

01

Уширение и сдвиг вращательных линий оксида углерода в широком диапазоне температур: расчеты в рамках классической ударной теории для CO-He

© С.В. Иванов

ИФТ РАН, ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
108840 Москва, Троицк, Россия
e-mail: serg.ivanov.home@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

В окончательной редакции 22.10.2022 г.

Принята к публикации 23.10.2022 г.

Классическая ударная теория Гордона использована для расчета полуширин и сдвигов спектральных линий чисто вращательной полосы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, уширенной He. Исследованы два перехода: $J = 0 \rightarrow J = 1$ и $J = 1 \rightarrow J = 2$ в широком диапазоне температур от 1.3 до 600 К. Основной целью работы является изучение границ применимости классической ударной теории при низких температурах. Динамические расчеты выполнены методом классических траекторий на *ab initio* поверхности потенциальной энергии взаимодействия CO-He. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, за исключением очень низких температур. В рамках классической картины межмолекулярных взаимодействий анализируется роль столкновений различных типов (упругих, неупругих, квазисвязанных комплексов). Показано, что несоответствия между классической ударной теорией и измерениями вызваны завышенным вкладом упругих столкновений и квазисвязанных комплексов в уширение и сдвиг линий в настоящем варианте расчетной модели. Идея в духе теории Вейскопфа применена для уменьшения этого вклада. Классические результаты также сравниваются с результатами полностью квантовых расчетов по методу сильной связи. Обсуждены причины расхождения теории (как классической, так и квантовой) и эксперимента при низких температурах, а также достоинства и недостатки классического подхода.

Ключевые слова: столкновительное уширение и сдвиг линий, межмолекулярные взаимодействия, классическая ударная теория, метод классических траекторий, квазисвязанные комплексы.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54081.4144-22

1. Введение

Информация о параметрах контуров спектральных линий молекул в различных газофазных условиях является ключевой для многочисленных современных оптических задач, например, в астрофизике (атмосферы планет и экзопланет, межзвездные облака и т.д.), лазерном зондировании различных сред, включая контроль процессов горения, медицинских приложениях и др. [1–4].

Столкновительное уширение и сдвиг колебательно-вращательных спектральных линий возникают в результате межмолекулярных взаимодействий в процессе соударений, динамика которых определяется межмолекулярной поверхностью потенциальной энергии (ППЭ). При давлениях ниже ~ 1 atm часто используются следующие разумные упрощения: (i) приближение бинарных столкновений (одновременно сталкиваются только две частицы), (ii) ударное приближение (длительность бинарных соударений намного меньше времени свободного пробега), (iii) приближение изолированных линий (нет столкновительной связи линий, или столкновительной интерференции).

Наиболее точными в ударной теории уширения линий являются полностью квантовые расчеты в рамках метода сильной связи (close coupling) (CC) или в приближении

связанных состояний (coupled states) (CS) [1]. В настоящее время лишь комбинированные CC/CS квантовые расчеты с использованием неэмпирических (*ab initio*) межмолекулярных потенциалов взаимодействия могут обеспечить высокую точность и предоставить эталонные данные для верификации других методов (а также в ряде случаев и результатов эксперимента). К сожалению обе эти схемы не являются визуальными, во многих случаях они не могут наглядно пояснить физику процессов столкновений. Более того, схема CC/CS становится чрезвычайно трудоемкой в вычислительном плане и неосуществимой, когда нужно учитывать много вращательных состояний, например, при малых вращательных постоянных и/или повышенных температурах. В такой ситуации необходимы альтернативные подходы и соответствующие вычислительные схемы.

Полуклассические подходы в ударной теории уширения менее громоздки, поскольку они рассматривают поступательное движение (траекторию) классически, но внутренние движения (колебание и вращение) моделируются в рамках квантовой механики. Серьезный и главный недостаток всех полуклассических подходов состоит в отсутствии связи поступательного и внутреннего движений сталкивающихся молекул. Другие упрощения

этих методов в основном связаны с квантовым описанием вращения, траекторий и ППЭ. Полуклассические схемы многочисленны, большинство из них используют теорию возмущений и их обоснованность часто трудно оценить (обзор этих схем и их применений можно найти в [1,5]).

Классическая ударная теория уширения и сдвига колебательно-вращательных спектральных линий была предложена в 1966 г. Роем Г. Гордоном [6,7]. Этот формализм не использует теорию возмущений и обеспечивает точное трехмерное (3D) самосогласованное классическое описание вращательных и поступательных молекулярных движений (естественно, с применением принципа соответствия с квантовой механикой). Возрожденный 17 лет назад [8] этот метод (позже названный С3D, т.е. классический 3D-подход) к настоящему времени приобрел репутацию весьма эффективного, наглядного и точного инструмента для прогнозирования коэффициентов уширения давлением линий ряда двухатомных и линейных многоатомных молекул в различных смесях в довольно широком диапазоне температур [8–21]. При этом нижний предел по температуре составлял 77 К [13–15], а верхний — 2400 К [11,15]. Также никаких серьезных попыток расчета сдвига линий не предпринималось из-за проблем с надлежащим учетом колебательной дефазировки для фундаментальных и обертоновых колебательных полос.

В данной работе классический 3D-подход применяется для вычисления столкновительных полуширин и сдвигов чисто вращательных линий CO в столкновениях с атомами He. Простые и элегантные формулы классической ударной теории Гордона используются наряду с точными 3D-уравнениями Гамильтона, определяющими вращательное и поступательное движения пары CO–He в процессе столкновений. В расчетах используется усреднение методом Монте-Карло по параметрам столкновений и довольно точная *ab initio* ППЭ взаимодействия CO–He в виде разложения в ряд по полиномам Лежандра. Исследованы полуширины и сдвиги линий основного изотопа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ для двух вращательных переходов: $J = 0 \rightarrow J = 1$ (с центром на частоте 115.271204 GHz) и $J = 1 \rightarrow J = 2$ (на частоте 230.538000 GHz) как функции температуры в диапазоне $T = 1.3\text{--}600$ К с акцентом на область низких температур, которые не рассматривались нами ранее. Классические 3D-результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными и полностью квантовыми СС-расчетами с использованием четырех различных ППЭ взаимодействия CO–He.

Основания для проведения настоящей работы заключались в следующем.

1) В межзвездной среде система CO–He играет важную роль (например, наблюдения CO для оценки массы газа в нашей и в других галактиках).

2) Газ CO наблюдался в хромосфере Солнца, атмосферах планет (включая земную), а также в большом количестве в продуктах сгорания.

