

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.19

Резонансные функции в теории столкновительного уширения спектральных линий молекул для низких температур

В.И. Стариков*

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 9.09.2016 г.

В модели точных траекторий вычислены 11 резонансных функций, которые могут быть использованы для расчета коэффициентов уширения γ спектральных линий молекул, взаимодействующих с атомами инертных газов при очень низких температурах. Функции соответствуют двум часто используемым потенциалам взаимодействия: атом-атомному потенциалу и потенциалу $V(R, \theta)$, записанному в виде ряда по полиномам Лежандра. Функции представлены в удобном для использования модельном виде. С потенциалом $V(R, \theta)$ проведены расчеты коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы СО давлением гелия и аргона для температурного диапазона от 300 до 2 К. Показано, что температурная зависимость коэффициентов γ при низких температурах существенно зависит от глубины потенциальной ямы. Для системы СО–Не проведено сравнение с экспериментальными данными.

Ключевые слова: столкновительное уширение, резонансные функции, низкие температуры; collisional broadening, resonance functions, low temperatures.

Введение

Знание спектров поглощения молекул, взаимодействующих с одноатомными газами при низких температурах, необходимо, прежде всего, для астрофизических приложений. В то же время изучение таких спектров носит фундаментальный характер, поскольку позволяет исследовать межмолекулярные силы взаимодействия между поглощающей излучением молекулой и атомом. Эти силы можно исследовать через анализ коэффициентов уширения γ и сдвига δ спектральных линий молекулы. В литературе отмечено, что вычисленные для низких температур T коэффициенты γ и δ очень чувствительны к деталям потенциала взаимодействия.

В экспериментальных исследованиях спектров поглощения сероводорода [1, 2], водяного пара [3, 4], угарного газа [5–7], взаимодействующих с легкими газами (гелий, водород), при низких температурах T для ряда линий поглощения получена температурная зависимость коэффициентов уширения $\gamma(T)$, которая отличается от $\gamma(T)$, полученной для высокотемпературных спектров (T больше 300 К).

Как правило, температурную зависимость коэффициентов уширения $\gamma(T)$, найденную либо экс-

периментально, либо в расчетах, для небольшого интервала температур моделируют соотношением

$$\gamma(T) = \gamma(T_0)(T_0/T)^n, \quad (1)$$

в котором $\gamma(T_0)$ – коэффициент уширения линии для выбранной опорной температуры T_0 (обычно $T_0 = 296$ К), а n – температурный показатель, подбираемый для каждой линии отдельно. Столквительная теория уширения спектральных линий предсказывает значение $n = 0,5$. Согласно соотношению (1) с уменьшением температуры T коэффициенты уширения γ должны возрастать, а при температурах T , близких к нулю, такое изменение должно быть значительным.

Однако в работе [3] было обнаружено, что для вращательной линии $[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow [J_f K_{af} K_{cf}] = [101] \rightarrow [110]$ молекулы воды (556 ГГц) в случае ее уширения гелием коэффициенты $\gamma(T)$ уменьшаются при уменьшении T . Для $17 \leq T \leq 200$ К в соотношении (1) $\gamma(T_0 = 200 \text{ К}) = 0,8042 \text{ МГц/торр}$ и $n = -0,1552$.

Уширение вращательных линий $J = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$ молекулы СО давлением гелия исследовано экспериментально до температур, близких к нулю [5–7]. В этих работах также не обнаружено существенного увеличения уширения спектральных линий при уменьшении температуры T .

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

Квантовый метод расчета уширения дает хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными сечениями рассеяния для двух линий ($[110] \leftarrow [101]$ и $[220] \leftarrow [211]$) молекулы H_2S в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$ [8] в интервале температур 20–600 К (использовалась *ab initio* потенциальная поверхность взаимодействия H_2S с He). В [9] использовались несколько потенциалов для расчета уширения и сдвига двух вращательных линий $J = 1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$ молекулы CO давлением гелия при очень низких температурах. Все потенциалы дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для температур от 20 К и выше, но по-разному предсказывают значения уширения и сдвига этих линий для температур меньше 20 К. В работах [10, 11] использовался полуклассический метод расчета уширения линий молекулы водяного пара и сероводорода давлением гелия для низких температур. Показано, что поведение уширения линий при низких температурах (приблизительно меньше 200 К) определяется используемым потенциалом взаимодействия. Для температур выше 300 К влияние используемого потенциала на температурную зависимость $\gamma(T)$ не существенно.

Для проведения расчетов уширения и сдвига спектральных линий молекул атомами одноатомных газов при низких температурах нужны (помимо потенциала взаимодействия, частот переходов и волновых функций молекулы) так называемые резонансные функции, входящие в матрицу рассеяния.

Эти функции могут быть вычислены в модели прямолинейных [12], параболических [13] или точных траекторий [14]. В модели прямолинейных или параболических траекторий резонансные функции задаются в аналитическом виде и легко могут быть использованы при вычислении коэффициентов уширения γ и сдвига δ . В модели точных траекторий эти функции могут быть вычислены только численно для заданного изотропного потенциала взаимодействия. Полученные в этой модели резонансные функции повышают точность расчета коэффициентов γ и δ , но значительно увеличивают время их расчета.

В работах [15, 16] такие резонансные функции вычислены для определенных наборов параметров, задающих изотропный потенциал взаимодействия, выбранный в форме модельного потенциала $V(r)$ Леннарда-Джонса 6–12. Для вычисленных резонансных функций предложены аналитические формулы, которые могут быть использованы при расчете коэффициентов γ и δ , но для определенного интервала температур T . Этот интервал определяется параметрами ϵ (глубина потенциальной ямы), σ (расстояние, при котором $V(r) = 0$) и кинетической энергией столкновения. Эти функции не могут быть использованы для расчета коэффициентов γ и δ для очень низких температур.

