

18.06.01.

ISSN 0021-3411

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ФИЗИКА

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

4·2001

ИЗДАНИЕ
ТОМСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

УДК 539.194

А.Ф. КРУПНОВ, В.А. СКВОРЦОВ

К МЕХАНИЗМУ НЕАДДИТИВНОСТИ ШИРИН И СДВИГОВ СТОЛКНОВИТЕЛЬНО ВОЗМУЩЕННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Обоснован качественный механизм нарушения аддитивности сдвигов частот молекулярных спектральных линий при их столкновительном возмущении, предложенный в [1]. Показана определяющая роль механизма разграничения областей сильных и слабых соударений молекул, приводящая к наблюдающимся величинам неаддитивности уширения и сдвига линий на примерах молекулы аммиака и ряда двухатомных молекул.

Введение

Недавнее экспериментальное обнаружение неаддитивности столкновительных сдвигов в системах молекулярных уровней [1] вызвало как экспериментальное [2], так и теоретическое [3] рассмотрение этого вопроса. Общий вопрос о распространении комбинационного спектрального принципа Ридберга-Ритца на столкновительно возмущенные спектральные линии был поставлен еще в 1963 г. [4] в связи с его экспериментальными исследованиями, но тогдашние экспериментальные возможности были переоценены.

Первые данные появились только в 1982 г. [5], и в единственной исследовавшейся схеме переходов была показана экспериментальная аддитивность сдвигов. Вслед за констатацией экспериментального факта он был подтвержден расчетно [6] с обобщением аддитивности сдвигов как хорошего первого приближения, столь же хорошего, как и вся теория Андерсона [7].

Однако появившиеся несколько лет спустя экспериментальные данные о еще двух схемах переходов в указанной работе [1] свидетельствовали уже о неаддитивности сдвигов в этих схемах, и не только о неаддитивности, но и о том, что величина неаддитивности могла быть того же порядка, что и сами сдвиги. Это делало непригодным использование предположения авторов [6] об аддитивности сдвигов как хорошем первом приближении. Более того, практически рассчитанные теми же авторами величины сдвигов [8, 9] хорошо совпали с экспериментальными [1], также демонстрируя большую неаддитивность. Предложенный в [1] простой механизм явления привел к выводу, что неаддитивность должна быть скорее правилом, чем исключением.

Результаты и выводы [1] вскоре были подтверждены на большом экспериментальном материале в [2] и практическими расчетами исследовавшихся в [1] схем из [3]. Общетеоретическими же в [3] стали уже выводы, что релаксация линий не сводится к релаксации начального и конечного состояний, неаддитивность является правилом и расширение принципа Ридберга-Ритца на столкновительно возмущенные линии невозможно.

Однако отрыв практических расчетных результатов от общетеоретического рассмотрения в [3], где последнее и практические расчеты проводятся разными методами, вызывал понятную неудовлетворенность. Неаддитивность ширины и сдвига линии в [3] в общетеоретическом рассмотрении связывалась исключительно с вкладом т.н. средних или двойных членов (middle terms или double terms), представляющих собой часть столкновительной функции, зависящую от характеристик обоих уровней перехода. Практические же расчеты для переходов молекулы аммиака были проделаны по квазиклассической ударной теории в приближении диполь-дипольного взаимодействия, в котором средний член равен нулю [10, 11]. Таким образом, результаты конкретного расчета в [3], демонстрирующие неаддитивность в двух из трех рассматривавшихся случаев, противоречили общетеоретическому рассмотрению. По нашему мнению, причина этого противоречия заключалась в том, что общетеоретическое рассмотрение в [3] было проведено лишь для предельных случаев сильных и слабых соударений без учета механизма их разграничения, который, связывая оба уровня перехода, вносит нелинейность в зависимость уширения и сдвига от характеристик этих уровней и является одним (и, по-видимому, основным) из источников, приводящих к невозможности распространения принципа Ридберга-Ритца на столкновительно возмущенные спектральные переходы¹. Ввиду указанного противоречия на весьма желательным представлялось проведение общего рассмотрения для аммиака в аналитическом виде, хотя бы и в грубом приближении. Представляло интерес также рассмотрение и

¹ Необоснованно низкая оценка вклада в неаддитивность сдвигов такого механизма в виде процедуры обрезания (cut-off procedure) как "только в пределах 5%" дана в [6].

