются с ростом температуры и концентрации раствора.

Таблица 1  
Ширины некоторых линий ветвей  $S_{\Delta v}$  и  $O_{\Delta v}$  водорода и дейтерия, в  $\text{см}^{-1}$

Линия	Переход $J_i \rightarrow J_f$	$\text{H}_2/\text{SF}_6$ , 293 К		$\text{D}_2/\text{Ar}$ , 135 К	
		$\Delta v = 0$	$\Delta v = 1$	$\Delta v = 0$	$\Delta v = 1$
$S_{\Delta v}(0)$	0 → 2	$2.3 \pm 0.2$	$8.4 \pm 0.5$	$1.1 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.2$
$S_{\Delta v}(1)$	1 → 3	$2.5 \pm 0.2$	$8.5 \pm 0.5$	—	—
$O_{\Delta v}(2)$	2 → 0	$2.1 \pm 0.2$	$6.1 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.3$
$O_{\Delta v}(3)$	3 → 1	$2.6 \pm 0.2$	$6.3 \pm 0.5$	—	—

Таблица 2  
Ширины колебательно-вращательных линий дейтерия, растворенного в  $\text{SF}_6$ , в  $\text{см}^{-1}$

Линии	293 К		283 К		333 К	
	5%	10%	5%	10%	5%	10%
$S_1(0)$	$11.8 \pm 0.7$	$11.2 \pm 0.3$	$7.3 \pm 0.5$	$6.7 \pm 0.3$	$6.8 \pm 0.5$	$5.2 \pm 0.3$
$S_1(1)$	—	$10.2 \pm 0.6$	$6.5 \pm 1.2$	$6.3 \pm 0.3$	—	$4.7 \pm 0.2$
$S_1(2)$	—	$9.6 \pm 0.4$	$5.8 \pm 0.6$	$5.5 \pm 0.2$	$4.5 \pm 0.4$	$4.9 \pm 0.2$
$S_1(3)$	—	—	—	$5.5 \pm 0.4$	—	$4.1 \pm 0.2$
$O_1(2)$	$7.6 \pm 0.5$	$9.7 \pm 0.7$	$5.4 \pm 0.7$	$4.9 \pm 0.2$	$5.0 \pm 0.5$	$3.5 \pm 0.5$
$O_1(3)$	—	—	$5.4 \pm 1.2$	$4.7 \pm 0.2$	—	$3.6 \pm 0.2$
$O_1(4)$	—	—	—	$4.8 \pm 0.2$	—	$2.7 \pm 0.2$
$Q_1(4)$	$9 \pm 1$	$8 \pm 1$	$5.0 \pm 0.8$	$3.5 \pm 0.8$	$3.6 \pm 0.5$	$2.8 \pm 0.3$

Подобная зависимость ширины линии от вращательного квантового числа  $J$  характерна для газовых систем, для которых она была обстоятельно интерпретирована в [5], и наблюдалась в чисто вращательном спектре водорода и дейтерия в растворах [1-3]. Уменьшение ширины колебательно-вращательных линий с ростом температуры раствора аналогично поведению линий вращательного и колебательного спектров. Было показано [1], что такой характер зависимости объясняется уменьшением числа столкновений молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  с окружением. Различие в ширинах линий  $S_1(J)$  и  $O_1(J+2)$  наблюдалось в настоящей работе впервые. Аналогичного явления в спектрах газовых систем, насколько нам известно, не наблюдалось. В чисто вращательном спектре водорода и дейтерия в растворах ширины линий  $S_0(J)$  и  $O_0(J+2)$  в пределах погрешности измерения совпадают. Некоторые примеры приведены в табл. 2.

Для объяснения наблюдавшихся особенностей колебательно-вращательных спектров водорода и дейтерия в растворах мы использовали теорию Фано [6], которая для случая невзаимодействующих линий предсказывает следующую форму контура линии перехода  $i \rightarrow j$  для активной молекулы, «одетой» средним возмущением  $\langle W \rangle$ :

$$I(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Re } \Lambda(\Delta\omega)}{[\Delta\omega - \text{Im } \Lambda(\Delta\omega)]^2 + \text{Re}^2 \Lambda(\Delta\omega)} \quad (1)$$

Согласно [4] функция  $\Lambda(\Delta\omega)$  определяется через временную корреляционную функцию (КФ)  $B(t)$ , характеризующую возмущение

$$\Lambda(\Delta\omega) = \hbar^{-2} \int_0^{\infty} e^{i\Delta\omega t} B(t) dt \quad (2)$$