Целью настоящей работы являются расчет резонансных функций и их представление в виде аналитических формул, которые могут быть использованы для низких температур. С полученными

резонансными функциями проведены вычисления коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы CO давлением гелия и аргона для температурного диапазона от 300 до 2 К. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

Потенциалы взаимодействия и резонансные функции

В полуклассическом методе [13] расчета коэффициентов уширения γ_{if} и сдвига δ_{if} для линии поглощения ($i \rightarrow f$) (i, f – совокупности колебательных и вращательных квантовых чисел) атомами инертных газов резонансные функции ${}^{(l_1, l_2=0)}f_p^p(k)$ (с различными индексами l_1, p, p') появляются в функциях прерывания второго порядка $S_2(b)$ [13]:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n_a}{c} \int_0^\infty v F(v) dv \times \int_{r_0}^\infty Dr_c dr_c [1 - \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}*} - S_2^{\text{middle}*})]. \quad (2)$$

Здесь n_a – плотность газа; c – скорость света; $F(v)$ – бoльцмановская функция распределения молекул по относительным скоростям v ; D – якобиана перехода от переменных (b, v) к переменным (r_c, v) (b – прицельное расстояние; r_c – расстояние наибольшего сближения между молекулами); S_1 – функция прерывания первого порядка, определяемая разностью потенциала в начальном и конечном состояниях. Интегрирование по переменной r_c в (2) начинается от величины

$$r_0 = \sigma \left[\frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4/\lambda}} \right]^{1/6}, \quad (3)$$

где $\lambda = 8\epsilon/mv^2$ (m – приведенная масса взаимодействующих молекул), а ϵ и σ – параметры изотропного потенциала взаимодействия, выбранного в форме потенциала Леннарда-Джонса 6–12:

$$V(R) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\}. \quad (4)$$

Для модельного потенциала взаимодействия [17] в системе «линейная молекула–атом A », выбранного в виде ряда по полиномам Лежандра $P_k(\theta)$:

$$V(R) = \sum_{k=0} V_k(R) P_k(\theta) = 4\epsilon \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} + \left\{ R_1 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_1 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^7 \right\} P_1(\theta) + \left\{ R_2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} P_2(\theta) \right] \quad (5)$$

(R – расстояние между центром тяжести G молекулы и атомом; θ – угол между линией GA и линией,

на которой лежит молекула), функции S_2 из (2) выписаны в [13]. Они зависят от шести резонансных функций ${}^{(l_1,0)}f_p^p(k)$: ${}^{(1,0)}f_7^7$, ${}^{(1,0)}f_7^{12}$, ${}^{(1,0)}f_{12}^{12}$, ${}^{(2,0)}f_6^6$, ${}^{(2,0)}f_6^{12}$, ${}^{(2,0)}f_{12}^{12}$. Количество резонансных функций определяется числом слагаемых в потенциале взаимодействия, зависящих от угловой переменной. Аргумент $k = \omega b/v$ в резонансных функциях определяется частотами ω виртуальных переходов в молекуле, прицельным расстоянием b и скоростью v . В потенциале (5) R_1, A_1, R_2, A_2 — параметры, подбираемые из условия наилучшего описания экспериментальных данных. Помимо потенциала (5) для системы «молекула — атом A » используется атом-атомный потенциал взаимодействия

$$V = V_{12}^{aa} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{d_{i2}}{r_{i2}^{12}} - \frac{e_{i2}}{r_{i2}^6} \right). \quad (6)$$

Индексы i и 2 относятся к атомам поглощающей молекулы и атому A соответственно; e_{i2} и d_{i2} — потенциальные параметры. Разложение потенциала (6) в ряд по обратным степеням R вплоть до R^{-16} получено в [18]. Именно этот ряд и используется в вычислениях коэффициентов γ и δ . Функции S_2 для такого ряда приведены в [15, 16, 18]. Они зависят от 20 резонансных функций ${}^{(l_1,0)}f_p^p(k)$ с $l_1 = 1, 2$ и различными p, p' , принимающими значения от 7 до 16. При использовании соотношения [19]:

$${}^{(l_1,0)}f_p^{p'} \cong \sqrt{{}^{(l_1,0)}f_p^p \cdot {}^{(l_1,0)}f_{p'}^{p'}}, \quad (7)$$

для потенциалов (5), (6) нужно вычислять 11 резонансных функций ${}^{(l_1,0)}f_p^p(k)$: ${}^{(1,0)}f_7^7$, ${}^{(1,0)}f_9^9$, ${}^{(1,0)}f_{12}^{12}$, ${}^{(1,0)}f_{13}^{13}$, ${}^{(1,0)}f_{15}^{15}$, ${}^{(2,0)}f_6^6$, ${}^{(2,0)}f_8^8$, ${}^{(2,0)}f_{10}^{10}$, ${}^{(2,0)}f_{12}^{12}$, ${}^{(2,0)}f_{14}^{14}$ и ${}^{(2,0)}f_{16}^{16}$.