других случаев, позволяющих разобраться во вкладах различных механизмов в реальные случаи неаддитивности. Настоящая статья посвящена именно рассмотрению этих вопросов.

1. Аналитическое рассмотрение и приложение к случаю аммиака

В рамках квазиклассической ударной теории одиночная спектральная линия перехода $u-l$ для любых по величине возмущений имеет лоренцевский контур с полушириной Δv и сдвигом δv , равными [12, 13]

$$\Delta v - i\delta v = Nv \int_0^{+\infty} (1 - S_{uu}^* S_{ll}) b db; \quad (1)$$

$$S_{nn} = e^{-\Gamma_n - i\Phi_n} \quad (n = u, l), \quad (2)$$

где $S_{uu}^* S_{ll} = e^{-\Gamma + i\Phi}$; N – концентрация возмущающего газа; v и b – относительная скорость и прицельное расстояние соударяющихся молекул; S_{nn} – диагональные члены матрицы соударений верхнего и нижнего уровней рассматриваемого перехода; $\exp(-\Gamma_n)$ – вероятность после соударения остататься на n -м уровне; Φ_n – приращение фазы волновой функции n -го состояния при соударении. Мы опускаем здесь операции усреднения по скоростям и суммирования по квантовым состояниям возмущающей молекулы, так как в рассматриваемом вопросе они не существенны.

Очевидно, необходимым условием аддитивности ширин и сдвигов линий является линейность их зависимости от характеристик уровней перехода, т.е. от величин Γ_n и Φ_n . Из выражения (1) следует, что не может идти речи об аддитивности Δv и δv как общем правиле, аналогичном комбинационному принципу Ридберга–Ритца для невозмущенных частот переходов.

Рассмотрим возможность линеаризации (1). Пусть b_0 делит соударения на сильные, когда $b < b_0$ и $e^{-\Gamma} \ll 1$, и слабые, когда $b > b_0$ и Γ, Φ малы; тогда из (1) получим

$$\Delta v \approx Nv \left(\frac{b_0^2}{2} + \int_{b_0}^{+\infty} \Gamma b db \right); \quad (3)$$

$$\delta v \approx Nv \int_{b_0}^{+\infty} \Phi b db. \quad (4)$$

Величины Γ и Φ рассчитываются обычно методами теории возмущений и содержат слагаемые только второго порядка малости по энергии взаимодействия соударяющихся молекул. В развитии теории Андерсона, называемой АТС-теорией [10],

$$\Gamma = \Gamma_u + \Gamma_l + \Gamma_{u,l}; \quad (5)$$

$$\Phi = \Phi_u - \Phi_l, \quad (6)$$

$\Gamma_{u,l}$ называется средним членом, он зависит от характеристик как верхнего, так и нижнего уровней перехода.

Величина b_0 определяется из процедуры обрезания (см. [10]): $b_0 = \max(b'_0, d)$, где b'_0 находится из условия

$$\Gamma^2(b'_0) + \Phi^2(b'_0) = 1, \quad (7)$$

d – кинетический диаметр поглощающей молекулы при столкновениях с возмущающей молекулой². Для молекулы со значительным дипольным моментом, какой является аммиак, всегда $b_0 > d$ [6, 11], и поэтому b_0 зависит от обоих состояний перехода. При экстраполяции Γ и Φ , найденных для слабых соударений ($b > b_0$), на значения ($b < b_0$) [14] вычисления можно проводить по (1), при этом b_0 в явном виде не фигурирует, но результат получается почти тот же [11]. Мы будем именовать оба случая как связанные с механизмом разграничения областей сильных и слабых соударений. Чтобы выделить роль этого механизма, будем считать $\Gamma_{u,l} = 0$ (напомним, авторы [3] считают, что лишь член $\Gamma_{u,l}$ является причиной неаддитивности). При рассмотрении сдвига линии используем адиабатическое приближение (большие величины b), при котором сдвиг выражается аналитически [15]. Из соотношений в [10] при условии адиабатичности сдвига выражается

