

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.194

Н.Н. Лаврентьева, В.Н. Савельев

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТИПА *A* И *E*

Показано, что использование симметризованных волновых функций тетраэдрических молекул позволяет получить расчетные формулы для коэффициентов уширения спектральных линий при переходах с уровней симметрии A_1 , A_2 , E . В схеме Андерсона–Цао–Карнатта выведены формулы для функции обрыва излучения, учитывающие октуполь-октупольное, октуполь-квадрупольное и дисперсионное взаимодействие. Для переходов типа A и E проведен расчет коэффициентов уширения спектральных линий полосы ν_4 метана для случая уширения азотом и воздухом. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает хорошее качественное их соответствие.

Введение

Достижения лазерной и Фурье-спектроскопии предъявляют повышенные требования к точности расчетов параметров спектральных линий. В частности, это относится к расчету полуширин и сдвигов линий молекул тетраэдрической симметрии, типичным представителем которых является молекула метана. Необходимость точного расчета уширения и сдвига линий такого типа молекул объясняется еще и тем, что особенности тетраэдрического расщепления спектра часто не позволяют провести непосредственные экспериментальные измерения указанных параметров линий.

Теория уширения спектральных линий Андерсона–Цао–Карнатта [6], уже доказала свою применимость при рассмотрении различных газов. С ее помощью удается рассчитывать самоуширение и уширение посторонними газами линейных молекул и молекул типа симметричного и асимметричного волчков. В работах Тейвани и Варанази [1], Ямамото и Хироно [2, 3] и других эта теория была распространена на молекулы, имеющие первый ненулевой октупольный момент в основном состоянии. Сюда можно отнести такие высокосимметричные молекулы, как CH_4 , SiF_4 , GeH_4 , SF_6 и т.д.

В схеме Андерсона–Цао–Карнатта основной вклад в уширение описывается функцией прерывания излучения $S_2(b)$. Расчетные формулы для $S_2(b)$, включающие октупольные взаимодействия, приведены в [1–5, 7]. Недостатком расчетных формул, полученных в [1–3], является то, что они были выведены из предположения об аксиальной симметрии зарядового распределения в молекуле метана и с использованием волновых функций симметричного волчка. Последнее приводит к тому, что не выполняются <точные> правила отбора октупольных переходов. Игнорирование тетраэдрического характера расщепления в спектре метана приводит к тому, что расчетные значения коэффициентов уширения линий, относящихся к переходам с вращательных уровней различной симметрии, оказываются одинаковыми [1–7]. Это совершенно не согласуется с данными эксперимента [8, 9]. Например, в [1, 7] различие в расчетных значениях коэффициентов уширения вращательных переходов типа A , E , F проявляется только для $J \leq 8$ и то лишь вследствие того, что при малых J в волновых функциях присутствуют не все необходимые типы вращательной симметрии: т.е. при $J \leq 8$ сильно различается количество возможных безызлучательных переходов (с учетом правил отбора для октупольных переходов).

Наиболее полно учесть симметрию молекулы и характер тетраэдрического расщепления спектра удалось Варанази [4], который учел сферический характер зарядового распределения в метане и для получения $S_2(b)$ использовал симметризованные вращательные волновые функ-

ции, преобразующиеся по представлениям группы симметрии молекулы. При этом были приняты во внимание наличие ненулевого гексадекапольного момента в молекуле и дисперсионные взаимодействия между сталкивающимися частицами. Отметим, что для уширения и сдвига линий метана, который не имеет заметных дипольного и квадрупольного моментов в основном колебательном состоянии, дисперсионные и индукционные взаимодействия могут играть существенную роль. Результат, полученный в [4, 5], позволяет рассчитывать уширение колебательно-вращательных переходов типа $F_1 \leftrightarrow F_2$, но он неприменим для переходов типа $A_1 \leftrightarrow A_2$ и $E \leftrightarrow E$. Такое ограничение связано с тем, что только для z -компонент трехмерных неприводимых представлений F_1 и F_2 группы T_d к которой принадлежит молекула CH_4 , волновые функции имеют компактный вид. Поэтому только для переходов типа $F_1 \leftrightarrow F_2$ можно получить достаточно простые выражения функции $S_2(b)$.