Расчет резонансных функций в модели точных траекторий

Схема расчета резонансных функций изложена в [19] и кратко сводится к следующему. Функции вычислялись по формуле

$${}^{(l_1, l_2)}f_p^p(k) = \sum_{m=-l}^l I_{lm}^{p*}(k) I_{lm}^{p'}(k) / Norm, \quad (8)$$

в которой $l = l_1 + l_2$, а $Norm$ — нормировочный множитель, выбираемый так, что в модели прямолинейных траекторий (в которой резонансные функции не зависят от изотропной части межмолекулярного потенциала $V(R)$) ${}^{(l_1, l_2)}f_p^p(k=0) = 1, 0$, звездочка означает знак комплексного сопряжения. Входящие в (8) интегралы определены формулой

$$I_{lm}^p = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{e^{i\omega t} C_{l,m}[\mathbf{R}(t)]}{[R(t)]^p} \quad (9)$$

и представляют собой Фурье-преобразование от коэффициентов межмолекулярного потенциала взаимодействия; $R(t)$ — зависящее от времени t расстояние между центром масс молекулы и атомом; символ $\mathbf{R}(t)$ означает углы сферической системы координат;

$$C_{l,m}(\mathbf{R}(t)) = [4\pi/(2l+1)]^{1/2} Y_{l,m}(\theta_R=0, \psi_R), \quad (10)$$

$Y_{l,m}$ — сферические гармоники, а ψ_R — полярный угол, определяющий динамику столкновений. Функции $Y_{l,m}(\theta_R, \psi_R)$ приведены во многих книгах по квантовой механике и теории углового момента (далее для краткости индекс R у ψ_R опущен). В настоящей работе они брались из [20]. Резонансные функции являются физическими характеристиками и не зависят от плоскости, выбранной для описания столкновений, поэтому определение углов θ_R и ψ_R может быть различным.

Функции $C_{l,m}$ из (9) записываются в виде

$$C_{l,m} = (\cos \psi)^m \sum_s a(l, m, s) \cdot (\sin \psi)^s, \quad (11)$$

в котором коэффициенты $a(l, m, s)$ определяются из соответствующих таблиц для $C_{l,m}$.

Подстановка (11) в (9) приводит к интегралам

$$I_{lm}^p = \sum_s a(l, m, s) \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{e^{i\omega t} \cos(\Psi)^m \sin(\Psi)^s}{[R(t)]^p}. \quad (12)$$

В модели точных траекторий [14] резонансные функции определяются изотропной частью (4) (в нашем случае это первое слагаемое из общего потенциала (5)) через уравнения классической механики [21], которые можно записать в виде

$$t(y) = (r_c / v) A_0(y),$$

$$\psi(y) = (b/r_c) A_2(y), \quad (13)$$

$$A_n(y) = \frac{1}{2} \int_1^y \frac{dy}{y^{n/2} \{f(y)\}^{1/2}}, \quad (14)$$

удобном для расчета. Здесь $y = u^2 + 1 = (R/r_c)^2$. Для изотропного потенциала взаимодействия в форме (4)

$$f(y) = (y-1) + \lambda[\beta^{12}(1-y^{-5}) - \beta^6(1-y^{-2})],$$

$$b/r_c = \{1 - \lambda(\beta^{12} - \beta^6)\}^{1/2}. \quad (15)$$

Здесь $\beta = \sigma/r_c$. Интегралы A_n (14) определяются изотропным потенциалом $V(R)$ (4) через параметры λ и β . Для среднеквадратичной скорости $v = (3Tk_B/m)^{1/2}$ $\lambda = 8\epsilon/(3Tk_B)$ (k_B — постоянная Больцмана). При вычислении интегралов A_n (14) для низких температур T появляются особенности, связанные с тем, что параметр λ в формулах (15) становится большим. Например, при глубине потенциальной ямы $\epsilon/k_B = 10$ К $\lambda = 13,3$ для $T = 2$ К. При увеличении ϵ значение λ увеличивается пропорционально ϵ . Все вычисления резонансных

функций были проведены ранее для $\lambda < 4$ [15, 16, 19]. При больших λ и определенных значениях β функция $f(y)$ из (15) становится отрицательной, появляются нефизические области, которые должны быть обойдены при интегрировании. Для $\lambda < 4$ таких областей нет. В настоящей работе расчет интегралов A_n (14) был проведен для $\lambda = 6, 8, 10, 12, 14$ и для тех значений β , для которых эти интегралы существуют. Например, при $\lambda = 12$ интегралы вычислялись для $\beta = 0; 0,1; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; 1,1$. Далее вычисленные интегралы моделировались аналитическими выражениями (см. также [19]):

$$A_0(u, \lambda, \beta) = t(u)v\beta/\sigma = \frac{b_1(\lambda, \beta)u}{1 + b_2(\lambda, \beta)u^2}, \quad (16)$$

$$A_2(u, \lambda, \beta) = c_1(\lambda, \beta)\arctg(u)/[1 + c_2\arctg(u)], \quad (17)$$

в которых

$$b_n = \frac{(1 - \delta_{n2}) + b_{n1}(\lambda)\beta^6(\beta^6 - b_{n2})}{1 + b_{n3}(\lambda)(\beta^6 - b_{n2})}, \quad (18)$$

$$c_n = \frac{(1 - \delta_{n2}) + c_{n1}(\lambda)\beta^6(\beta^6 - c_{n2})}{1 + c_{n3}(\lambda)(\beta^6 - c_{n2})}. \quad (19)$$

Параметры b_n, c_n ($n = 1, 2$) из (18), (19) для каждого λ подбирались по методу наименьших квадратов из условия наилучшего совпадения модельных представлений (16), (17) с точно рассчитанными интегралами A_n (14). Этот результат промежуточный, поэтому значения параметров не приводятся. Затем интегралы A_n (16), (17) подставлялись в формулы (12), (13) и далее в (8), после чего и насчитывались значения резонансных функций для различных пар $\{\lambda; \beta\}$: для $0,0 \leq k \leq 1,5$ с шагом $\Delta k = 0,1$ и для $1,5 \leq k \leq 7,6$ с шагом $\Delta k = 0,2$.

Моделирование резонансных функций

Преимуществом резонансных функций из моделей прямолинейных или параболических траекторий является возможность их представления в аналитическом виде. Однако обе эти модели являются приближением к модели точных траекторий.