² В литературе описано несколько подобных процедур, не меняющих сути вопроса [7, 8, 17].

$$\Gamma_n \cong 0, \quad \Phi_n \cong \frac{a_n}{b^5}, \quad (8)$$

a_n – численная характеристика поглощающей молекулы в n -м стационарном состоянии. Сдвиг в n -м состоянии определим согласно (4) с учетом (7) как

$$\delta v_n = Nv \int_{b_{0n}}^{+\infty} \Phi_n b db, \quad b_{0n} = (|a_n|)^{1/5},$$

сдвиг линии перехода $u-l$

$$(1) \quad \delta v = Nv \int_{b_0}^{+\infty} (\Phi_u - \Phi_l) b db, \quad b_0 = (|a_u - a_l|)^{1/5}$$

(2)

или

$$(9) \quad \delta v \cong \text{sign}(\delta v_u - \delta v_l) \left(|\delta v_u^{5/2} - \delta v_l^{5/2}| \right)^{2/5},$$

где величинам $\delta v_n^{5/2}$ приписаны знаки δv_n . Отметим, что тот же результат получается при вычислениях по (1).

Уширение в основном определяется областью сильных соударений ($b < b_0$), где диагональные члены матрицы соударений равны нулю и нет корреляции между состояниями, поэтому из (1) $\Delta v \sim Nv b_0^2$. Для предельных случаев $\Gamma_n \gg \Phi_n$ и $\Gamma_n \ll \Phi_n$, принимая во внимание, что

$\Gamma_n \sim \frac{1}{b^4}$ и $\Phi_n \sim \frac{1}{b^5}$ (см. [10]), получим довольно близкие зависимости:

в первом случае³

$$(10) \quad \Delta v \cong (\Delta v_u^2 + \Delta v_l^2)^{1/2},$$

во втором случае

$$(11) \quad \Delta v \cong (\Delta v_u^{5/2} + \Delta v_l^{5/2})^{2/5}.$$

(3) Нелинейность соотношений (9) – (11) приводит к неаддитивности сдвигов и ширин линий перехода $u-l$. При аддитивности должны выполняться линейные соотношения [3, 4]:

$$(12) \quad \Delta v = \Delta v_u + \Delta v_l;$$

$$(13) \quad \delta v = \delta v_u - \delta v_l.$$

В табл.1 приведены результаты расчетов уширения и сдвига линии перехода $l \rightarrow u$ по соотношениям (9), (11) – (13) и по АТС-теории из [3], при этом Δv_n и δv_n взяты из табл.1 работы [3].

Таблица 1

Сравнение расчетов уширения и сдвига линии перехода $l-u$ по соотношениям (9), (11) – (13) и по АТС-теории из [3] (МГц/Торр)

Переход* $l \rightarrow u$	Δv расчет по (11)	Δv_{l-u} из [3]	Δv расчет по (12)	δv расчет по (9)	δv_{l-u} из [3]	δv расчет по (13)
0,0,0,a – 0,1,0,s	13.01	12.59	19.45	4.77	5.28	5.62
0,1,0,s – 1,0,0,a	12.68	12.35	19.02	4.12	3.69	3.27
0,0,0,a – 1,1,0,s	13.81	12.50	20.88	4.16	3.79	1.89
1,1,0,s – 1,0,0,a	13.51	13.47	20.45	4.74	4.80	7.00
0,2,2,a – 0,3,2,s	25.34	26.86	38.08	-1.10	-1.19	-1.61
0,3,2,s – 1,2,2,a	17.59	17.85	23.45	0.92	0.71	0.54
0,2,2,a – 1,2,2,s	21.90	22.36	29.51	-2.48	-1.43	-3.08
1,2,2,s – 1,2,2,a	9.95	9.61	14.88	2.44	1.80	2.01
0,2,1,a – 1,2,1,s	16.99	17.78	25.75	0.88	1.15	0.7
0,2,1,a – 1,1,1,s	14.58	14.43	21.35	-2.12	-1.42	-2.31
1,1,1,s – 1,1,1,a	15.28	15.64	22.18	-2.21	-1.77	-0.74
1,1,1,a – 1,2,1,s	17.56	18.05	26.58	2.92	3.23	3.75

* Молекулярные состояния обозначены как в [3]: квантовые числа v_2, J, K и знак симметрии или асимметрии.