В настоящей статье представлены формулы, позволяющие рассчитывать коэффициенты уширения молекул симметрии T_d при переходах с колебательно-вращательных уровней для любого типа симметрии A_1, A_2, E, F_1 или F_2 . Отметим, что выражения для межмолекулярного потенциала взаимодействия, октупольного и гексадекапольного моментов в тензорной форме были взяты из [4]. Правила отбора для J при октупольных переходах: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, а не $\Delta J = \pm 1, \pm 3$, как отмечено в [1, 2, 7] по модели аксиального зарядового распределения. Правила отбора на другие квантовые числа при октупольных переходах сохраняются те же, т.е. $A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E, F_1 \leftrightarrow F_2$ и этом $\Delta n = 0$.

1. Волновые функции

Как уже упоминалось, по формулам [4] можно рассчитывать уширение только переходов типа $F_1 \leftrightarrow F_2$. Это связано с тем, что автором были использованы вращательные волновые функции, выведенные Озье и Фоксом [10]. Эти функции преобразуются непосредственно по неприводимым представлениям группы T_d . Но непосредственно ортогональные функции удалось получить только для уровней симметрии F_1 и F_2 . Волновые функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям A_1, A_2, E , нуждались в дальнейшей численной ортогонализации.

В своей работе мы использовали волновые функции, полученные независимо Итано [11] и Чеглоковым, Улениковым [12]. Вследствие некоторой громоздкости сами функции здесь не приводятся. Для дальнейших расчетов вращательные волновые функции $|JKM\rangle$ удобно записать в более единообразной и компактной форме. Как обычно, здесь J, K – вращательные квантовые числа; M – магнитное квантовое число; Γ – число, отмечающее симметрию уровней. После несложных преобразований с учетом того, что при четных M и M'

$$d'_{MM'}\left(\frac{\pi}{2}\right) = (-1)^J d_{MM'}\left(\frac{\pi}{2}\right),$$

можно в компактной форме записать функции, преобразующиеся по представлениям $\Gamma = A_1, A_2, E, F_1, F_2$ группы T_d .

$$|JKM\rangle = A_K^{Jc} \sum_{\tilde{K}} B_{K\tilde{K}}^{J\Gamma} (|\tilde{J}\tilde{K}M\rangle + \tau^c (-1)^J |J - \tilde{K}M\rangle). \quad (1)$$

Здесь $|\tilde{J}\tilde{K}M\rangle$ – известные функции симметричного волчка:

$$|\tilde{J}\tilde{K}M\rangle = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right) D_{MK}^J(\alpha \beta \gamma)^*, \quad (2)$$

где α, β, γ – углы Эйлера. Значения коэффициентов $A_K^{J\Gamma}, B_{K\tilde{K}}^{J\Gamma}, \tau^\Gamma$ для различных симметрий Γ даны в табл. 1. Необходимые коэффициенты приведены для обеих составляющих дважды

вырожденного состояния E (вследствие того, что присходят только переходы типа $E_1 \leftrightarrow E_2$) и только для составляющих z трижды вырожденных состояний F_1 и F_2 (для расчета уширения и сдвига достаточно рассматривать переходы между компонентами $F_1^z \leftrightarrow F_2^z$).

Таблица 1

Γ	K	\tilde{K}	A_K^{JC}	$B_{K\tilde{K}}^{JC}$	τ
A_1	0, 4, 8	0, 4, 8	$1/\sqrt{6}$	$4 d_{K\tilde{K}}^J + \delta_{K\tilde{K}}$	1
A_2	2, 6, 10	2, 6, 10	$1/\sqrt{6}$	$4 d_{K\tilde{K}}^J - \delta_{K\tilde{K}}$	1
E_1	0, 4, 8	0, 4, 8	$1/2\sqrt{6}$	$4 d_{K\tilde{K}}^J - 2\delta_{K\tilde{K}}$	1
E_2	0, 4, 8	2, 6, 10	-2	$d_{K\tilde{K}}^J$	1
F_1^z	0, 4, 8	0, 4, 8	$\frac{1 - (-1)^J \delta_{K0}}{\sqrt{2} (1 + \delta_{K0})^{3/2}}$	$\delta_{K\tilde{K}}$	-1
F_2^z	2, 6, 10	2, 6, 10	$1/\sqrt{2}$	$\delta_{K\tilde{K}}$	-1

В дальнейшем для краткости $d_{K\tilde{K}}^J \equiv d_{K\tilde{K}}^J(\frac{\pi}{2})$ – составляющие D -функции Вигнера. В формуле (1) индексы K принимают только положительные значения с шагом, равным 4. Суммирование по \tilde{K} идет до J включительно, а количество функций с разными значениями K должно быть равно числу подуровней симметрии Γ в уровне с данным J [10–12].