В формулах (1) и (2)  $\Delta\omega = \omega - \omega_{fi}$ ,  $\omega_{fi}$  — частота перехода молекулы в среде. Для изотропных сред «одевание» молекулы приводит к сдвигу ее коле-

бательных термов и не затрагивает вращательных состояний. Уширение линий возникает из-за временных флуктуаций возмущения  $W$  около среднего значения. Как и в работе [4], будем предполагать, что  $W$  записано в виде суммы скалярных произведений неприводимых сферических тензоров  $\Psi_\lambda$  и  $\Gamma_\lambda$  ранга  $\lambda$ . Слагаемому с  $\lambda \neq 0$  отвечает изотропная часть потенциала взаимодействия, члены с  $\lambda = 0$  обусловлены взаимодействиями, целиком промодулированными углами поворота ( $\Omega_a$ ) молекулы, совершающей оптический переход. Предполагается также, что  $\Gamma_\lambda$  зависит только от положения активной молекулы относительно частиц термостата, которые для простоты считаем бесструктурными, а компоненты тензора  $\Psi_\lambda$  имеют вид [4]

$$\Psi_\lambda^{\mu} = (4\pi)^{1/2} C_\lambda(x_a) Y_\lambda^{\mu}(\Omega_a), \quad (3)$$

где  $Y_\lambda^{\mu}$  — сферическая функция,  $C_\lambda(x_a)$  — скалярные множители, описывающие зависимость слагаемого потенциала взаимодействия с номером  $\lambda$  от колебательной координаты  $x_a$  молекулы. Точность отделения колебательного множителя в большой степени зависит от природы межмолекулярных сил и становится высокой, если слагаемое потенциала с данным  $\lambda$  обусловлено взаимодействиями только одного типа (например, дисперсионным). Нетрудно написать и более общие, нежели (3), выражения для зависимости потенциала от  $x_a$ , как это сделано, например, в [7]. Это привело бы, однако, к неоправданному, на наш взгляд (если принять во внимание ограниченность экспериментальных данных), увеличению числа независимых параметров теории, расчет которых ab initio в настоящий момент крайне затруднителен.

Ведущее слагаемое в КФ  $B(t)$  квадратично по возмущению и имеет вид суммы по  $\lambda$  произведений КФ  $S_\lambda^{(n)}(t)$  и  $G_\lambda(t)$ , описывающих временную автокорреляцию величин  $\Psi_\lambda$  и  $\Gamma_\lambda$  соответственно [4]. Полагаем также, что доминирующими в (2) являются адиабатические слагаемые, т. е. считаем, что частоты внутримолекулярных переходов значительно превосходят частоты  $\tau_\lambda^{-1}$  ( $\tau_\lambda$  — характерное время затухания КФ  $G_\lambda(t)$ ). Оценки [4] оправдывают это предположение. Кроме того, будем интересоваться контуром (1) при малых  $\Delta\omega$  (порядка полуширины). При этом, как правило, можно пренебречь зависимостью параметра  $\Lambda$  от расстройки и контур (1) превращается в дисперсионную кривую с полушириной  $\text{Re } \Lambda(0)$ .<sup>1</sup> В адиабатической теории, используемой ниже, необходимо знать лишь постоянные слагаемые КФ  $S_\lambda^{(n)}(t)$ , характеризующие  $n$ -ое состояние «одетой» молекулы. Для двухатомной молекулы эти слагаемые равны  $|\langle v_n J_n | C_\lambda | v_n J_n \rangle|^2 R_\lambda^2(J_n)$ , где  $|v_n J_n\rangle$  — колебательная волновая функция с учетом колебательно-вращательного взаимодействия и

$$R_\lambda^2(J) = (2J+1) \begin{pmatrix} J & \lambda & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Для полуширины линии рассеяния света двухатомными симметричными молекулами такая теория дает следующее выражение, в котором учтены лишь слагаемые возмущения с  $\lambda=0$  и  $\lambda=2$ , дающие наибольший вклад

$$\begin{aligned} \text{Re } \Lambda(0) = & \sigma_0 [ \langle v_f J_f | C_0 | v_f J_f \rangle - \langle v_i J_i | C_0 | v_i J_i \rangle ]^2 + \sigma_2 \left[ \langle v_f J_f | C_2 | v_f J_f \rangle^2 R_2^2(J_f) + \right. \\ & \left. + \langle v_i J_i | C_2 | v_i J_i \rangle R_2^2(J_i) - 2R_2(J_f) R_2(J_i) \sqrt{(2J_f+1)(2J_i+1)} \times \right. \\ & \left. \times \begin{Bmatrix} J_f & J_i & 2 \\ J_i & J_f & 2 \end{Bmatrix} \langle v_f J_f | C_2 | v_f J_f \rangle \langle v_i J_i | C_2 | v_i J_i \rangle \right], \quad (4) \end{aligned}$$