Сравнение показывает, что во всех случаях значительные расхождения между δv_{l-u} по АТС и δv из (13) сглаживаются при расчете δv по (9). Это говорит о том, что грубо приближенное выражение (9) передает в общих чертах весьма сложную связь сдвига линии перехода $u-l$ со сдвигами

³ Соотношение (10) независимо получено в [16].

в состояниях i и l^4 . Для уширений расхождения между Δv_{l-u} по АТС-теории и Δv из линейной зависимости (12) для всех переходов, приведенных в табл.1, велики: $\Delta v / \Delta v_{l-u} \sim 1.3-1.7$. Расхождения между Δv_{l-u} и Δv из (11) оказались очень малы: порядка точности расчетов квазиклассической ударной теории. Расчет по (10) дает несколько большие значения, при этом расчетные по АТС величины нередко попадают в "вилку" между найденными по (10) и (11). Относительное среднеквадратичное расхождение δ между рассчитанными по АТС величинами уширений Δv_{l-u} и найденными по (10), (11) Δv ,

$$\delta = \left[\frac{1}{n} \sum_{m=1}^n \left(\frac{\Delta v_{l-u} - \Delta v}{\Delta v_{l-u}} \right)_m^2 \right]^{1/2},$$

равно 0.08 и 0.04 соответственно, что характеризует степень приближенности этих соотношений. Эти результаты показывают обоснованность дальнейшего анализа на основе соотношений (9) – (11).

Для трех 4-уровневых систем с двумя возможными цепочками переходов в каждой, приведенных в табл.1 (пример подобной системы см. на рис.1), из (12), (13) следуют равенства [3]:

для первых двух:

$$\Delta v_{a-b} + \Delta v_{c-d} = \Delta v_{a-c} + \Delta v_{b-d}; \quad (14)$$

$$\delta v_{a-b} + \delta v_{b-d} = \delta v_{a-c} + \delta v_{c-d}; \quad (15)$$

для третьей:

$$\Delta v_{a-b} + \Delta v_{c-d} = \Delta v_{a-d} + \Delta v_{b-c}; \quad (16)$$

$$\delta v_{a-d} = \delta v_{a-b} + \delta v_{b-c} + \delta v_{c-d}. \quad (17)$$

Для количественной оценки выполнения равенств типа (14) – (17) введем параметр k , определенный как отношение разности правой и левой частей равенства к среднему значению величины сдвига (уширения) по всем переходам системы, например, для равенства (17)⁵:

$$k = \frac{4(\delta v_{a-b} + \delta v_{b-c} + \delta v_{c-d} - \delta v_{a-d})}{|\delta v_{a-b}| + |\delta v_{b-c}| + |\delta v_{c-d}| + |\delta v_{a-d}|}. \quad (18)$$

По расчетным данным Δv_{l-u} и δv_{l-u} из табл.1 для этих трех систем уровней для уширений $|k| = 0.09; 0.2$ и 0.06 , для сдвигов $|k| = 0.09; 0.66$ и 0.59 .

Авторы [3] справедливо считают, что для первой системы уровней приближенное (в пределах точности расчетов и измерений) выполнение равенства (15) ($|k| = 0.09$) чисто случайно и не имеет отношения к аддитивности сдвигов. А вот для ширин линий аномально малые отклонения от равенств (14) и (16) в [3] не обсуждаются, хотя отклонения от линейной зависимости (12) велики для всех рассматриваемых переходов (см. табл.1). По нашему мнению, малые значения k для первой и третьей систем уровней объясняются симметрией их возмущения: в первом случае система близка виду, когда $\Delta v_a = \Delta v_d$, при этом, согласно (10) (или (11)), равенство (14) выполняется и $k = 0$; для третьей системы близок случай, когда $\Delta v_a = \Delta v_c$, опять, согласно (10) (или (11)), равенство (16) при этом выполняется и $k = 0$.