Как отмечено в [10–12], вращательные функции вида (1) для симметрии A_1, A_2, E не ортогональны. Численная ортогонализация не дает возможности получить формулы для функции прерывания излучения $S_2(b)$. В [12] показано, что возможно провести ортогонализацию этих функций в аналитическом виде. Ортогонализация функций производится по формуле

$$|JK\Gamma M\rangle_{\text{орт}} = \sum_{\tilde{K}=L}^K \alpha_{K\tilde{K}}^{\Gamma} |J\tilde{K}\Gamma M\rangle, \quad (3)$$

где коэффициенты $\alpha_{K\tilde{K}}^{\Gamma}$ представляют собой следующие выражения:

$$\alpha_{K\tilde{K}}^{\Gamma} = \left\{ 1 + \delta_{K0} (-1)^J + (4(-1)^J - 6\delta_{\Gamma E}) d_{K\tilde{K}}^J - \sum_{l=L}^{K-4} \sum_{\substack{i \neq l \\ j \neq l}} \alpha_{li}^{\Gamma} \alpha_{ij}^{JC} [\delta_{Ki} + (4(-1)^{\Gamma} - 6\delta_{\Gamma E}) d_{Ki}^J] \times \right. \\ \left. \times [\delta_{Kj} + (4(-1)^{\Gamma} - 6\delta_{\Gamma E}) d_{Kj}^J] \right\}^{-1/2}; \quad (4)$$

$$\alpha_{Kl}^{\Gamma} = -\alpha_{K\tilde{K}}^{\Gamma} \sum_{i \geq l}^{K-4} \sum_{j=L}^i \alpha_{ij}^{\Gamma} \alpha_{il}^{\Gamma} [\delta_{Kj} + (4(-1)^{\Gamma} - 6\delta_{\Gamma E}) d_{Kj}^J]. \quad (5)$$

Выражение $(-1)^{\Gamma}$ в (4), (5) равно $(-1)_2^A = -1$; $(-1)_1^A = (-1)^E = 1$; L равно начальному значению K из табл. 2.

Подставляя (1) в (3), получим окончательное компактное выражение уже для ортогональных функций, преобразующихся по представлениям A_1, A_2, E . В табл. 2 даны возможные значения индексов K, \tilde{K}, K^* в формуле (6):

$$|JK\Gamma M\rangle = \sum_{\tilde{K}=L}^K \alpha_{K\tilde{K}}^{\Gamma} A_{\tilde{K}}^{\Gamma} \sum_{K^*}^J B_{K\tilde{K}K^*}^{\Gamma} (|JK^*M\rangle + \tau^{\Gamma} (-1)^J |J-K^*M\rangle). \quad (6)$$

Γ	A_1	A_2	E	F_1	F_2
K, \tilde{K}	0, 4, 8	2, 6, 10	0, 4, 8, 12, 16	0, 4, 8	2, 6, 10
K^*	0, 4, 8	2, 6, 10	0, 4, 8, 2, 6, 10	0, 4, 8	2, 6, 10

2. Функция $S_2(b)$ для октупольных взаимодействий

Основные положения теории уширения спектральных линий давлением достаточно подробно изложены в [1, 4, 6], поэтому здесь отметим только некоторые моменты и дадим в качестве примера выражения функции $S_2(b)$ для нескольких важных случаев мультипольных взаимодействий, существенных при расчете уширения спектральных линий метана.

В схеме АЦК [6] $S_2(b)$ (точнее $S_2(b)_0$) рассчитывается по следующей формуле:

$$S_2(b)_0 = \frac{1}{2} \sum_{M_i M_2} \frac{(J_i K_i M_i J_2 K_2 M_2 | P^2 | J_i K_i M_i J_2 K_2 M_2)}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} + \sum_{M_f M_2} \frac{(J_f K_f M_f J_2 K_2 M_2 | P^2 | J_f K_f M_f J_2 K_2 M_2)}{(2J_f + 1)(2J_2 + 1)}, \quad (7)$$

где

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} U_0^{-1} H_c(t) U_0 dt; \quad (8)$$

$$(m | P | n) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \omega_{mn} t) (m | H_c(t) | n) dt. \quad (9)$$

Здесь $H_c(t)$ – часть межмолекулярного потенциала, ответственная за конкретное мультипольное взаимодействие. Необходимые нам выражения для $H_c(t)$ (для CH_4) можно найти в [2, 4].