где  $\sigma_\lambda = \hbar^{-2} \int_0^\infty \text{Re } G_\lambda(t) dt$ . Колебательные матричные элементы функции  $C_\lambda(x_a)$  найдем, разлагая ее в ряд по безразмерной координате  $x_a = (r/r_e) - 1^2$  и огра-

<sup>1</sup> В действительности линии ветвей  $S_1$  для  $H_2$  и  $D_2$  в  $SF_6$ , для которых развивается настоящая теория, имеют асимметричный контур. Однако на полуширине линии асимметрия невелика, и при обсуждении природы ширины линий  $S_1(J)$  и  $O_1(J+2)$  его учитывать не будем.

<sup>2</sup> Строго говоря,  $r_e$  — равновесная длина «одетой» молекулы. При дальнейших выкладках, однако, полагаем, что  $r_e$  и все прочие внутренние параметры «одетой» молекулы пренебрежимо мало отличаются от параметров свободной молекулы.

начиваясь первыми тремя членами разложения;

$$C_\lambda(x_a) \approx C_\lambda(0) + C'_\lambda(0)x_a + C''_\lambda(0)x_a^2/2. \quad (5)$$

Для учета колебательно-вращательного взаимодействия можно использовать теорию возмущений, оперирующую малым параметром  $x = 2B_e/\hbar\omega_e$  ( $B_e$  — вращательная постоянная,  $\omega_e$  — колебательная частота двухатомной молекулы), что позволяет представить искомые колебательные матричные элементы, а также и коэффициенты при  $\sigma_\lambda$  в формуле (4), в виде степенных рядов по  $x$  [8]. Исследуем теперь зависимость полуширины линии колебательно-вращательного перехода от массы  $m$  примесной молекулы. Поскольку в нашем случае  $m$  почти на два порядка меньше массы молекул растворителя, то при расчете КФ  $G_\lambda(t)$  можно считать молекулы растворителя неподвижными. Можно показать, что в такой ситуации КФ  $G_\lambda(t)$  есть на самом деле функция «безразмерного» времени  $\tau = t(kT/m)^{1/2}/\rho$ , где  $\rho$  есть параметр, имеющий размерность длины и характеризующий пространственное распределение потенциала возмущения. Интегрируя  $G_\lambda$  по  $t$ , получим, что  $\sigma_\lambda \sim m^{1/2}$ . Принимая во внимание, что  $x \sim m^{-1/2}$ , придем к следующей формуле:

$$\begin{aligned} \text{Re } \Lambda(0) = & \mu^{-1/2}\omega_0(v_f - v_i)^2 + \mu^{-1}\Delta\omega_0 E(J_f, J_i)(v_f - v_i) + \mu^{1/2}\omega_2 F(J_f, J_i) + \\ & + \Delta\omega_2 [(v_f + v_i + 1)F(J_f, J_i) + (v_f - v_i)P(J_f, J_i)], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\mu$  есть масса примесной молекулы, выраженная в единицах массы наилегчайшего изотопа,

$$F(J_f, J_i) = R_2^2(J_f) + R_2^2(J_i) - 2R_2(J_f)R_2(J_i)\sqrt{(2J_f+1)(2J_i+1)} \begin{Bmatrix} J_f & J_i & 2 \\ J_i & J_f & 2 \end{Bmatrix}$$

есть фактор Френкеля [9],  $E(J_f, J_i) = J_f(J_f+1) - J_i(J_i+1)$ ,  $P(J_f, J_i) = R_2^2(J_f) - R_2^2(J_i)$ . Параметры  $\omega_\lambda$  и  $\Delta\omega_\lambda$ , входящие в (6), инвариантны к изотопическому замещению и даются выражениями

$$\omega_0 = \sigma_0 [C_0''(0) - 3a_1 C_0'(0)]^2 x^2 \mu^{1/2}/4, \quad (7)$$

$$\Delta\omega_0 = \sigma_0 C_0'(0) [C_0''(0) - 3a_1 C_0'(0)] x^3 \mu, \quad (8)$$