Для резонансных функций, полученных в модели точных траекторий, желательно иметь также аналитические представления. Для ряда резонансных функций $f(x)$ такие модельные аналитические представления предложены в [15, 16]. В настоящей работе для резонансных функций используется следующее модельное аналитическое представление:

$$f^{\text{mod}}(x) = a_1/\cosh[a_2(x_1 - a_3)]^2. \quad (20)$$

Такое моделирование сделано для того, чтобы совместить результаты из настоящей работы с результатами работы [19], в которой насчитаны бирезонансные функции (зависящие от двух аргументов) для $\lambda \leq 4$ и моделированы формулой

$$f^{\text{mod}}(x_1, x_2) = a_1/\{\cosh[a_2(x_1 - a_3)] \cdot \cosh[a_2(x_2 - a_3)]\} \quad (21)$$

с параметрами, приведенными в [19]. Резонансные функции $f^{\text{mod}}(x)$ для $\lambda \leq 4$ получаются из (21) при $x_1 = x_2 = x$.

В формулах (20), (21) величины a_1, a_2, a_3 являются функциями от λ и β . Для этих функций так же, как в [19], используется следующее аналитическое представление:

$$a_n = \frac{a_{n1}(\lambda) + a_{n2}(\lambda)[\beta^{12} - \beta^6]}{1 + a_{n3}(\lambda)[5\beta^{12} - 2\beta^6]}, \quad (22)$$

зависящее от параметров $a_{nk}(\lambda)$ ($n, k = 1, 2, 3$) (для бирезонансных функций из [19] $a_{n1}(\lambda) = a_{n1}, a_{n2}(\lambda) = a_{n2}\lambda$ и $a_{n3}(\lambda) = a_{n3}\lambda$). Параметры $a_{nk}(\lambda)$ для каждого λ были найдены методом наименьших квадратов из подгонки формул (20), (22) к точным значениям для соответствующих резонансных функций. Они приведены в таблице.

Таким образом, параметры, приведенные в [19, табл. 3, 4] и в таблице настоящей работы, определяют резонансные функции (20) для $0,0 \leq \lambda \leq 14,0$. Они позволяют проводить расчет коэффициентов уширения γ с использованием потенциалов (5), (6) для широкого интервала температур, включая очень низкие. Для потенциалов с глубиной потенциальной ямы $\varepsilon/k_B = 10$ К расчеты могут быть проведены до температур $T = 2$ К. Они могут быть использованы и для расчета сдвигов линий из колебательных полос, для которых вклад функции прерывания первого порядка $S_1(b)$ в (2) является доминирующим. Для расчетов сдвигов линий из вращательной полосы, для которой $S_1(b) \approx 0$, дополнительно нужны мнимые части резонансных функций.

Приложение к расчету уширения линий молекулы СО гелием и аргоном

Для тестирования полученных резонансных функций выбрана система СО–Не, потому что для двух вращательных линий $J = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$ молекулы СО, взаимодействующей с гелием, есть экспериментальные данные по коэффициентам уширения $\gamma_{if} = \nu\sigma_{if}/(2\pi c)$ и сечениям σ_{if} уширения до температуры 1,76 К [5, 6]. Помимо этого, есть различные расчеты температурной зависимости σ_{if} этих линий, проведенные в [9, 22] с использованием квантовых методов и высокоточных потенциальных поверхностей взаимодействия. Система СО–Аг выбрана для сравнения, а именно для изучения влияния массы уширяющего атома на поведение $\gamma(T)$. Для расчетов коэффициентов уширения потенциал взаимодействия $V(R, \theta)$ был выбран в форме (5). Параметры потенциала $\{\varepsilon/k_B(\text{К}), \sigma(\text{Å}), A_1, R_1, A_2, R_2\}$ подбирались из условия наилучшего, в смысле метода наименьших квадратов, совпадения вычисленных и экспериментальных данных по γ , полученных

Параметры $a_{nk}(\lambda)$ из (21) для резонансных функций $^{(1,0)}f_p^p(k)$ и $^{(2,0)}f_p^p(k)$ в форме (20),
 вычисленные для $\lambda = 6, 8, 10, 12, 14$ (параметры $a_{23} = a_{32} = a_{33} = 0$)