Важным свойством оператора P , обеспечивающим вычисление матричных элементов в (7), является возможность следующего упрощения [6]:

$$\sum_{M_i M_2} (J_i K_i M_i J_2 K_2 M_2 | P^2 | J_i K_i M_i J_2 K_2 M_2) = \sum_{\substack{J_i K_i M_i \\ J_2 K_2 M_2}} |(J_i K_i M_i J_2 K_2 M_2 | P^2 | J_i K_i M_i J_2 K_2 M_2)|^2. \quad (10)$$

Матричные элементы формул (7)–(10) (как и в [6]) записаны в базисе симметричного волчка. Для вычисления (7) воспользуемся волновыми функциями (6) и данными табл. 1 и 2.

Вводя обозначение

$$R_{J\Gamma K}^{J\Gamma K'} = \left| \sum_{\tilde{K}=L}^{K, K'} \sum_{K^*, K''}^{J, J'} \alpha_{K\tilde{K}}^{J\Gamma} A_{\tilde{K}}^{J\Gamma} B_{K\tilde{K}^*}^{J\Gamma} \alpha_{K'\tilde{K}''}^{J\Gamma} A_{\tilde{K}''}^{J\Gamma} B_{\tilde{K}''K^*}^{J\Gamma} [(-1)^J (C_{JK3-2}^{JK} - C_{JK32}^{JK}) + \tau^\Gamma C_{JK3-2}^{J-K}] \right|^2, \quad (11)$$

$\tilde{K}=L'$

можем записать $S_2(b)_0$ в достаточно компактной форме. Пропуская громоздкие промежуточные вычисления, отметим, что при выводе окончательных выражений были учтены следующие соотношения симметрии для коэффициентов Клебша–Гордана [13]:

$$\sum_{M, M'} (C_{JM}^{JM})^2 = \frac{(2J+1)}{7}; \quad \sum_{K'} C_{JK32}^{JK} C_{JK3-2}^{JK} = 0; \quad C_{aab\beta}^{c\gamma} = (-1)^{b+\beta} \frac{2c+1}{2a+1} C_{c-\gamma b\beta}^{c-\alpha}$$

а) октуполь-октупольное взаимодействие:

$$S_2(b)_0 = \frac{16384}{1225} \left(\frac{\Omega_1 \Omega_2}{\hbar \nu} \right)^2 \frac{1}{b^{12}} \sum_{\substack{J_1 \Gamma_1 K_1 \\ J_2 \Gamma_2 K_2}} R_{J_1 \Gamma_1 K_1}^{J_1 \Gamma_1 K_1} R_{J_2 \Gamma_2 K_2}^{J_2 \Gamma_2 K_2} f_5(k) + [i \rightarrow f]; \quad (12)$$

б) октуполь-квадрупольное взаимодействие:

$$S_2(b)_0 = \frac{2048}{875} \left(\frac{\Omega_1 \Theta_2}{\hbar \nu} \right) \frac{1}{b^{10}} \sum_{\substack{J_1 \Gamma_1 K_1 \\ J_2}} R_{J_1 \Gamma_1 K_1}^{J_1 \Gamma_1 K_1} (C_{J_2 0}^{J_2 0})^2 f_4(k) + [i \rightarrow f]; \quad (13)$$

в) дисперсные вклады:

$$S_2(b)_0 = \frac{510\pi^2}{57344} \left(\frac{U_1 U_2 \alpha_2 A_1}{U_1 + U_2 \hbar \nu} \right)^2 \frac{1}{b^{12}} \sum_{\substack{J_1 \Gamma_1 K_1 \\ J_2}} R_{J_1 \Gamma_1 K_1}^{J_1 \Gamma_1 K_1} g_4(k) + [i \rightarrow f]. \quad (14)$$

В выражениях (12)–(14), как обычно, индекс 1 относится к поглощающей молекуле, а 2 – к уширяющей; i, f – индексы нижнего и верхнего состояний переходов; Ω – октупольный момент; Θ – квадрупольный момент. Обозначения остальных величин и конкретные выражения резонансных функций $f_4(k), f_5(k), g_4(k)$ можно найти в [1–6].

Для рассматриваемых нами случаев уширения давлением часть функции $S_2(b)_m$, ответственная за упругие столкновения, равна нулю, поэтому выражения для $S_2(b)_m$ здесь не приводятся.