3) Система CO–He является одной из наиболее изученных молекулярных пар и используется в качестве тестовой для различных вычислительных схем в динамике рассеяния.

4) Молекула CO обладает сильными и хорошо разрешенными электродипольными линиями поглощения в микроволновой области. Нижние J -переходы попадают в микроокна прозрачности водяного пара, что удобно для атмосферных приложений.

5) Поскольку обычно считается, что классическая динамика не работает при низких температурах, мы попытались проверить это широко распространенное мнение, рассмотрев температуры вплоть до 1.3 К, и уточнить тем самым диапазон применимости классической ударной теории уширения вращательных линий.

Статья организована следующим образом: в разд. 2 приведены основные уравнения классической ударной теории изолированных спектральных линий. В разд. 3 представлена эталонная ППЭ для взаимодействий CO–He, используемая в расчетах. Некоторые детали расчетов и усовершенствований метода классических траекторий описаны в разд. 4. Результатам и их обсуждению посвящен разд. 5. В разд. 6 приводятся выводы и намечаются направления дальнейшего развития и применения классической ударной теории.

2. Основные уравнения

В классической ударной теории полуширина γ и сдвиг δ вращательной линии электрического дипольного поглощения описываются [7] следующими общими формулами:

$$\gamma = \frac{n_b \bar{v}}{2\pi c} \text{Re}\sigma, \quad \delta = \frac{n_b \bar{v}}{2\pi c} \text{Im}\sigma, \quad \bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}, \quad (1)$$

$$\sigma = \left\langle v \left\{ 1 - P_{el} \exp(+i\eta) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\} \right\rangle_{b,v,O} \bar{v}^{-1}. \quad (2)$$

Или в более наглядной форме, удобной для дальнейшего анализа [6],

$$\gamma = \frac{n_b}{2\pi c} \langle v [1 - P_{el} \cos \eta \cos^2(\alpha/2)] \rangle_{b,v,O},$$

$$\delta = \frac{n_b}{2\pi c} \langle v [1 - P_{el} \sin \eta \cos^2(\alpha/2)] \rangle_{b,v,O}. \quad (3)$$

В этих уравнениях n_b — числовая плотность возмущающих частиц (здесь — атомов He, молекулы CO считаются малой примесью в буферном газе He), μ — приведенная масса сталкивающейся пары, T — температура, c — скорость света, k_B — постоянная Больцмана, P_{el} — вероятность (индекс) того, что данное столкновение является упругим/неупругим. Наилучшие результаты достигаются, если P_{el} вычисляется с помощью процедуры бокс-квантования (см., например, [11]; $P_{el} = 1$ для упругих столкновений и $P_{el} = 0$ для неупругих). Усреднение (...) проводится по прицельному параметру b , относительной скорости пары v и по начальным ориентациям

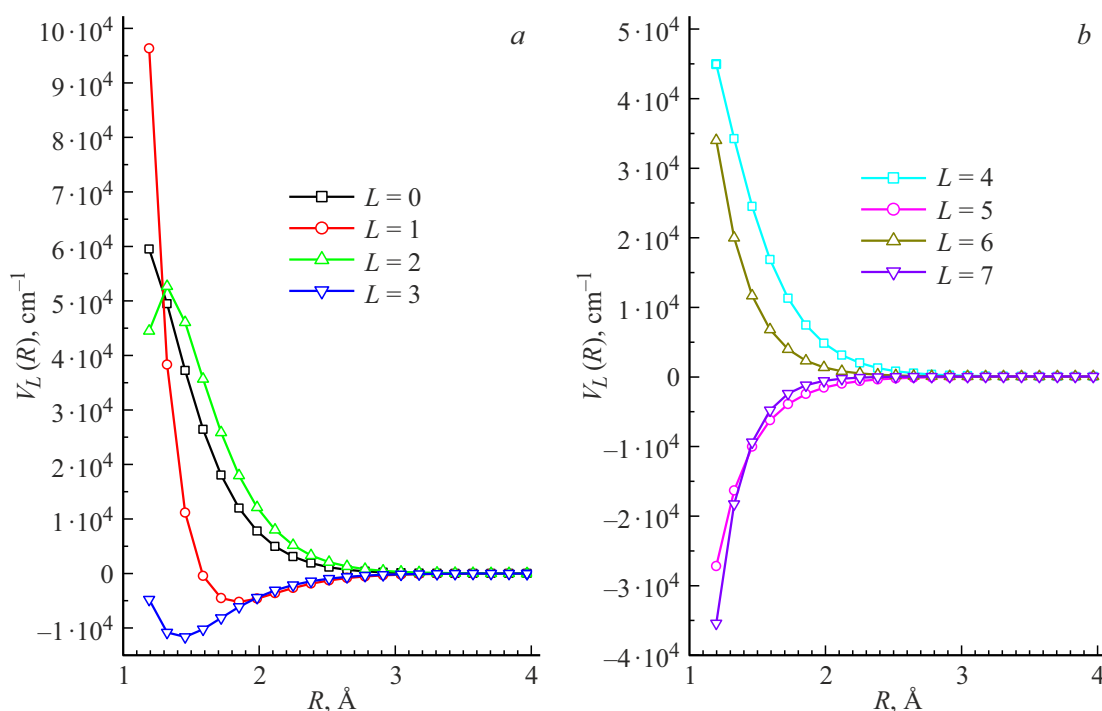


Рис. 1. Некоторые радиальные функции $V_l(R)$ в уравнении (4) для взаимодействия CO–He в основном колебательном состоянии молекулы CO.

(обозначенным как O) векторов молекулярной оси \mathbf{r} CO и угловой скорости ω . Угол η характеризует „дефазировку вращения“, α — угол между начальной и конечной ориентациями ω („деориентация вращения“). Значения η и α вычисляются из классической динамики каждого конкретного столкновения модифицированным методом, описанным в Приложении работы [17]. Отметим, что в настоящих расчетах (и в формулах (1)–(3) выше) колебательный фазовый сдвиг (т.е. так называемая „колебательная дефазировка“ [7]) не учитывается, поскольку рассматривается чисто вращательная полоса CO (R -линии) и молекула считается жесткой (для $J = 0, 1$ такое предположение вполне оправдано).