Эти примеры говорят о том, что метод проверки аддитивности суммированием уширений линий по цепочкам переходов в системе уровней плох из-за слишком частых случаев симметричного возмущения уровней. Вопрос надежного экспериментального подтверждения неаддитивности ширин линий остается открытым. Такой же вывод сделан автором [16] после статистической обработки (по нашему мнению, недостаточно обоснованной) большого числа измерительных и расчетных величин уширений линий аммиака. Однако для спектральных линий аммиака имеется уникальная возможность экспериментальной проверки нелинейных соотношений (10), (11), показывающая неаддитивность уширений. В колебательном состоянии аммиака $v_2 = 2$ из-за большого инверсионного расщепления ($\sim 285 \text{ cm}^{-1}$) энергетические уровни отстоят друг от друга значительно дальше, чем соответствующие уровни в состояниях $v_2 = 0$ и $v_2 = 1$, поэтому для переходов $v_2 = 0 \rightarrow 2$ и $v_2 = 1 \rightarrow 2$ возмущение уровней $v_2 = 2$ будет относительно малым и ширины этих линий Δv_{i-f} практически совпадают с уширением в начальных состояниях Δv_i . Это показано в табл.2, где среднеквадратичное расхождение между расчетными значениями Δv_i

⁴ Отметим, что разности между уширениями и сдвигами, найденными по АТС-теории и по линейным соотношениям (12), (13), приведены в табл.1 работы [3] и ошибочно трактуются там как величины средних членов.

⁵ Очевидно, знак k жестко не определен и имеет смысл лишь при сравнении однотипных систем переходов, либо при сравнении k , вычисленных по измеренным и расчетным сдвигам (уширениям).

Таблица 2

Сравнение ширин линий аммиака Δv_{i-f} переходов $v_2 = 0 \rightarrow 2$, $v_2 = 1 \rightarrow 2$ с ширинами в начальных состояниях Δv_i по данным работ [3, 9] (МГц/Торр)

Состояние <i>i</i>	Состояние <i>f</i>	Δv_i расчет из [3]	Δv_{i-f} расчет из [9]	Δv_{i-f} измер. из [9]
0,1,0, <i>s</i>	2,0,0, <i>a</i>	8.39	8.4	10.2
0,1,0, <i>s</i>	2,2,0, <i>a</i>	8.39	8.6	9.1
0,3,2, <i>s</i>	2,3,2, <i>a</i>	17.01	17.3	17.6
0,3,2, <i>s</i>	2,4,2, <i>a</i>	17.01	17.6	22.8
1,1,1, <i>s</i>	2,1,1, <i>a</i>	8.34	8.8	9.5
1,1,1, <i>a</i>	2,1,1, <i>s</i>	13.84	13.4	12.5
1,2,1, <i>s</i>	2,1,1, <i>a</i>	12.74	12.9	13
1,2,2, <i>s</i>	2,2,2, <i>a</i>	8.44	9.0	10.5
1,2,2, <i>a</i>	2,2,2, <i>s</i>	6.44	6.5	6.5

приведено в табл. 3. Для ширин линий Δv_i и Δv_u взяты равными измеренным ширинам линий переходов из состояний *l* и *u* в состояния $v_2 = 2$ из [9], из этой же работы взяты измеренные величины Δv_{l-u} , Δv рассчитаны по (10), (11), при этом относительное среднеквадратичное расхождение δ между Δv_{l-u} и Δv равно ~0.19 и ~0.15 для расчета по (10) и (11), что вполне объяснимо ошибками измерений [9]. Для ширин Δv_u , взятых равными рассчитанным ширинам линий переходов из *l* и *u* в состояния $v_2 = 2$ из [9], δ между рассчитанными Δv_{l-u} из [9] и Δv из (10) и (11) равно ~0.07 и 0.035 соответственно, что