$$\omega_2 = \sigma_2 C_2^2(0), \quad (9)$$

$$\Delta\omega_2 = \sigma_2 C_2(0) [C_2''(0) - 3a_1 C_2'(0)] x. \quad (10)$$

Их прямой расчет крайне трудоемок (поскольку для этого необходимо пред-рассчитать КФ  $G_\lambda(t)$ , характеризующие раствор) и выходит за рамки данной работы. В формулах (7)–(10)  $a_1 = -1.603$  [8] есть коэффициент, связаный с кубической ангармоничностью; константа  $x$  для водорода равна 0.029. Отметим, что поскольку при выводе (6) для описания релаксации углового момента использовалась теория возмущений, вращательный вклад в  $\text{Re}\Lambda(0)$  оказался учтенным не полностью, о чем, в частности, свидетельствует сравнение с опытом [1]. Тем не менее, формула (6) качественно объясняет наблюдающуюся на опыте неаддитивность колебательного и вращательного вкладов в полуширину колебательно-вращательных линий. Действительно, полученная формула содержит как слагаемые, зависящие только от колебательных или только от вращательных квантовых чисел, так и перекрестные члены. При более строгом подходе к описанию релаксации углового момента вместо F-фактора вошла бы другая функция вращательных квантовых чисел, также инвариантная относительно перестановки  $J_f \rightleftharpoons J_i$ . На необходимость соблюдения такой инвариантности указывает одинаковая ширина вращательных линий  $S_0(J)$  и  $O_0(J+2)$  (см. табл. 1).

Проведем количественную проверку выражения (6), применяя его для описания разностей ширин линий  $S_1(J)$  и  $O_1(J+2)$  изотопических молекул. Из (6) следует, что эта разность  $\Delta(J)$  есть

$$\Delta(J) = 2 [\mu^{-1}\Delta\omega_0 E(J+2, J) + \Delta\omega_2 P(J+2, J)]. \quad (11)$$

Первое слагаемое в правой части (11) возникает из-за колебательно-вращательного взаимодействия внутри молекулы, второе — из-за зависимости анизо-

тропной части потенциала межмолекулярного взаимодействия от колебательной координаты активной молекулы; для рассматриваемых здесь молекул оба вклада в  $\Delta(J)$  оказываются сравнимыми по величине. С целью проверки теории вначале найдем параметры  $\Delta\omega_\lambda$  из спектра одного из изотопов и при помощи (11) попытаемся предсказать значения  $\Delta(J)$  для другого изотопа. Из спектра  $\text{H}_2$  в  $\text{SF}_6$  при 293 К имеем для  $J=0$  и  $J=1$ :  $\Delta(0)=2.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta(1)=2.2 \text{ см}^{-1}$ . Решая систему (11), найдем  $\Delta\omega_0=0.13 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\omega_2=1.35 \text{ см}^{-1}$ . Полагая  $\mu=2$ , при помощи формулы (11) получим, что для спектра  $\text{D}_2$  при тех же условиях  $\Delta(0)=1.55 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta(1)=0.94 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментальные значения  $\Delta(J)$  для этих линий, равные соответственно 1.8 и 1.1  $\text{см}^{-1}$ , удовлетворительно согласуются с предсказаниями теории.

Таким образом, совместный учет колебательно-вращательного взаимодействия и модуляции анизотропной составляющей межмолекулярного потенциала колебаниями активной молекулы позволяет в рамках теории Фано объяснить экспериментальные факты — неаддитивность колебательных и вращательных вкладов в ширину колебательно-вращательных линий и разную ширину линий  $S_1(J)$  и  $O_1(J+2)$ , отвечающих переходам с одинаковыми изменениями вращательной энергии.

Попробуем теперь, опираясь на экспериментальные значения спектральных параметров, получить информацию о свойствах потенциала взаимодействия, ответственного за уширение линий. Как показали исследования индуцированных спектров поглощения [10], в подобных системах основную роль играют силы отталкивания и дисперсионные силы. Из формул (7)–(10) видно, что для вычисления безразмерных отношений  $\Delta\omega_\lambda/\omega_\lambda$  нет необходимости знать явный вид КФ  $G_\lambda(t)$ . Оценим эти отношения для дисперсионного и обменного взаимодействия. Поскольку дисперсионная энергия пропорциональна поляризуемости молекул [11], то  $C_0 \sim \alpha(x_a)$ ,  $C_2/C_0 = \alpha(x_a)/3\gamma(x_a)$  ( $\alpha$  — средняя поляризуемость,  $\gamma$  — анизотропия поляризуемости). Для молекулы водорода инварианты тензора поляризуемости известны [12]. В атомных единицах ( $a_0^3$ ) они равны  $\alpha(0)=5.14$ ;  $\alpha'(0)=6.03$ ;  $\alpha''(0)=2.93$ ;  $\gamma(0)=1.89$ ;  $\gamma'(0)=4.19$ ;  $\gamma''(0)=5.24$ . С помощью этих значений находим, что  $\Delta\omega_0/\omega_0=2.7 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\omega_2/\omega_2=0.39$ .