3. Межмолекулярный потенциал для взаимодействия CO–He

Поверхность потенциальной энергии взаимодействия атом–жесткий линейный ротатор выражалась в терминах полиномов Лежандра, $P_l(\cos \theta)$, в виде разложения

$$V(R, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} V_l(R) P_l(\cos \theta), \quad (4)$$

где θ — угол между вектором \mathbf{r} связи C–O и вектором \mathbf{R} между центрами масс CO и He. В случае несимметричной молекулы (такой как CO) все полиномы Лежандра, т.е. $l = 0, 1, 2, \dots, l_{\max}$, должны быть включены в разложение (4). Для расчетов CO–He использовался

довольно точный потенциал Хеймена с соавторами [22]. Радиальные функции $V_l(R)$ ($l \leq l_{\max} = 13$) вычислялись из исходной *ab initio* ППЭ $V(R, \theta)$ следующим стандартным образом:

$$V_l(R) = \frac{2l+1}{2} \int_0^\pi V(R, \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (5)$$

Анализ показал, что $l_{\max} = 13$ является вполне достаточным значением для воспроизведения исходной *ab initio* ППЭ. Некоторые радиальные функции $V_l(R)$ показаны ниже на рис. 1.

4. Детали расчетов и модификации метода классических траекторий

Одиннадцать классических уравнений Гамильтона в молекулярно-фиксированных координатах (приведенных в Приложении к статье Паттенгилла [23]), численно интегрировались с помощью стандартной процедуры IMSL (неявный BDF-метод Гира [24]). Все вычисления выполнялись с использованием двойной точности с типичным параметром устойчивости $\text{TOL} = 10^{-9}$ и переменным шагом интегрирования внутри фиксированных интервалов Δt сетки по времени (в большинстве случаев $\Delta t = 0.05$ ps). Траектории начинались и заканчивались при $R_{\max} = 15$ \AA . Длина связи $^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$ полагалась равной $r = 1.128$ \AA [25].

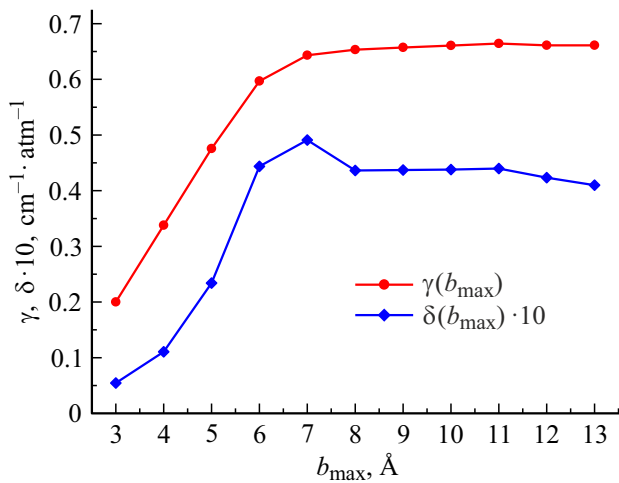


Рис. 2. Зависимости полуширины и сдвига линии перехода CO $J = 0 \rightarrow J = 1$ при $T = 10$ К от максимального прицельного параметра b_{\max} при $R_{\max} = 15$ Å.

Метод Монте-Карло использовался для выбора начальных ориентаций векторов \mathbf{r} и $\boldsymbol{\omega}$, равномерно распределенных в 3D-пространстве при условии их ортогональности. Во всех расчетах применялось усреднение Максвелла по начальной относительной скорости $v = (0.01-3)v_p$, где $v_p = (2k_B T/\mu)^{1/2}$ — наиболее вероятная относительная скорость сталкивающейся пары ($\mu = 3.5$ аму для $^{12}\text{C}-^4\text{He}$). Этот диапазон охватывает подавляющую часть скоростей.

Статистическая погрешность расчетов ширин линий (среднеквадратичная ошибка усреднения по методу Монте-Карло) во всех случаях поддерживалась на уровне менее 0.5% (расчеты продолжают до тех пор, пока результат усредненный начнет меняться менее, чем на $\sim 0.5\%$). Точность сдвига в этих условиях была иной и не поддерживалась строго. Обратим внимание на то, что сдвиги линий в рассмотренных случаях намного меньше, чем полуширины. Среднеквадратичные ошибки для сдвигов были следующими: для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1 \sim 5\%$ (3–10 К), $\sim 19\%$ (200 К) и для перехода $J = 1 \rightarrow J = 2 \sim 5\%$ (3–15 К), $\sim 90\%$ (500 К).

Во всех расчетах применялся эффективный алгоритм [26] для выбора прицельного параметра b . Сходимость метода Монте-Карло в этом случае оказывается примерно в два раза быстрее, чем при традиционном равномерном розыгрыше по b^2 . Вспомогательное исследование показало, что диапазон прицельного параметра $b \leq b_{\max} = 8$ Å является оптимальным для расчетов уширения и сдвига линий CO в He (рис. 2).

Во всех наших предыдущих исследованиях классической динамики столкновений начальная угловая частота вращения молекулы $\boldsymbol{\omega}$ определялась через начальное вращательное квантовое число J двумя способами. В первых работах частота вращения $\boldsymbol{\omega}$ рассчитывалась из традиционной квантово-механической формулы квантования углового момента $I\boldsymbol{\omega} = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ (I —

момент инерции ротатора, \hbar — постоянная Планка). Позже стала применяться коррекция („предписание“) Лангера [26,27] $I\boldsymbol{\omega} = \hbar(J_{\text{average}} + 1/2)$ с использованием среднего значения J для рассматриваемого оптического перехода. В случае чисто вращательного спектра поглощения (только R-линии, $\Delta J = +1$) имеем

$$J_{\text{average}} = \frac{J + (J + 1)}{2} \text{ и } \hbar \left[\frac{L + (J + 1)}{2} + \frac{1}{2} \right] = \hbar(J + 1). \quad (6)$$

В [20] было показано, что коррекция Лангера в форме (6) обеспечивает лучшие коэффициенты уширения для малых значений J (особенно для $J = 0$) по сравнению с традиционной формулой. С ростом J влияние коррекции быстро нивелируется.

5. Результаты и обсуждение

Результаты расчетов и их анализ представлены на рис. 3–7. Мы попытались сравнить наши расчеты с экспериментальными данными Бики с соавторами [28], полученными в широком диапазоне температур. Для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ уширение измерялось при $T = 1.249-482$ К, сдвиг — при $T = 1.249-41.330$ К. Для перехода $J = 1 \rightarrow J = 2$ уширение было измерено в интервале $T = 1.298-638$ К, сдвиг — при $T = 1.298-37.552$ К. По оценкам авторов [28], погрешности их измерений составляли: ± 0.01 К для температуры при $T < 50$ К и ± 1 К при $T > 50$ К; для полуширин $\pm 10\%$. Для сдвигов линий оценочные экспериментальные неточности при температурах в районе 2 К составляли ~ 2 МГц/Торр (что соответствует ~ 2 Å² для сечений).