Таблица 3

Сравнение ширин линий аммиака для переходов *l*-*u* Δv , рассчитанных по (10) и (11), с измеренными величинами Δv_{l-u} из [9]. Величины Δv_i , Δv_u взяты равными измеренным ширинам линий переходов из состояний *l* и *u* в состояния $v_2 = 2$ [9] (МГц/Торр)

(18)	Переход <i>l</i> → <i>u</i>	Δv_i	Δv_u	Δv по (10)	Δv по (11)	Δv_{l-u} измер. из [9]
0,2,1, <i>s</i> – 1,1,1, <i>a</i>	14.1	12.5	18.8	17.6	20.5	
0,2,1, <i>s</i> – 1,3,1, <i>a</i>	14.1	8.6	16.5	15.6	15.8*	
0,3,2, <i>s</i> – 1,2,2, <i>a</i>	17.6; 22.8	6.5	18.8; 23.7	18.2; 23.2	20; 16.8; 19.3*	
0,4,1, <i>s</i> – 1,3,1, <i>a</i>	15.5	8.6	17.7	16.8	12.0	
0,4,2, <i>s</i> – 1,3,2, <i>a</i>	16.9	8.0	18.7	17.9	13.5	
0,5,1, <i>s</i> – 1,4,1, <i>a</i>	12.3	9.6	15.6	14.6	12.0	
0,6,3, <i>s</i> – 1,5,3, <i>a</i>	14.6; 15.1	9.0	17.1; 17.6	16.2; 16.6	16.4	
0,6,6, <i>a</i> – 1,6,6, <i>s</i>	20.6	9.0	22.5	21.6	23.1	
0,6,6, <i>s</i> – 1,6,6, <i>a</i>	29.7; 21.5	9.0	31.0; 23.3	30.3; 22.4	25.7	
0,7,5, <i>s</i> – 1,7,5, <i>a</i>	16.8	8.5	18.8	18.0	17.6	
0,7,6, <i>s</i> – 1,6,6, <i>a</i>	18.0; 20.3	9.0	20.1; 22.2	19.2; 21.3	20.45	
0,7,6, <i>s</i> – 1,7,6, <i>a</i>	18.0; 20.3	10.0	20.6; 22.6	19.6; 21.6	19.9	
0,7,7, <i>s</i> – 1,7,7, <i>a</i>	21.9; 21.8	9.5	23.9; 23.8	23.0; 22.8	22.4	
1,1,1, <i>s</i> – 1,1,1, <i>a</i>	9.5	12.5	15.7	14.7	15.3	
1,2,2, <i>s</i> – 1,2,2, <i>a</i>	10.5	6.5	12.4	11.7	10.8	
1,1,1, <i>a</i> – 1,2,1, <i>s</i>	12.5	13	18.0	16.8	15.75	

* [16].

определяется точностью приближений (10), (11). В случае аддитивности уширений, т.е. линейной связи (12), для тех же значений Δv_u и Δv_l δ между Δv_{l-u} и Δv из (12) равно ~0.56 и 0.44 соответственно для измеренных и расчетных величин уширений, что в 3–4 раза превосходит оценку погрешности измерений и расчетов уширений, приведенную в [9]. Этот анализ позволяет сделать вывод о неаддитивности уширений спектральных линий в случаях молекул, имеющих значительный дипольный момент, даже при равных нулю средних членах.

Подобное рассмотрение для сдвигов спектральных линий невозможно, во-первых, из-за малой точности соотношения (9), во-вторых, из-за большого различия между сдвигами в состояниях $v_2 = 0$, $v_2 = 1$ и сдвигами переходов из этих состояний в состояния $v_2 = 2\text{NH}_3$, что видно по результатам расчетов в [3, 9]. Метод же суммирования сдвигов по цепочкам переходов пригоден, так как для них случаи симметричного возмущения уровней очень редки из-за более сложной, чем (9), может быть не имеющей аналитической формы связи сдвига перехода со сдвигами в состояниях, связанных этим переходом. Примером является вторая система уровней в табл. 1, для которой по Δv_{l-u} из АТС-теории $|k| = 0.66$, а по значениям δv из (9) $|k| = 0.08$ из-за