Для сил отталкивания будем считать, что влияния колебаний на потенциал обусловлены линейной зависимостью поперечника взаимодействия  $\sigma$  от координаты  $x_a$ , как это делается в теории колебательной релаксации [13]. Другими словами, полагаем, что

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_a} = \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{1}{2} (\sigma_{\text{H}_2} + \sigma_{\text{SF}_6}) = r_e/2$$

( $r_e(\text{H}_2)=0.741 \text{ \AA}$ ). Тогда для потенциала отталкивания, взятого в форме

$$U_{\text{отт}} = A \cdot (\sigma/R)^m$$

с  $m=12$  [14] при условии, что  $\partial A/\partial x_a=0$ , получим

$$C_0^{(n)}(0)/C_0(0) = (r_e/2\sigma)^n m!/(m-n)!$$

Расчет по последней формуле при  $\sigma_{\text{H}_2}=2.93 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_{\text{SF}_6}=5.51 \text{ \AA}$  [14] дает  $C_0'(0)/C_0(0)=1.05$ ;  $C_0''(0)/C_0(0)=1.01$ . В этом случае имеем  $\Delta\omega_0/\omega_0=3.0 \cdot 10^{-2}$ . Отношение  $\Delta\omega_2/\omega_2$  можно оценить, если предположить, что для потенциала отталкивания зависимости его изотропной и анизотропной частей от колебательной координаты одинаковы, т. е.  $C_2^{(n)}(0)/C_2(0)=C_0^{(n)}(0)/C_0(0)$ . С учетом этого предположения оценка по формулам (9) и (10) приводит к  $\Delta\omega_2/\omega_2=0.18$ .

Обработывая данные опыта, мы нашли, что  $(\Delta\omega_0/\omega_0)_{\text{эксп}}=2 \cdot 10^{-2}$ ,  $(\Delta\omega_2/\omega_2)_{\text{эксп}}=0.2$ . Таким образом, расчеты для обеих моделей взаимодействия приводят к значениям  $\Delta\omega_\lambda/\omega_\lambda$ , которые удовлетворительно (если учесть оценочный характер расчетов и экспериментальную погрешность) согласуются с результатами опыта. Следовательно, на данном этапе по относительным значениям спектральных параметров формулы (6) сделать вывод о преобладании того или иного механизма взаимодействия невозможно. В частности, причиной нечувствительности отношения  $\Delta\omega_0/\omega_0$  к модели межмолекулярного взаимодействия является большая величина ангармоничности колебаний молекулы водорода. В результате квадратичные по  $x_a$  слагаемые потенциала играют по сравнению с ли-

нейными членами малую роль. Действительно, при  $C_0''(0) \ll 3a_1 C_0'(0)$  в (7) можно пренебречь  $C_0''(0)$  и  $\Delta\omega_0/\omega_0 = -4\kappa\mu^{1/2}/3a_1 = 2.4 \cdot 10^{-2}$  независимо от типа взаимодействия. По всей видимости, решить задачу о выборе модели потенциала межмолекулярного взаимодействия можно только путем расчета абсолютных значений параметров уширения. Последнее потребовало бы гораздо более трудоемких вычислений и могло бы составить задачу нового исследования.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Н. Д. Орлова, Л. А. Позднякова. Опт. и спектр., *48*, 1086, 1980.
- [2] W. Holzer, Y. Le Duff. Adv. in Raman Spectroscopy, vol. 1, p. 109. London, 1973.
- [3] Н. Д. Орлова, Л. А. Позднякова, Э. Б. Ходос. Опт. и спектр., *37*, 602, 1976.
- [4] А. П. Коузов. Опт. и спектр., *49*, 1013, 1980.
- [5] J. Van Kranendonk. Can. J. Phys., *41*, 433, 1963.
- [6] U. Fano. Phys. Rev., *131*, 259, 1963.
- [7] А. П. Коузов. Опт. и спектр., *47*, 844, 1979.
- [8] R. H. Tipping. J. Chem. Phys., *59*, 6433, 1973.
- [9] D. Frenkel. Thesis, Amsterdam, 1977.
- [10] R. J. LeRoy, J. Van Kranendonk. J. Chem. Phys., *61*, 4750, 1974.
- [11] A. D. Buckingham. J. Chem. Phys., *48*, 3827, 1968.
- [12] G. B. Vasckau, N. S. Hush. Theor. Chim. Acta, *32*, 311, 1974.
- [13] Е. Е. Никитин. Опт. и спектр., *6*, 141, 1959.
- [14] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория жидкостей и газов. ИЛ, М., 1961.

Поступило в Редакцию 30 октября 1980 г.