Приведенные ниже рисунки демонстрируют довольно хорошие 3D-результаты для средних и высоких температур, но неудовлетворительные для очень низких температур. Как будет показано ниже, этот недостаток

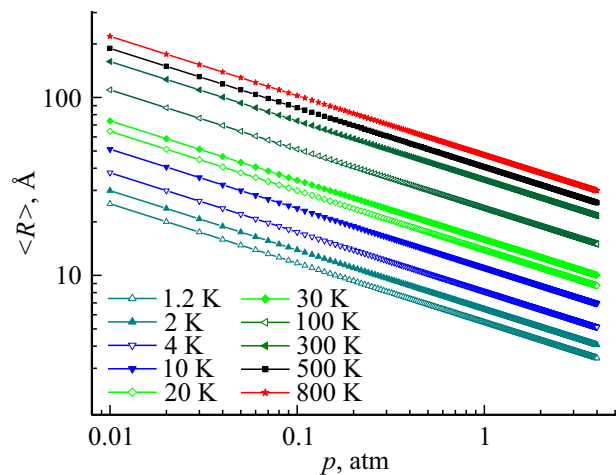


Рис. 3. Среднее расстояние между частицами идеального газа в зависимости от давления при различных температурах.

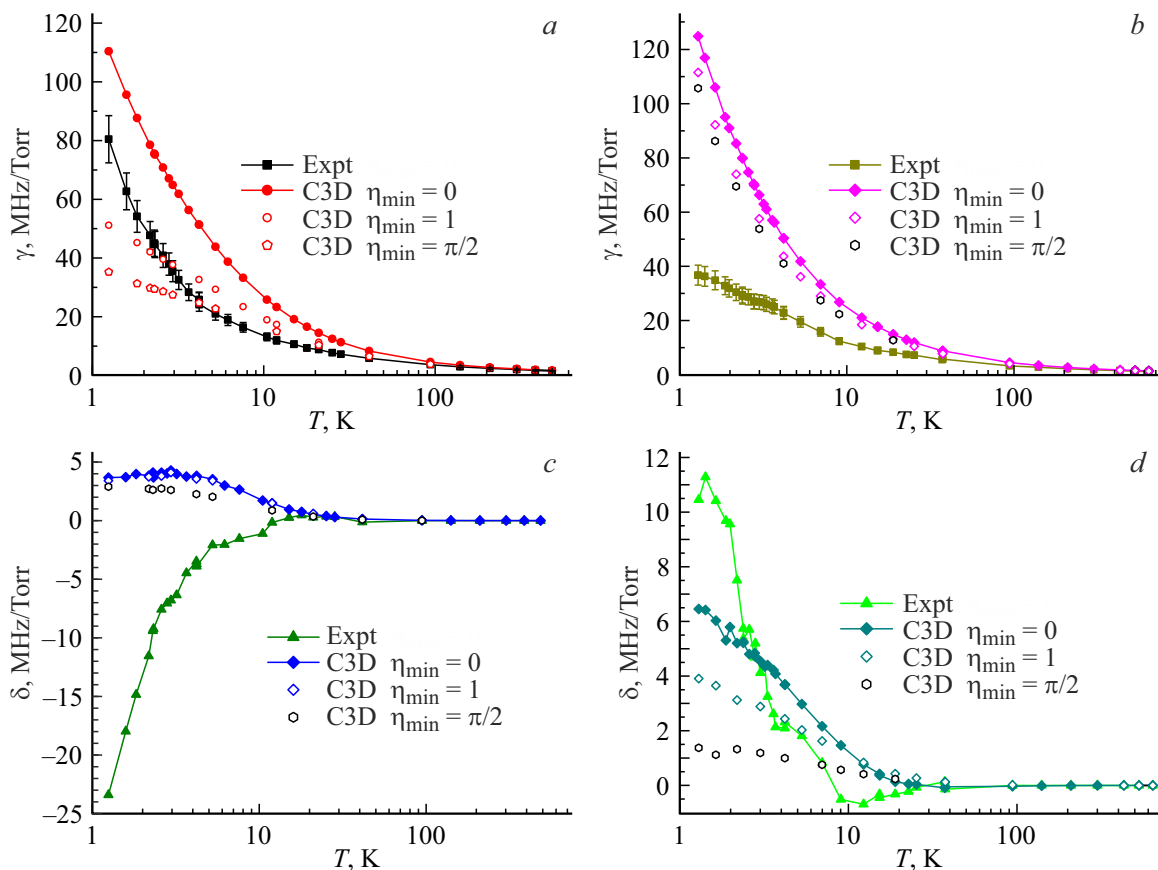


Рис. 4. Влияние η — ограничения Вейскопфа („обрезание“ по η) на полуширину (*a, b*) и сдвиг (*c, d*) линий переходов CO $J = 0 \rightarrow J = 1$ (*a, c*) и $J = 1 \rightarrow J = 2$ (*b, d*). Экспериментальные данные Бики с соавторами [28]; классические расчеты C3D без η -ограничения ($\eta_{\min} = 0$) и с η -ограничением ($\eta_{\min} = 1, \eta_{\min} = \pi/2$).

классической модели вызван завышенным вкладом упругих столкновений в уширение и сдвиг. По этой причине были предприняты некоторые попытки (в духе старых идей Вейскопфа) уменьшить роль упругих столкновений в классической картине.

5.1. Ограничение влияния упругих столкновений в духе идеи Вейскопфа и исследование роли столкновений различных типов

Идея была предложена Вейскопфом в 1932 г. [29,30] с целью объяснения уширения и сдвига электронных переходов атомов в рамках классического ударного подхода. Этот подход учитывал только упругие столкновения через набег электронной фазы η за время столкновения. Поскольку интегрирование по прицельному параметру b до бесконечности в классической картине невозможно, „обрезание“ по η при некотором значении η_{\min} оказывается неизбежным, а все пролеты с $\eta < \eta_{\min}$ вообще не рассматриваются как столкновения. Вейскопф предложил установить $\eta_{\min} = 1 \text{ rad}$, однако такой способ является явно „волюнтаристским“ (почему именно $\eta_{\min} = 1 \text{ rad}$, а не другие значения? [30]). Таким образом,

главным остается вопрос — „что такое столкновение“ в классическом смысле? Действительно, в классической картине частицы „чувствуют“ друг друга на любых расстояниях вплоть до бесконечности. Однако преодолеть такую трудность, просто установив значение b_{\max} очень большим, невозможно, поскольку межчастичные взаимодействия в этом случае уже не будут бинарными, и ударное приближение перестанет работать. Некоторую полезную визуальную информацию можно извлечь из вспомогательного рис. 3, где приведено среднее расстояние $\langle R \rangle = (k_B T / p)^{1/3}$ между частицами идеального газа как функция давления p при различных температурах T .