близости к симметрии, когда уровни a и d не возмущены ($\delta\nu_a = \delta\nu_d = 0$) и, согласно (9), $k = 0$ при любых $\delta\nu_b$ и $\delta\nu_c$. В табл.4 по данным работы [2] приведены значения параметра k , найденные по наиболее надежным в настоящее время как измеренным (k''), так и расчетным (k^c) величинам сдвигов линий аммиака⁶. Видно, что и k'' и k^c говорят о неаддитивности сдвигов, так как довольно частые случаи больших по величине k не могут объясняться ошибками измерений или расчетов. Но при этом соответствие k^c и k'' плохое: в 6 из 9 случаев наблюдается их резкое несогласие.

Таблица 4

Значения параметра k , найденные по данным работы [2]: k'' – по измеренным, k^c – по расчетным величинам сдвигов линий аммиака

Начальное состояние	Промежуточные состояния	Конечное состояние	k''	k^c
0,0,0, a	1,1,0, s	1,0,0, a	0.07(16)	-0.09
"	0,1,0, s	"		
0,2,1, a	→ 1,1,1, s ; 1,1,1, a	1,2,1, s	0.09(16) 0.68(25)	0.59 0.13
"	1,3,1, s ; 1,2,1, a	"	0.46(15)	-0.44
0,2,1, s	→ 1,1,1, a ; 1,2,1, s	1,2,1, a	0.39(15)	0.02
0,1,1, a	1,1,1, s	1,1,1, a	0.40(21)	0.04
"	1,2,1, s	"		
1,1,1, s	0,1,1, a	1,2,1, s	1.42(59)	1.18
"	0,2,1, a	"		
1,2,1, s	0,2,1, a	1,3,1, s	0.26(28)	-0.27
"	0,3,1, a	"		
0,2,2, a	1,2,2, s	1,2,2, a	0.97(34)	0.54
"	1,3,2, s	"		
1,2,2, s	0,2,2, a	1,3,2, s	0.01(39)	-
"	0,3,2, a	"		

2. Рассмотрение случая некоторых двухатомных молекул

Сдвиги частот линий двухатомных молекул HF, HCl и DCl, имеющих значительный дипольный момент, рассмотрены в [17]⁷. Отметим, что авторы [17] из факта отличия от нуля лишь действительной части среднего члена (т.е. лишь $\Gamma_{u,l} \neq 0$) сделали вывод об аддитивности сдвигов в отличие от уширений линий, при этом в (5) [17] не учтена процедура обрезания, использованная ниже при расчетах по этой формуле. Поэтому не удивительно, что значения параметра k (табл.5), найденные для однотипных 4-уровневых систем на рис.1 по (18) и по рассчитанным в [17] сдвигам, говорят о неаддитивности

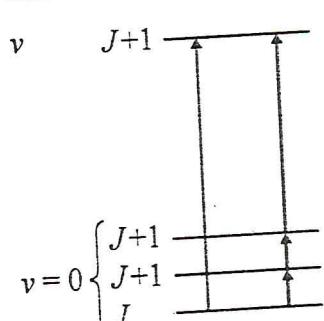


Рис.1. Схема уровней энергии линейной молекулы с двумя цепочками переходов, соединяющими начальный и конечный уровни системы

$v = 0 \begin{cases} J+1 \\ J+1 \\ J \end{cases}$ сдвигов. Действительно, среднеквадратичная ошибка вычисления k , которая определялась точностью графического представления величин сдвигов в [17], $\sigma \approx 0.07$. В табл.5 из всех 46 значений k частота случаев $|k| > 2\sigma$ равна ~ 0.7 . Это исключает возможность объяснения неаддитивности (т.е. отличия k от нуля) погрешностями расчетов в [17], так как при этом вероятность случаев $|k| > 2\sigma$ равна 0.05.

Количественный вклад среднего члена в [17] не анализируется, но, как показано в [14], при взаимодействии молекул со значительным дипольным моментом этот вклад пренебрежимо мал, а для чистого диполь-дипольного взаимодействия средний член точно равняется нулю, если поглощающая молекула линейна [13].

