УДК 535.338.01

УЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТИ В ЗАДАЧЕ О ФОРМЕ КРЫЛЬЕВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

С. Д. Творогов и *В. В. Фомин*

В предыдущей работе авторов [1] были получены выражения, аппроксимирующие распределение интенсивности в далеких крыльях спектральных линий и позволившие качественно объяснить экспоненциальный спад коэффициента поглощения в крыльях полос поглощения углекислого газа. Дальнейшая строгая экспериментальная проверка полученных результатов может быть основана на исследовании температурной зависимости коэффициента поглощения. Исходя из этого, в данной работе проведена коррекция соответствующего выражения (25) работы [1] (в дальнейшем используется запись — (1.25)) на случай максвелловского распределения молекул по скоростям.

С учетом распределения

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u_{\text{в}}^{-3} v^2 e^{-(v/u_{\text{в}})^2}, \qquad u_b = \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{1/2}, \tag{1}$$

выражение (1.25) для формы «отрицательного» крыла линии [1] преобразуется к виду

$$W_{ab} = c_{ab} \int\limits_0^\infty v^3 e^{-\gamma_{ab}/v - (v/u_b)^2} dv, \tag{2}$$

где

$$c_{ab} = \frac{16\pi^3 \omega N}{\hbar m c C_2 u_{\text{в}}^3} \sum_{\alpha,\beta} S_{a\alpha;\, b\beta} \frac{\delta_{a\alpha;\, b\beta}^{2/m}}{(\omega - \omega_{ab})^{2+2/m}}, \tag{3а}$$

$$\gamma_{ab} = 2C_0 \delta_{a\alpha;\, b\beta}^{1/m} (\omega - \omega_{ab})^{1-1/m}, \quad S_{a\alpha;\, b\beta} = |\langle a\alpha \,|\, P_z \,|\, b\beta\rangle|^2. \tag{3б}$$

В (1)—(3) $u_{\text{в}}$ — наиболее вероятная скорость молекул; μ — приведенная масса сталкивающихся молекул; T — температура газа в °К; N — число молекул в единице объема; m, C_0, C_2 — постоянные, связанные с типом взаимодействующих молекул [см. (1.6), (1.7), (1.22)]; P_z — дипольный момент поглощающей молекулы; δ — величина, характеризующая сдвиг центра линии [см. (1.6)]; ω_{ab} — положение центра линии (сек.$^{-1}$).

Производя в (2) замену переменной $v = \gamma t$, нетрудно убедиться, что задача сводится к асимптотической оценке интеграла

$$I = \int\limits_0^\infty t^3 e^{-\frac{1}{t} - zt^2} dt,$$

которую можно провести методом Лапласа [2] ($z = (\gamma/u_{\text{в}})^2$ — большой параметр, согласно [1]).

Тогда

$$I \approx t_0^3 \left(\frac{-2\pi}{\varphi_t''(t_0)}\right)^{1/2} e^{-\varphi(t_0)}, \tag{4}$$

где $t_0 = (2z)^{-1/3}$ — стационарная точка, $\varphi(t_0) = 3(z/4)^{1/3}$, $\varphi_t''(t) = -6z$.

Подставляя (4) в (2) с учетом сделанной замены переменной, а также (3), окончательно получаем

$$W_{ab} = \frac{16\pi^3 N}{\hbar c m} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{C_0}{C_2} \sum_{\alpha,\beta} S_{a\alpha;\, b\beta} \frac{\delta_{a\alpha;\, b\beta}^{3/m}}{(\omega - \omega_{ab})^{1+3/m}} \times$$
$$\times \exp\left\{-3\left[\frac{C_0 \delta_{a\alpha;\, b\beta}^{1/m}}{u_b} (\omega - \omega_{ab})^{1-1/m}\right]^{2/3}\right\}. \tag{5}$$

Граничное условие (1.30) с учетом (1) преобразуется в следующее:

$$(\omega - \omega_{ab}) > \frac{1}{\delta^{1/m}} \int\limits_0^\infty f(v)\, v^{m/(m-1)} dv = \frac{u_{\text{в}}^{m/(m-1)}}{\delta^{1/m}} \text{const}.$$

Поскольку

$$\mathrm{const} = 2^{-(2m+\ )/2} \frac{\Gamma\left(\frac{4m-3)}{m-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{5m-4}{2(m-1)}\right)} \approx 1,$$

[$\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция], условие (1.30) не меняется, если под v подразумевать наиболее вероятную скорость. Непосредственной проверкой нетрудно убедиться, что учет (1) не меняет и условие (1.29). Таким образом, приведенные в [1] оценки нижней и верхней границ применимости полученных выражений не изменяются.

Следует отметить, что выражение (5) теперь имеет следующую структуру:

$W =$ (распределение интенсивности в противоположном крыле линии) $\times \left(\sqrt{\frac{\pi}{3}} \times \frac{C_0}{C_2} \approx 2\right) \exp(\varphi(\omega - \omega_0))$. Согласно [1], распределение в противоположном («положительном») крыле линии совпадает со статистическим контуром.

Литература

[1] С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Опт. и спектр., *30*, 413, 1971.
[2] Э. Г. Копсон. Асимптотические разложения. Изд. «Мир», М., 1966.

Поступило в Редакцию 11 ноября 1970 г.

УДК 539.194.01

ПОСТОЯННЫЕ КОРИОЛИСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

В. С. Тимошинин и И. Н. Годнев

В последнее время появляется все большее количество работ, посвященных изучению постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. Проводится, в частности, исследование постоянных кориолисова взаимодействия галогенидов элементов V группы [1–4]. Однако данные по этим коэффициентам не являются полными.

В настоящем сообщении проведено систематическое изучение постоянных кориолисова взаимодействия галогенидов V группы вида XY_3 на основе метода прогрессирующей жесткости [5–7]. Указанные молекулы имеют пирамидальную структуру (симметрия C_{3v}).

Матрицы постоянных кориолисова взаимодействия ξ^α (α—x, y, z) имеют вид [8]

$$\xi^\alpha = L_q^{-1} C_q^\alpha \tilde{L}_q^{-1} = L_s^{-1} C_s^\alpha \tilde{L}_s^{-1}, \tag{1}$$

где L_q, L_s — соответственно формы колебаний в естественных координатах и координатах симметрии, а C_q^α и C_s^α — матрицы, введенные Мил и Поло [8] и Пономаревым [9].

Как следует из правила Яна [10], отличными от нуля будут следующие коэффициенты ξ_{nt}^x, ξ_{nt}^y, $\xi_{tt'}^x$, $\xi_{tt'}^y$, $\xi_{tt'}^z$. Индекс n относится к невырожденным колебаниям симметрии A_1, t — к дважды вырожденным колебаниям симметрии E.

Нами была применена методика s-векторов [8, 11, 12], и для матрицы C_s^y были получены следующие формулы:

$$\left.\begin{aligned}
C^y_{1,\,3a} &= -3 \sin\beta \cos\beta\, \varepsilon_X / \sqrt{2}, \\
C^y_{1,\,4a} &= (1 - \cos\alpha)\, C^y_{1,\,3a} / \sin\alpha, \\
C^y_{2,\,3a} &= \frac{3\sqrt{2}\sin\beta\cos\beta}{\sin\alpha}\left[(1-\cos\alpha)\,\varepsilon_X + \varepsilon_Y/2\right], \\
C^y_{2,\,4a} &= (1 - \cos\alpha)\, C^y_{2,\,3a} / \sin\alpha, \\
C^y_{3a,\,4a} &= \frac{3\sin\beta\cos\beta}{2\sin\alpha}\,\varepsilon_Y.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$