Из этого рисунка можно сделать вывод, что выбор $R_{\max} = 15 \text{ \AA}$, $b_{\max} = 8 \text{ \AA}$ для столкновений CO–He оправдан только при $T > 20 \text{ K}$ при любом давлении ниже $\sim 3 \text{ atm}$, но проблемы возникают, если $T < 20 \text{ K}$ при давлениях $p > 0.1 \text{ atm}$.

В результате анализа результатов расчетов C3D было установлено, что основное расхождение между классической теорией и измерениями Бики с соавторами [28] проистекает из завышенного вклада упругих соударений в ширину и сдвиг в настоящем варианте модели C3D. В данной работе мы попытались применить идею Вейскопфа к вращательному движению молекул, ограничив

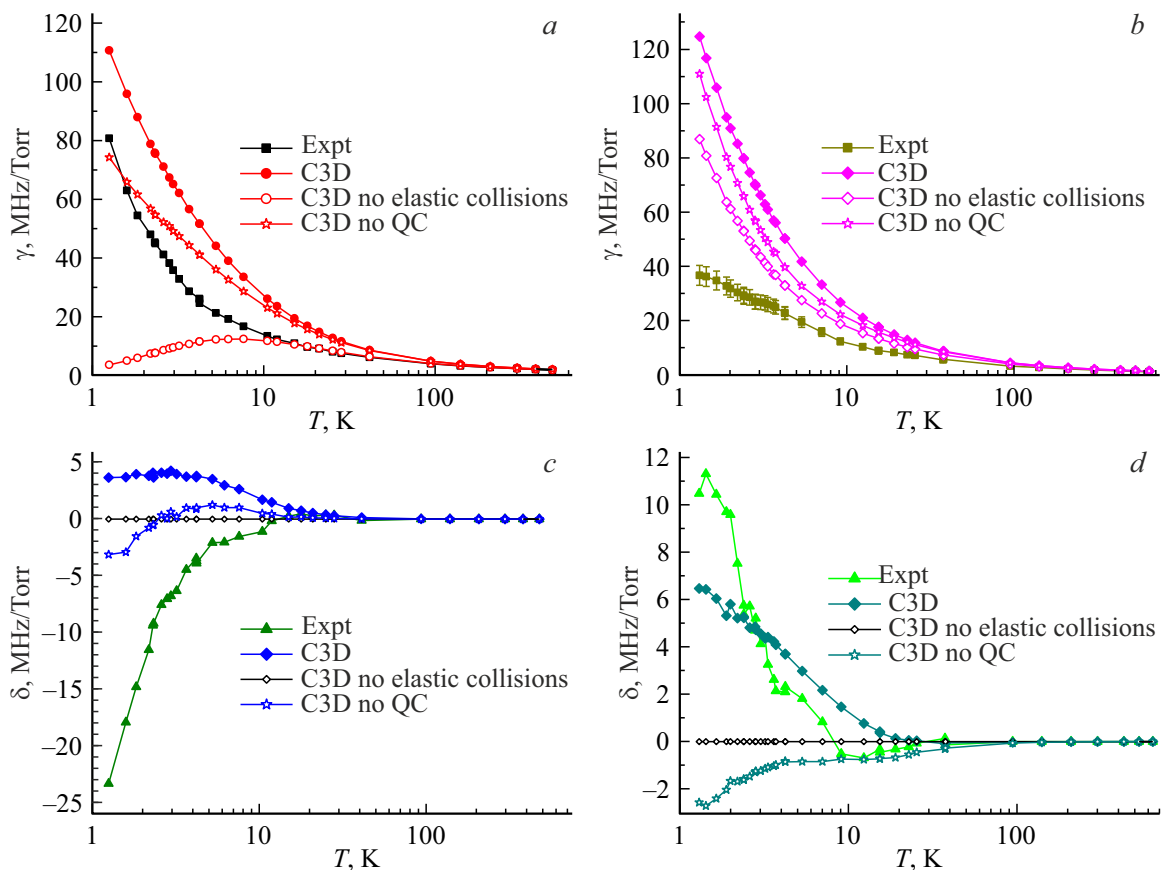


Рис. 5. Влияние столкновений различных типов на полуширину (*a, b*) и сдвиг (*c, d*) линий переходов CO $J = 0 \rightarrow J = 1$ (*a, c*) и $J = 1 \rightarrow J = 2$ (*b, d*). Классические C3D-расчеты без „обрезания“ Вейскопфа ($\eta_{\min} = 0$).

упругий вращательный фазовый сдвиг (2), (3) предельными значениями $\eta_{\min} = 1$ и $\eta_{\min} = \pi/2$. Некоторые результаты такого моделирования представлены на рис. 4.

Для обоих переходов можно наблюдать довольно хорошее согласие классической ударной теории с измерениями уширения и сдвига при T выше $\sim 20\text{--}30$ К (при этом значения γ и δ малы, особенно сдвиг δ), но плохое ниже этой температуры. Для уширения перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ процедура „обрезания“ Вейскопфа весьма эффективна при $T < 20$ К (и ее влияние резко растёт с понижением температуры, делая предсказания теории неадекватными, особенно при $T < 2\text{--}3$ К). Для $J = 1 \rightarrow J = 2$ ситуация противоположная — „обрезание“ Вейскопфа слабо влияет на уширение практически при любых температурах. Для сдвига линий наблюдается обратная картина — процедура „обрезания“ неэффективна для $J = 0 \rightarrow J = 1$, но для $J = 1 \rightarrow J = 2$ сильно уменьшает сдвиг, делая при $T < 3$ К классические результаты еще хуже.

Рисунок 5 иллюстрирует влияние столкновений различных типов на полуширину и сдвиг линий CO $J = 0 \rightarrow J = 1$ и $J = 1 \rightarrow J = 2$. Рис. 5, *a, b* демонстрирует, что пренебрежение упругими столкновениями при $T < 10$ К фатально занижает полуширину и проявляется в неверной температурной зависимости $\gamma(T)$. Та-

ким образом, можно сделать вывод, что при $T < 10$ К уширение в рамках классической ударной теории в основном вызвано упругими столкновениями. Можно также утверждать, что в нынешней версии модели C3D вклад упругих столкновений в уширение моделируется неверно, заметно завышая их роль (особенно при $T < 30$ К). Что касается сдвига линии (рис. 5, *c, d*), вклад упругих столкновений для перехода $J = 0 \rightarrow J = 1$ при $T < 10$ К также сильно завышен. Сверх того, расчетный сдвиг имеет другой знак по сравнению с измеренным. Для линии $J = 1 \rightarrow J = 2$, наоборот, при $T < 3$ К вклад упругих столкновений занижен, при $T > 3$ К завышен, а в диапазоне $\sim 7\text{--}20$ К имеет другой знак.