⁶ В [2] применен метод суммирования только измеренных сдвигов и после статистической обработки сделан вывод о неприменимости принципа Ридберга-Ритца к сдвигам спектральных линий.

⁷ К сожалению, в литературе нет данных по измеренным сдвигам линий этих молекул в основном колебательном состоянии.

Значения параметра k , найденные для однотипных 4-уровневых систем на рис.1 по (18)
и по рассчитанным в [17] сдвигам

Значения квант. чисел J	Пары молекул: поглощающая – возмущающая					
	HF-HF	HF-HF	HCl-HCl	HCl-DCI	DCI-HCl	DCI-HCl
	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 2$	$\nu = 2$	$\nu = 1$	$\nu = 2$
0	-0.47	-0.05	-0.23	-0.14	0.31	0.28
1	0.06	0.47	-0.03	-0.50	-0.24	-0.30
2	1.14	0.55	0.08	-0.67	-0.07	-0.05
3	0.74	0.67	0.57	-0.37	-0.15	-0.15
4	0.24	0.23	0.54	-0.26	0.16	0.25
5	0.13	0.21		-0.18	-0.10	0.52
6	0.04	0.10			0.15	0.26
7	-0.15	0.10				
8	-0.05	-0.13				
9		-0.28				
10		-0.24				
11		-0.43				

Заключение

Проведенное рассмотрение еще раз подтверждает неаддитивность сдвигов и уширений спектральных линий, возмущенных давлением газа. При этом в обоих рассмотренных случаях определяющую роль играет механизм разграничения областей сильных и слабых соударений молекул. Вклад так называемых средних членов требует специального рассмотрения, по-видимому, он может стать заметным в случаях, когда диполь-дипольное взаимодействие не является преобладающим (см. [14]). Таким образом, выводы работы [1] можно считать подтвержденными и экспериментально, и теоретически.

Работа была поддержана частично грантами РФФИ № 00-02-16604 и РФФИ – ННИО № 00-03-04001, а также государственной программой "Фундаментальная метрология".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krupnov A. F. // J. Mol. Spectr. – 1996. – V.176. – P.124–126.
2. Ibrahim M., Babay A., Lemoine B., Rohart F. // J. Mol. Spectr. – 1999. – V.193. – P.277–284.
3. Belli S., Buffa G., Tarrini O. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V.271. – P.349–354.
4. Fano U. // Phys. Rev. – 1963. – V.131. – P.259–268.
5. Belov S. P., Kazakov V. P., Krupnov A. F., et al. // J. Mol. Spectr. – 1982. – V.94. – P.264–282.
6. Buffa G., Tarrini O. // J. Mol. Spectr. – 1983. – V.101. – P.271–277.
7. Anderson P. W. // Phys. Rev. – 1949. – V.76. – P.647–661; Tsao C. T., Curnutte I. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. – 1962. – V.2. – P.41–91.
8. Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V., et al. // J. Chem. Phys. – 1982. – V.76(11). – P.5271–5277.
9. Baldacchini G., Buffa G., Tarrini O. // Nuovo Cimento. – 1991. – V.13D. – P.719–733.
10. Frost B. S. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1976. – V.9. – P.1001–1020.
11. Buffa G., Tarrini O. // Appl. Optics. – 1989. – V.28. – P.1800–1804.
12. Собельман И. И. // Введение в теорию атомных спектров. – М.: Физматгиз, 1963; Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. // Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. – М.: Наука, 1979.
13. Leavitt R. P., Korf D. // J. Chem. Phys. – 1981. – V.74. – P.2180–2188.
14. Frost B. S., MacGillivray W. R. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1977. – V.10. – P.3649–3657.
15. Крупнов А. Ф., Скворцов В. А. // Изв. вузов. Физика. – 1999. – №5. – С.93–95.
16. Ibrahim M. // Thesis. – France: Lille University, 1999.
17. Boulet C., Robert D., Galatry L. // J. Chem. Phys. – 1976. – V.65. – P.5302–5314.

Поступила в редакцию 09.06.2000.

Институт прикладной физики РАН