Функция	λ	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{21}	a_{22}	a_{31}
$^{10}f_7^7$	6,0	1,0	-1,6167	3,2550	0,4565	-1,4181	0,1367
	8,0	1,0	-1,6152	3,9259	0,5484	-1,6385	0,3392
	10,0	1,0	0,0	6,0419	0,6589	-1,7317	0,7027
	12,0	1,0	0,0	7,5362	0,5332	-1,9450	0,2631
	14,0	1,0	0,0	9,3543	0,5222	-1,9773	0,3148
$^{10}f_9^9$	6,0	1,0	-1,3304	3,7615	0,4053	-1,4350	0,1584
	8,0	1,0	-1,5227	4,5756	0,4924	-1,5055	0,3345
	10,0	1,0	0,0	6,6876	0,5263	0,5913	0,6978
	12,0	1,0	0,0	8,4206	0,4576	-0,4105	0,2535
	14,0	1,0	0,0	10,2851	0,4468	-0,4280	0,2873
$^{10}f_{12}^{12}$	6,0	1,0	-0,9814	4,2506	0,3535	-1,4663	0,1907
	8,0	1,0	-1,4501	5,2046	0,4376	-1,3229	0,3393
	10,0	1,0	0,0	7,3106	0,4274	1,6990	0,6258
	12,0	1,0	0,0	9,4072	0,3518	3,3522	0,2041
	14,0	1,0	0,0	11,1755	0,3665	1,6957	0,2485
$^{10}f_{15}^{15}$	6,0	1,0	-0,7475	4,5560	0,3173	-1,4922	0,2197
	8,0	1,0	-1,4507	5,5996	0,4003	-1,1994	0,3497
	10,0	1,0	0,0	7,7527	0,3550	2,8719	0,5596
	12,0	1,0	0,0	9,6065	0,3810	-1,1882	0,2898
	14,0	1,0	0,0	11,7095	0,3173	3,0294	0,2408
$^{20}f_6^6$	6,0	1,0	-1,3484	2,7280	0,4036	-1,3870	0,7608
	8,0	1,0	-1,7055	2,4896	0,4437	-1,6623	0,9229
	10,0	1,0	0,0	3,6806	0,3856	0,0	0,9677
	12,0	1,0	0,0	5,5582	0,4373	0,0	0,9192
	14,0	1,0	0,0	7,0154	0,4174	0,0	1,0740
$^{20}f_8^8$	6,0	1,0	-0,8522	3,2583	0,3564	-1,4679	0,6018
	8,0	1,0	0,0	3,0250	0,3884	0,0	0,9308
	10,0	1,0	0,0	4,2869	0,3759	0,0	0,1031
	12,0	1,0	0,0	6,1132	0,3925	0,0	0,8196
	14,0	1,0	0,0	7,7521	0,3822	0,0	0,1020
$^{20}f_{10}^{10}$	6,0	1,0	-0,6608	3,6651	0,3230	-1,5179	0,4797
	8,0	1,0	0,0	3,4574	0,3602	0,0	0,8900
	10,0	1,0	0,0	4,8642	0,3646	0,0	1,1248
	12,0	1,0	0,0	6,7190	0,3574	0,0	0,7180
	14,0	1,0	0,0	8,4203	0,3525	0,0	0,9450
$^{20}f_{12}^{12}$	6,0	1,0	-0,5616	3,9713	0,2996	-1,5398	0,4095
	8,0	1,0	0,0	3,8441	0,3367	0,0	0,8440
	10,0	1,0	0,0	5,3707	0,3573	0,0	1,2669
	12,0	1,0	0,0	7,2755	0,3309	0,0	0,6339
	14,0	1,0	0,0	8,9997	0,3281	0,0	0,8662
$^{20}f_{14}^{14}$	6,0	1,0	-0,4974	4,2044	0,2820	-1,5455	0,3719
	8,0	1,0	0,0	4,1851	0,3173	0,0	0,7993
	10,0	1,0	0,0	5,6870	0,3393	0,0	1,2067
	12,0	1,0	0,0	7,7516	0,3108	0,0	0,5715
	14,0	1,0	0,0	9,4936	0,3082	0,0	0,7921
$^{20}f_{16}^{16}$	6,0	1,0	-0,4535	4,3860	0,2676	-1,5429	0,3511
	8,0	1,0	0,0	4,4824	0,3012	0,0	0,7587
	10,0	1,0	0,0	5,9963	0,3276	0,0	1,2216
	12,0	1,0	0,0	8,1491	0,2950	0,0	0,5272
	14,0	1,0	0,0	9,9118	-0,2920	0,0	0,7270

для основной колебательной полосы СО при температуре 296 К [23], т.е. из условия минимума величины

$$rms(\gamma) = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N (\gamma_i(\text{выч.}) - \gamma_i(\text{экс.}))^2}{N} \right\}^{1/2}, \quad (23)$$

где N — число используемых экспериментальных данных. Функция S_1 в формуле (2) фиксировалась к нулю, поскольку ее влияние на вычисляемые коэффициенты γ несущественно.

Система СО–Не. Найдено, что параметры потенциала (5) определяются неоднозначно из условия минимума величины $rms(\gamma)$ (23), т.е. существует множество наборов параметров потенциала (5), которые приводят к одной минимальной величине $rms(\gamma) \approx 0,0008/\text{см}^{-1}/\text{атм}$ для $N = 18$ из [23] при температуре $T = 296$ К. Для расчета температурной зависимости $\gamma(T)$ были выбраны потенциалы $V_1 = \{5,0; 3,4; 0,8; 1,6; 0,0; 0,0\}$, $V_2 = \{10,0; 3,4; 1,0; 1,5; 0,0; 0,0\}$, $V_3 = \{21,2; 3,4176; 0,53; 1,0; 0,0; 0,0\}$ с различными глубинами ϵ . В потенциале V_3 параметры $\epsilon/k_B = 21,2$ К и $\sigma = 3,4176$ Å соответствуют изотропному потенциалу V_{XC} из [9].

На рис. 1 показано сравнение экспериментальных [23] и вычисленных ($T = 296$ К) с потенциалом V_3 коэффициентов уширения γ линий $J \rightarrow J + 1$ основной колебательной полосы СО в случае ее уширения гелием.

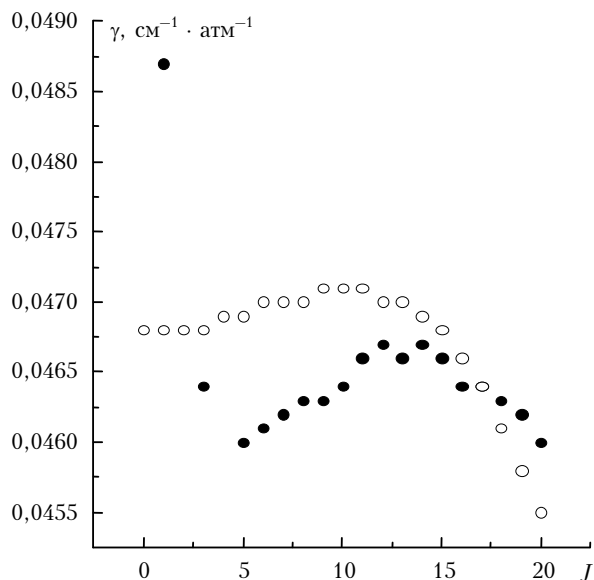


Рис. 1. Экспериментальные [23] (сплошные символы) и вычисленные с потенциалом V_3 (пустые символы) коэффициенты уширения γ линий $J \rightarrow J + 1$ основной колебательной полосы СО в случае ее уширения гелием, $T = 296$ К