Подчеркнем, что сдвиг линии в настоящем классическом описании вызван исключительно упругими столкновениями (3), где по бокс-квантованию для ненулевого сдвига должно быть $P_{el} = 1$. Неучет упругих столкновений приводит к нулевому сдвигу (горизонтальная линия $\delta = 0$ на рис. 5, *c, d*). В расчетах отдельно контролировался вклад деориентации α и сдвига фазы вращения η в упругие эффекты (3). Было обнаружено, что деориентация вращения (угол α) слабо влияет на уширение и сдвиг линии, а основной вклад вносит сдвиг фазы вращения η .

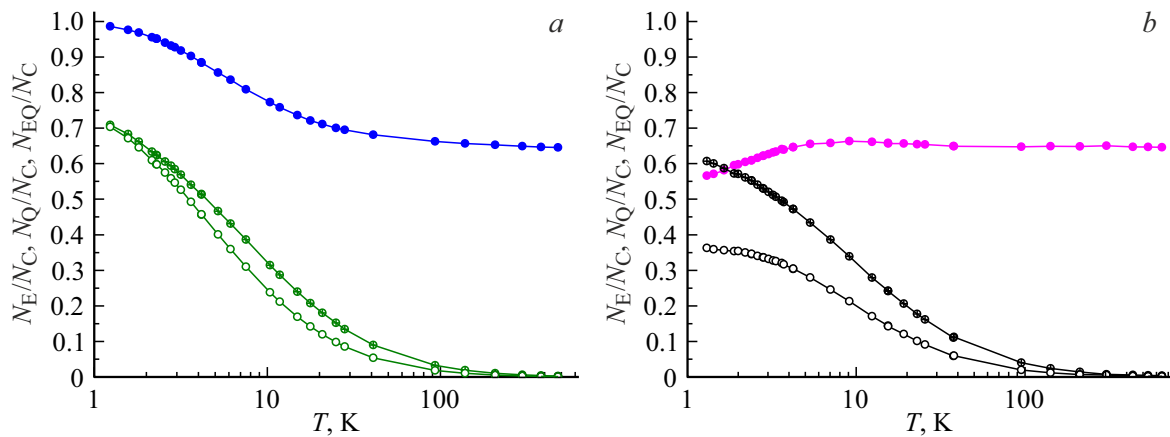


Рис. 6. Доли столкновений CO–He различных типов для переходов $J = 0 \rightarrow J = 1$ (a) и $J = 1 \rightarrow J = 2$ (b): N_E/N_C — упругие столкновения (синие и фиолетовые кружки), N_Q/N_C — все QC (перечеркнутые кружки), N_{EQ}/N_C — упругие QC (светлые кружки), N_C — общее число столкновений в расчетах, N_E — количество упругих столкновений, N_Q — общее число QC, N_{EQ} — число упругих QC.

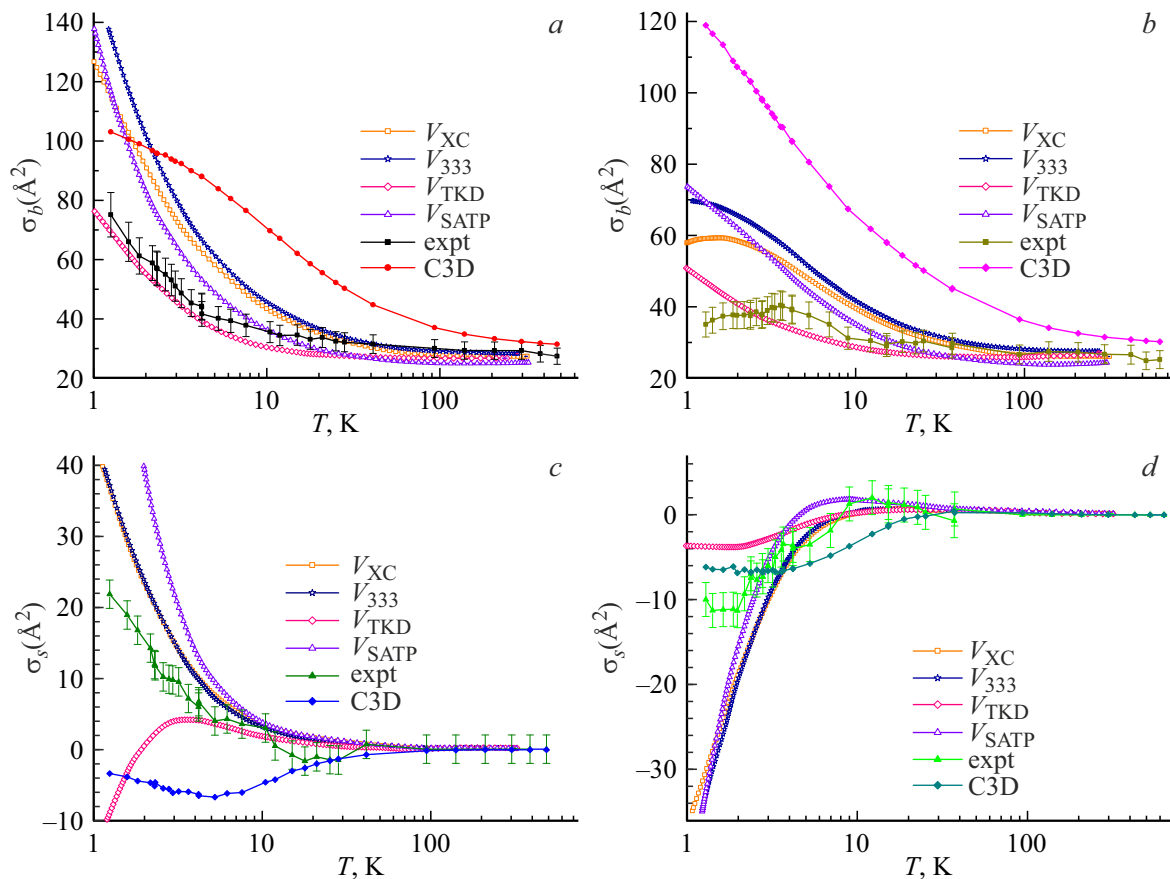


Рис. 7. Сравнение рассчитанных классических и квантовых сечений уширения (a, b) и сдвига (c, d) линий переходов CO $J = 0 \rightarrow J = 1$ (a, c) и $J = 1 \rightarrow J = 2$ (b, d) с экспериментом [28]. V_{XC} , V_{333} , V_{TKD} , V_{SATP} — полностью квантовые расчеты методом СС [33] с различными ППЭ (см. текст); C3D — настоящий классический расчет с ППЭ [22] без η — „обрезания“ Вейскопфа ($\eta_{min} = 0$). Погрешности измеренных сечений сдвига установлены на рисунке $\pm 2 \text{ \AA}^2$ для всех T (как в [33] при $T < 40 \text{ K}$).