3. Расчет уширения линий полосы ν_4 CH_4

В качестве примера рассчитаем по полученным формулам уширение линий P - и R -ветвей полосы ν_4 метана при переходах с уровней симметрии A_1, A_2, E . Полученные результаты сравним с экспериментальными значениями работы [9] и с результатами более ранних расчетов. Рассмотрим случай уширения спектральных линий CH_4 давлением азота и воздуха. При этом наибольший вклад в уширение дает октуполь-квадрупольное взаимодействие. Появляющийся в основном колебательном состоянии вследствие колебательно-вращательного взаимодействия постоянный дипольный момент имеет слишком малую величину, чтобы дать заметный вклад в уширение.

Как обычно, коэффициент уширения воздуха γ равен:

$$\gamma_{\text{воздух}} = 0,79 \gamma_{\text{N}_2} + 0,21 \gamma_{\text{O}_2}.$$

По схеме АЦК [1, 2, 4, 6]

$$\gamma_{J_1 \Gamma_1 K_1}^0 = \frac{n \nu}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sigma_{J_2}; \quad (15)$$

$$\sigma_{J_2} = \pi b_0^2 [1 + S_2(b_0)],$$

где b_0 – прицельный параметр столкновения; n – плотность молекул при 1 атм; ν – скорость столкновения молекул; ρ_{J_2} – бoльцмановская заселенность уровня J_2 уширяющей молекулы; σ_{J_2} – сечение столкновения. Расчет проводился при давлении газа 1 атм и $T = 296$ К. Уровни энергий основного и возбужденного состояний были подсчитаны с использованием вращательных постоянных и постоянных тетраэдрического расщепления, приведенных в [14]. При этом были учтены только диагональные матричные элементы гамильтониана.

Таблица 3

Уширение линий полосы ν_4 давлением N_2 ($\text{см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$)

J	Γ	n	Эксперимент [9]	AFGL [9]	Расчет [7]	Наш расчет
P_6	A_1	1	0,0580	0,0510	0,0527	0,0565
P_6	A_2	1	0,0599	0,0510	0,0527	0,0618
P_6	E	1	0,0586	0,0570	0,0601	0,0607
P_7	A_2	1	0,0574	0,0570	0,0600	0,0600
P_7	E	1	0,0461	0,0570	0,0600	0,0592
P_8	A_1	1	0,0515	0,0550	0,0576	0,0523
P_8	E	1	0,0465	0,0550	0,0581	0,0491
P_9	A_2	1	0,0570	0,0540	0,0567	0,0625
P_9	E	1	0,0505	0,0540	0,0567	0,0560
P_{10}	A_1	1	0,0544	0,0530	0,0555	0,0602
P_{10}	A_2	1	0,0448	0,0520	0,0555	0,0587
R_8	A_1	1	0,0481	0,0540	0,0576	0,0572
R_8	E	1	0,0521	0,0540	0,0581	0,0670
R_9	A_1	1	0,0539	0,0530	0,0567	0,0682
R_9	A_2	1	0,0481	0,0540	0,0567	0,0572

Таблица 4

Уширение линий типа A и E давлением воздуха

J	Γ	n	Эксперимент [9]	Эксперимент [8]	AFGL [9]	Расчет [7]	Наш расчет
P_2	E	1	0,0654	–	0,0530	0,0531	0,0632
P_3	A_2	1	0,0618	–	0,0580	0,0582	0,0622
P_4	A_1	1	0,0635	–	0,0470	0,0466	0,0632
P_4	E	1	0,0579	–	0,0550	0,0547	0,0603
P_5	E	1	0,0556	–	0,0610	0,0612	0,0584
P_6	A_1	1	0,0586	–	0,0510	0,0508	0,0625
P_6	A_2	1	0,0607	–	0,0510	0,0508	0,0558
P_6	E	1	0,0603	–	0,0570	0,0569	0,0647
P_7	A_2	1	0,0575	–	0,0570	0,0569	0,0622
P_7	E	1	0,0466	–	0,0570	0,0569	0,0543
P_8	A_1	1	0,0521	–	0,0550	0,0547	0,0523
P_8	E	1	0,0477	–	0,0550	0,0552	0,0543
R_0	A_1	1	0,0556	–	0,0610	–	0,0550
R_2	E	1	0,0571	0,0534	0,0490	–	0,0632
R_3	A_2	1	0,0576	–	0,0550	–	0,0678
R_4	A_1	1	0,0608	0,0586	0,0450	–	0,0632
R_4	E	1	0,0567	0,0547	0,0530	–	0,0603
R_5	E	1	0,0553	–	0,0590	–	0,0584
R_6	A_1	1	0,0584	–	0,0500	–	0,0624
R_6	A_2	1	0,0591	–	0,0500	–	0,0701
R_6	E	1	0,0556	–	0,0560	–	0,0572
R_7	A_2	1	0,0555	–	0,0550	–	0,0549
R_7	E	1	0,0461	–	0,0550	–	0,0543
R_8	A_1	1	0,0497	–	0,0540	–	0,0520
R_8	E	1	0,0519	–	0,0540	–	0,0616