С потенциалами $V_1 \div V_4$ был проведен расчет температурной зависимости сечения уширения σ для линии $0 \rightarrow 1$ для температурного диапазона от 2 до 200 К. Сравнение с экспериментальными данными, полученными для вращательной линии $0 \rightarrow 1$, по-

казано на рис. 2. Экспериментальные данные взяты из [5, 6, 9]. Для потенциала V_4 с глубиной ямы $\epsilon/k_B = 25,0$ К при $T = 5$ К значение $\lambda = 13$, поэтому для меньших T расчет не проводился. Из рисунка видно, что ни один из рассмотренных потенциалов, удовлетворительно описывающих значения уширения линий при комнатной температуре, не описывает температурную зависимость сечения уширения вращательной линии $0 \rightarrow 1$ при $2 \leq T \leq 200$ К.

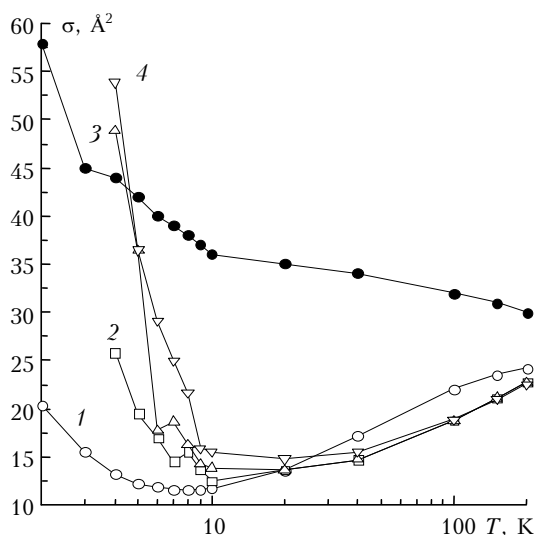


Рис. 2. Вычисленные (пустые символы) с потенциалами $V_1 \div V_4$ температурные зависимости ($2 \leq T \leq 200$ К) сечения уширения линии $0 \rightarrow 1$ молекулы СО в случае ее уширения гелием. Сплошные символы означают экспериментальные данные для вращательной линии [5, 6, 9]. Цифры у линий нумеруют потенциалы (здесь и на рис. 3–6)

На следующем этапе параметры модельного потенциала (5) подбирались так, чтобы наилучшим образом описать температурную зависимость сечения σ двух вращательных линий $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$ для $T \leq 200$ К. В расчетах получено, что для описания экспериментальных данных для σ при $T \rightarrow 2$ К необходимо понижать параметр ϵ , определяющий глубину потенциальной ямы в потенциале (5). На рис. 3 и 4 показано сравнение экспериментальных [9] и вычисленных сечений σ для двух вращательных линий. Цифрами отмечены потенциалы $V_5 = \{5,0; 3,40; 0,8; 2,1; 0,0; 0,0\}$ и $V_6 = \{21,2; 3,4176; 0,9; 1,65; 0,2; 0,0\}$.

С потенциалом V_6 , имеющим глубину $\epsilon/k_B = 21,2$ К, удовлетворительное согласие с экспериментом достигается для $T \geq 10$ К; с потенциалом V_5 , в котором $\epsilon/k_B = 5,0$ К, это согласие можно достигнуть для $T \geq 4$ К. Для $T < 4$ К потенциал дает завышенные значения σ .

Качественно проведенные расчеты совпадают с расчетами из [9, 22], в которых использовались квантовые методы расчета и более точные потенциальные поверхности. Ни в одном из методов не удается достичь удовлетворительного описания экспериментальных данных по сечениям σ , полученным для $T < 4$ К.

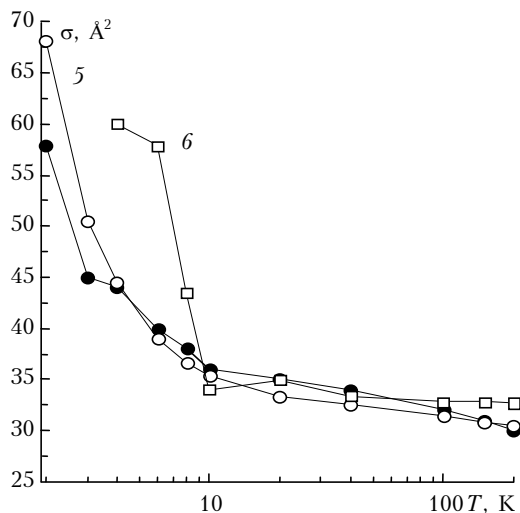


Рис. 3. Экспериментальная [9] (сплошные символы) и вычисленная (пустые символы) с потенциалами V_5 , V_6 температурная зависимость сечения уширения для вращательной линии $1 \leftarrow 0$ молекулы CO давлением гелия

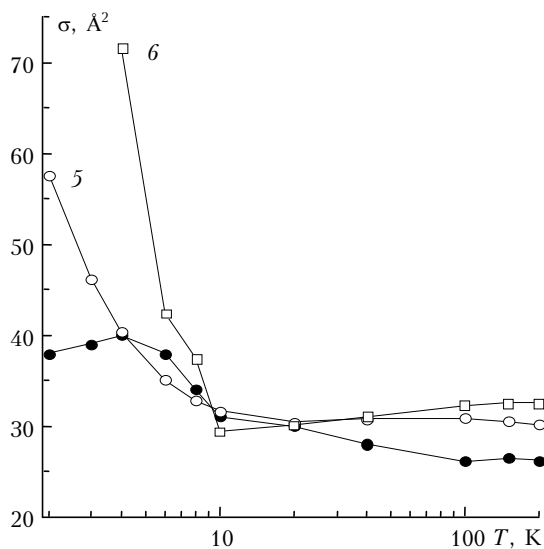


Рис. 4. Экспериментальная [9] (сплошные символы) и вычисленная (пустые символы) с потенциалами V_5 , V_6 температурная зависимость сечения уширения для вращательной линии $2 \leftarrow 0$ молекулы CO давлением гелия