Помимо обычных столкновений, имеющих лишь одно расстояние наибольшего сближения (минимум в зависимости межмолекулярного расстояния $R(t)$), в процессе

взаимодействия могут возникать нестабильные квазисвязанные комплексы („quasibound complexes“ — QC), иначе называемые резонансами Фешбаха или метастабиль-

ными димерами [21,31,32]. Квазисвязанные комплексы могут образовываться при условии, что хотя бы один из сталкивающихся партнеров обладает внутренней степенью свободы (например, вращательной). В методе классических траекторий число столкновений типа QC автоматически контролировалось во всех расчетах. Формулы, определяющие вклад QC в уширение и сдвиг линий, приведены в [21].

На рис. 6 представлены температурные зависимости доли упругих столкновений и столкновений типа QC (всех и упругих). При этом значения $(1 - N_E/N_C)$ соответствуют неупругим соударениям, а $(N_Q/N_C - N_{EQ}/N_C)$ — неупругим QC. Обратим внимание на заметную долю упругих столкновений и QC при низких температурах, особенно ниже 10 К.

Из рис. 6 видно, что для обоих вращательных переходов $J = 0 \rightarrow J = 1$ и $J = 1 \rightarrow J = 2$ наблюдаются сходные доли QC, но несколько разные температурные зависимости доли упругих столкновений, включая упругие QC. Также заметно сильное влияние QC, увеличивающее сдвиг, особенно для перехода $J = 1 \rightarrow J = 2$.

5.2. Сравнение с полностью квантовыми расчетами по методу CC

Важным и необходимым моментом является сравнение классических расчетов с квантовыми. В работе Тачука с соавторами [33] для воспроизведения экспериментальных результатов [28] были проведены расчеты ударного уширения и сдвига переходов $J = 0 \rightarrow J = 1$ и $J = 1 \rightarrow J = 2$ в рамках полностью квантовой методики сильной связи CC с четырьмя различными межмолекулярными ППЭ: V_{TKD} [34] (1980), V_{333} [35] (1994), V_{XC} [36] (1994), V_{SATP} [37] (1995).

Результаты сравнения приведены на рис. 7. Для пере-счета полуширин γ и сдвигов линий δ в соответствующие сечения использовались [28] формулы

$$\sigma_b = 0.447\sqrt{\mu T}\gamma, \quad \sigma_s = -0.447\sqrt{\mu T}\delta, \quad (7)$$

где сечения выражены в \AA^2 , приведенная масса μ пары CO–He — в а.е.м., T — в кельвинах, γ и δ — в МГц/Торр.

Из рис. 7 видно, что при $T \leq 10$ К не наблюдается хорошее соответствие классических и квантовых результатов. Кроме того, результаты квантовых расчетов во многих случаях также далеки от измерений. Это говорит о том, что, по-видимому, корень расхождений между классической ударной теорией и экспериментом при низких температурах заключается не в различии между классическим и квантовым описанием ударного приближения. Хорошее согласие квантовых результатов, полученных с потенциалом ТКД, с измеренными полуширинами (рис. 7, *a, b*), по-видимому, следует считать случайным, поскольку ТКД самый старый из использованных ППЭ (его несовершенства обсуждаются в [28]).

Для объяснения несоответствия между ударной теорией уширения (как классической, так и квантовой) и

экспериментом при очень низких температурах можно предложить (вслед за [33]) возможные другие механизмы формирования спектральных линий. Это, например, неударные эффекты (нарушение ударного приближения), неидеальность газа (влияние тройных и т.д. столкновений), сильное поглощение стабильных димеров (при низких температурах их количество велико) и др. Однако точный источник этих расхождений и способы их преодоления пока неизвестны.

6. Выводы

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы.

1. Классический подход (метод С3D) обладает большими возможностями для моделирования разнообразных проявлений межмолекулярных взаимодействий, включая спектроскопические. Метод классических траекторий позволяет весьма просто анализировать роль столкновений различных типов (упругих, неупругих, метастабильных димеров). В настоящем варианте метод С3D способен быстро и с удовлетворительной точностью вычислять коэффициенты уширения и сдвига вращательных линий жестких двухатомных и линейных многоатомных молекул в очень широком диапазоне температур. Особенно это касается ситуаций, где другие методы требуют много времени (как, например, квантовый CC/CS-метод) либо введения подгоночных параметров для согласия с экспериментом (как многие полуклассические методы).

Отметим, что система CO–He, возможно, не является хорошим объектом для проверки классического описания, потому что гелий „слишком легкий“, а CO–He система „слишком квантовая“. Однако в данной работе мы намеренно попытались исследовать эту систему в широком интервале температур (главным образом, со стороны очень низких температур), чтобы уточнить диапазон применимости классической ударной теории. В результате такого жесткого анализа можно констатировать, что эта теория удовлетворительно работает для коэффициентов уширения и сдвига переходов $J = 0 \rightarrow J = 1$ и $J = 1 \rightarrow J = 2$ CO в системе $^{12}\text{CO}-^4\text{He}$ лишь при температурах выше 20–30 К.

2. Развитие классического подхода, по-видимому, следует проводить в следующих направлениях. Во-первых, это дальнейшее повышение точности, делающее более адекватным роль упругих столкновений и квазисвязанных комплексов. Однако данная проблема не является простой, как можно видеть из безуспешного применения в данной работе идеи Вейскопфа. Во-вторых, дальнейшая верификация ударной теории для других линейных молекул. В-третьих, учет нежесткости и колебательного движения при моделировании колебательно-вращательных спектров (это особен-

но необходимо для расчета сдвига в фундаментальных и обертоновых полосах). В-четвертых, дальнейшее применение к задачам интерференции спектральных линий. В-пятых, адаптация к другим типам молекул (сферические, симметричные и асимметричные волчки). В-шестых, моделирование неударных эффектов (т.е. обусловленных нарушением ударного приближения).