Результаты расчетов для случаев уширения азотом и воздухом линий симметрии A , E приведены в табл. 3 и 4. При этом в табл. 3 не приводятся результаты для малых J , так как в эксперименте [9] не получено уширение азотом линий с малым J .

4. Заключение

Приведенные результаты являются предварительными и нуждаются в уточнении. Во-первых, мы учитывали октуполь-квадрупольное и основное дисперсионное взаимодействия а также более тонкие эффекты. Во-вторых, не проводилась подгонка параметров, таких как Ω , Θ , b_{\min} . Дело в том, что Ω , Θ из разных экспериментов довольно сильно отличаются друг от друга, что приводит к большой вариации значений $S_2(b)$. Значения Ω и Θ были взяты из [5].

В настоящее время имеется много экспериментальных результатов по уширению линий CH_4 , но далеко не все их можно использовать для сравнения с расчетом, так как в большинстве работ данные имеются лишь для отдельных линий или они представлены графически. Наши данные из табл. 3 и 4 показывают явное различие в расчетных значениях коэффициентов уширения для переходов с уровней A_1 , A_2 и E . Такой зависимости не наблюдается в расчетах других авторов.

В заключение необходимо сказать, что по приведенным формулам можно рассчитывать уширение линий симметрии как A , E , так и F .

Выражения (11), (12) кажутся громоздкими, но при конкретных расчетах они упрощаются, так как соответственно правилам отбора суммирование по некоторым индексам снимается (например, по индексам Γ_p^i , K_p^i).

1. Tejwani G.D.T., Varanasi P. //J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 1075–1083.
2. Yamamoto G., Hirono M. //JQSRT. 1971. V. 11. P. 1537–1545.
3. Hirono M. //J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 35. P. 871–882.
4. Varanasi P. //JQSRT. 1974. V. 14. P. 995–1008.
5. Tejwani G.D.T., Varanasi P., Fox K. //JQSRT. 1975. V. 15. P. 243–254.
6. Tsao C.J., Curnutte B. //JQSRT. 1962. V. 2. P. 41–91.
7. Tejwani G.D.T., Fox K. //J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2021–2026.
8. Devi V.M., Rinsland S.P., Smith M.-A.H., Benner D.C. //Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 3321–3322.
9. Devi V.M., Rinsland S.P., Smith M.-A.H., Benner D.C. //Appl. Opt. 1988. V. 27. P. 631–651.
10. Ozier I., Fox K. //J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 1416–1421.
11. Itano V.M. //J. Mol. Spectr. 1978. V. 71. P. 193–228.
12. Cheglov A.E., Ulenikov O.N. //J. Mol. Spectr. 1985. V. 110. P. 53–64.
13. Smith M.-A.H., Rinsland S.P., Devi V.M., Benner D.C. //Spectr. Acta. 1992. V. 48A. P. 1257–1272.
14. Susskind J. //J. Mol. Spectr. 1973. V. 45. P. 457–466.

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
21 июня 1993 г.

N.N. Lavrent'eva, V.N. Savel'ev. Some Peculiarities of Calculating Broadening of Spectral Lines of Tetrahedral Molecules. Rotational Transitions of A and E Types.

The use of symmetry-adapted wave functions for the case of tetrahedral molecules, is shown to allow the calculational formulas for coefficients of broadening of spectral lines due to transitions from energy levels of A_1 , A_2 , and E symmetries to be derived. Based on Anderson–Tsao–Curnutte approach, formulas for the function of the emission breakoff, which take into account octupole-octupole, octupole-quadrupole, and the dispersion interactions are derived. For the transitions of A and E types the coefficients of broadening of spectral lines from ν_4 band of methane when broadening is due to collisions with molecules of pure nitrogen and air are calculated. A comparison with the experimental data showed quite good agreement.