Система CO—Ar. Для описания $N = 22$ экспериментальных значений коэффициентов уширения γ , полученных для $T = 296$ К, достаточно использовать изотропный и первый анизотропный вклад в потенциал (5), т.е. можно фиксировать значения параметров $A_2 = 0$, $R_2 = 0$. При этом снова можно получить наборы параметров, с одинаковой точностью описывающих экспериментальные значения γ [23]. Дальнейшие вычисления проведены с потенциалами $V_{1,Ar} = \{5,0; 3,50; 16,7; 43,0; 0,0; 0,0\}$, $V_{2,Ar} = \{20,0; 3,50; 3,91; 9,3; 0,0; 0,0\}$, $V_{3,Ar} = \{50,0; 3,50; 1,39; 2,8; 0,0; 0,0\}$, в которых глубина потенциальной ямы ϵ/k_B меняется от 5,0 до 50 К.

На рис. 5 в качестве примера показано сравнение экспериментальных [23] и вычисленных для $T = 296$ К с потенциалом $V_{2,Ar}$ коэффициентов уши-

рения γ для линий $J \rightarrow J + 1$ основной колебательной полосы CO, уширенной аргоном. Далее с потенциалами $V_{1,Ar}$, $V_{2,Ar}$ и $V_{3,Ar}$ были проведены вычисления температурной зависимости этих линий для $4 \leq T \leq 296$ К. Результаты расчетов для линии $1 \leftarrow 0$ показаны на рис. 6, для линии $2 \leftarrow 1$ расчеты совершенно аналогичны.

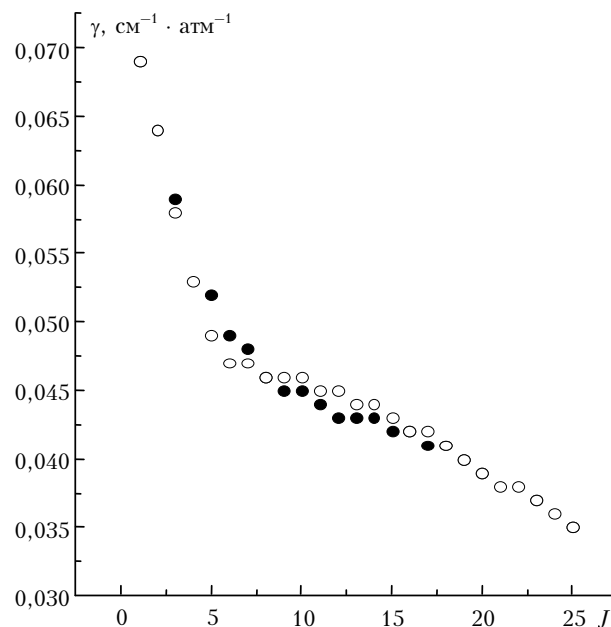


Рис. 5. Экспериментальные [23] (сплошные символы) и вычисленные с потенциалом $V_{2,Ar}$ (пустые символы) коэффициенты уширения γ для линий $J \rightarrow J + 1$ основной колебательной полосы CO, уширенной аргоном; $T = 296$ К

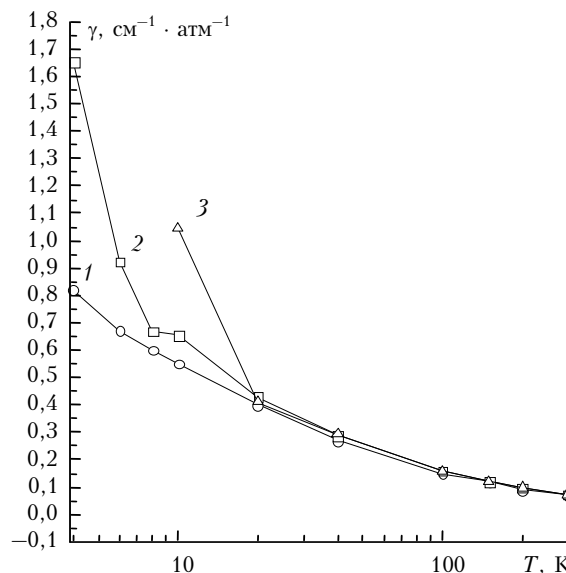


Рис. 6. Вычисленные с потенциалами $V_{1,Ar}$ (1), $V_{2,Ar}$ (2) и $V_{3,Ar}$ (3) температурные зависимости коэффициентов уширения γ для линии $1 \leftarrow 0$ молекулы CO давлением аргона

Из рис. 5, 6 видно, что различия в температурной зависимости $\gamma(T)$ этих линий начинают проявляться при $T \leq 20$ К. Для $T = 6$ К при изменении

глубины ямы ϵ/k_B от 5 до 20 К (потенциалы $V_{1,Ar}$, $V_{2,Ar}$) изменение коэффициентов γ не столь значительно, как в случае уширения этих линий давлением гелия (см. рис. 3 и 4). Это значит, что температурная зависимость $\gamma(T)$ коэффициентов уширения более чувствительна к выбору потенциалов в случае уширения линий давлением гелия, чем аргона.

Заключение

Основной результат работы заключается в таблице, с помощью которой можно по формулам (20), (22) рассчитать резонансные функции, необходимые для вычисления коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекул давлением одноатомных газов в полуклассических методах для малых температур. Нижний предел по температуре зависит от параметра λ , который определяется отношением глубины потенциальной ямы ϵ к кинетической энергии столкновения. Результаты работы [19] и настоящей работы позволяют найти эти функции для $0, 0 \leq \lambda \leq 14, 0$. При высоте барьера $\epsilon/k_B = 100$ К резонансные функции (20) могут быть использованы для $T \geq 20$ К, а при $\epsilon/k_B = 5$ К — для $T \geq 1$ К.