Благодарности

Автор благодарит Ф. Тибо (г. Ренн, Франция) за предоставление радиальных функций в разложении потенциала СО–Не по полиномам Лежандра и за полезные замечания, а также О.Г. Бузыкина за помощь в подготовке рисунков.

Финансирование работы

Автор получил финансовую поддержку от Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. *Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models, consequences for applications* (Elsevier Science, Amsterdam, 2008).
- [2] T. Straume, D. Loftus, J. Li, M. Coleman, C. Davis, K. McMonigal, M. Piccini, A. Singh. *Recent Patents Space Technology*, **3**(1), 13–23 (2013). DOI: 10.2174/18776116112029990009
- [3] Sh.Sh. Nabiev, G.Yu. Grigor'ev, A.S. Lagutin, L.A. Palkina, A.A. Vasil'ev, L.N. Mukhamedieva, A.A. Pakhomova, G.V. Golubkov, S.V. Malashevich, V.M. Semenov, D.B. Stavrovskii, S.V. Ivanov. *Russian J. Physical Chemistry B*, **13**(4), 685–713 (2019). DOI: 10.1134/S1990793119040122
- [4] Sh.Sh. Nabiev, S.V. Ivanov, A.S. Lagutin, L.A. Palkina, S.V. Malashevich, O.A. Ol'khov, M.G. Golubkov. *Russian J. Physical Chemistry B*, **13**(5), 727–738 (2019). DOI: 10.1134/S1990793119050191
- [5] J. Buldyreva, N. Lavrentieva, V. Starikov. *Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases: A practical guide for line shape modeling by current semiclassical approaches* (Imperial College Press, 2011).
- [6] R.G. Gordon. *J. Chem. Phys.*, **44**(8), 3083–3089 (1966). DOI: 10.1063/1.1727183
- [7] R.G. Gordon. *J. Chem. Phys.*, **45**(5), 1649–1655 (1966). DOI: 10.1063/1.1727808
- [8] J. Buldyreva, S.V. Ivanov, L. Nguyen. *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 148–152 (2005). DOI: 10.1002/jrs.1283
- [9] S.V. Ivanov, L. Nguyen, J. Buldyreva. *J. Mol. Spectrosc.*, **233**, 60–67 (2005). DOI: 10.1016/j.jms.2005.05.014
- [10] L. Nguyen, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, J. Buldyreva. *J. Mol. Spectrosc.*, **239**, 101–107 (2006). DOI: 10.1016/j.jms.2006.05.020
- [11] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. *Mol. Phys.*, **106**, 1291–1302 (2008). DOI: 10.1080/00268970802270034
- [12] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **111**, 2341–2353 (2010). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.04.031
- [13] F. Thibault, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, L. Gomez, M. Dhyne, P. Joubert, M. Lepere. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **112**, 1429–1437 (2011). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.02.011
- [14] L. Gomez, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, F. Thibault. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **112**, 1942–1949 (2011). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.04.005
- [15] F. Thibault, L. Gomez, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, C. Boulet. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **113**, 1887–1897 (2012). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.06.003
- [16] C. Povey, M. Guillorel-Obregon, A. Predoi-Cross, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, F. Thibault. *Can. J. Phys.*, **91**, 896–905 (2013). DOI: 10.1139/cjp-2013-0031
- [17] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **119**, 84–94 (2013). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.12.021
- [18] F. Thibault, R.Z. Martínez, D. Bermejo, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, Q. Ma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **142**, 17–24 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.009
- [19] S.V. Ivanov, C. Boulet, O.G. Buzykin, F. Thibault. *J. Chem. Phys.*, **141**, 184306-1–184306-10 (2014). DOI: 10.1063/1.4901084
- [20] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **185**, 48–57 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.08.017
- [21] S.V. Ivanov. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **177**, 269–282 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.01.034
- [22] T.G.A. Heijmen, R. Moszynski, P.E.S. Wormer, A. van der Avoird. *J. Chem. Phys.*, **107**(23), 9921–9928 (1997). DOI: 10.1063/1.475290
- [23] M.D. Pattengill. *J. Chem. Phys.*, **66**(11), 5042–5045 (1977). DOI: 10.1063/1.433809
- [24] C.W. Gear. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Englewood Cliffs: Prentice-Hall, N.J., 1971).
- [25] К.-П. Хьюбер, Г. Гердберг. *Константы двухатомных молекул*. В двух частях. Ч. 1 (Мир, Москва, 1984).
- [26] S. Chapman, S. Green. *J. Chem. Phys.*, **67**(5), 2317–2331 (1977). DOI: 10.1063/1.435067
- [27] R.E. Langer. *Phys. Rev.*, **51**, 669–676 (1937). DOI: 10.1103/PhysRev.51.669
- [28] M.M. Beaky, T.M. Goyette, F.C. De Lucia. *J. Chem. Phys.*, **105**(10), 3994–4004 (1996). DOI: 10.1063/1.472273
- [29] R.G. Breene. *The shift and shape of spectral lines* (Pergamon Press, Oxford, London, New York, 1964).
- [30] И.И. Собельман. *Введение в теорию атомных спектров* (Физматлит, Москва, 1963).
- [31] A.A. Vigasin. Bimolecular absorption in molecular gases. In: *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere*. Ed. by C. Camy-Peyret and A.A. Vigasin (Springer, Dordrecht, 2003), p. 23–47. DOI: 10.1007/978-94-010-0025-3
- [32] D.V. Oparin, N.N. Filippov, I.M. Grigoriev, A.P. Kouzov. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **196**, 87–93 (2017). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.04.002
- [33] M. Thachuk, C.E. Chuaqui, R.J. Le Roy. *J. Chem. Phys.*, **105**(10), 4005–4014 (1996). DOI: 10.1063/1.472274

- [34] L.D. Thomas, W.P. Kraemer, G.H.F. Diercksen. Chem. Phys., **51**, 131–139 (1980). DOI: 10.1016/0301-0104(80)80088-7
- [35] C.E. Chuaqui, R.J. Le Roy, A.R.W. McKellar. J. Chem. Phys., **101** (1), 39–61 (1994). DOI: 10.1063/1.468147
- [36] R.J. Le Roy, C. Bissonnette, T.H. Wu, A.K. Dham, W.J. Meath. Faraday Discuss. Chem. Soc., **97**, 81–94 (1994). DOI: 10.1039/FD9949700081
- [37] R. Moszynski, T. Korona, P.E.S. Wormer, A. van der Avoird. J. Chem. Phys., **103** (1), 321–332 (1995). DOI: 10.1063/1.469644