Расчет коэффициентов уширения и сдвига при низких температурах имеет важное значение для понимания процессов столкновения. Особенно это важно в случае уширения легкими атомами, например гелием, где расчеты становятся очень чувствительными к потенциалу взаимодействия. Это относится и к линиям поглощения водяного пара [12], сероводорода [23] и к линиям молекулы СО [9, 22]. В последнем случае уширение и сдвиг линий СО давлением гелия определяют как вызов для теории или эксперимента [9].

Расчеты для системы СО—Не с модельным потенциалом (5) проведены при тестировании резонансных функций для соответствующего потенциала. Получена хорошая корреляция между сечениями рассеяния σ , вычисленными в настоящей работе для двух линий (при соответствующем выборе параметров) и в работах [9, 22] вплоть до температур в 5 К (в [9, 22] использованы точные квантовые методы расчета). До этих температур вычисленные значения σ хорошо согласуются и с экспериментальными значениями σ [5, 6].

Для температур $T \leq 5$ К все методы расчета дают завышенные над экспериментальными результаты, что и является определенным вызовом для теории столкновительного уширения линий. Поскольку все 11 резонансных функций рассчитаны по одной схеме с функцией модельного потенциала (5), можно считать, что и для атом-атомного потенциала (6) функции вычислены корректно.

Расчеты для системы СО—Ar показывают, что в случае уширения линий более тяжелым атомом влияние глубины потенциала на температурную зависимость коэффициентов уширения $\gamma(T)$ менее чувствительно.

Автор благодарит О.Б. Родимову за обсуждение проблемы температурной зависимости столкновительного уширения спектральных линий молекул.

1. Willey D.R., Bittner D.N., De Lucia F.C. Pressure broadening cross sections for H₂S—He system in the temperature region between 4.3 and 1.8 K // J. Mol Spectrosc. 1989. V. 134. P. 240–242.
2. Flatin D.C., Goyette T.M., Beaky M.M., Ball C.D., De Lucia F.C. Rotational state dependence of collision induced line broadening and shift at low temperature // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 2087–2098.
3. Dick M.J., Drouin B.J., Pearson J.C. A collisional cooling investigation of the pressure broadening of the $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ transition of water from 17 to 200 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 619–627.
4. Dick M.J., Drouin B.J., Pearson J.C. Collision cooling investigation of THz rotational of water // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. Art. N 022706.
5. Willey D.R., Crownover R.L., Bittner D.N., De Lucia F.C. Very low temperature spectroscopy. The pressure broadening coefficients for CO—He between 4.3 and 1.7 K // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 1923–1928.
6. Willey D.R., Goyette T.M., Ebenstein W.L., Bittner D.N., De Lucia F.C. Collision cooling spectroscopy. Pressure broadening below 5 K // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 122–125.
7. Beaky M.M., Goyette T.M., De Lucia F.C. Pressure broadening and line shift measurements of carbon monoxide in collision with helium from 1 to 600 kelvin // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 3994–4004.
8. Ball C.D., Mengel M., De Lucia F.C., Woon D.E. Quantum scattering calculations for H₂S—He between 1–600 K in comparison with pressure broadening, shift, and time resolved double resonance experiments // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 8893–8903.
9. Thachuk M., Chuaqui C.E., Le Roy R.J. Linewidths and shifts of very low temperature CO in He: A challenge for theory or experiment // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 4005–4014.
10. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Vibrational dependence of an intermolecular potential for H₂O—He system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 241–253.
11. Стариков В.И. Уширение колебательно-вращательных линий молекулы H₂S давлением одноатомных газов // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. С. 20–30.
12. Tsao C.J., Curnutte B. Line-widths of pressure-broadening spectral lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1962. V. 2. P. 41–91.
13. Robert D., Bonamy J. Short range effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943.
14. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н. Вычисление резонансных функций для реальных траекторий // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5, № 11. С. 1127–1132.
15. Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. 308 с.
16. Buldyreva J., Lavrent'eva N.N., Starikov V.I. Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gase. A practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-classical Approaches. London: Imperial College Press, 2010. 300 p.
17. Smith E.W., Giraud M., Cooper J. A semiclassical theory for spectral line broadening in molecules // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 1256–1267.
18. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.-M., 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.
19. *Стариков В.И.* Бирезонансные функции в теории столкновительного уширения спектральных линий молекул // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112. С. 27–34.
 20. *Биденхарн Л., Лаук Дж.* Угловой момент в квантовой физике. М.: Мир, 1984. 647 с.
 21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1965. 203 с.
 22. *Green S.* Calculation of pressure broadening parameters for the CO–He system at low temperatures // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 4548–4550.
 23. *Sinclair P.M., Duggan P., Berman R., Drummond J.R., May A.D.* Line broadening in the fundamental band of CO in CO–He and CO–Ar mixtures // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 191. P. 258–264.

V.I. Starikov. **Resonance functions in the theory of collisional broadening of molecule spectral lines for low temperatures.**

Eleven resonance functions of the theory of the broadening of molecular lines by foreign atomic gases are calculated for very low temperatures. These functions correspond to the atom-atom potential and to the potential $V(R, \theta)$ written as a series in Legendre functions. The functions are presented in the analytical form. The calculations of the broadening coefficients γ are performed for the CO lines perturbed by the He and Ar for the temperatures T from 300 to 2 K. It is shown that the dependence $\gamma(T)$ for low temperatures T is determined by the deep of the potential. For CO–He system the comparison with the experimental data is presented.