

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.19

О неоднозначности определения межмолекулярного потенциала взаимодействия из спектроскопических данных

В.И. Стариков*

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

Юргинский технологический институт

Национального исследовательского Томского политехнического университета
652055, Кемеровская область, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

Поступила в редакцию 17.06.2013 г.

Для систем $\text{NH}_3\text{-Ar}$ и $\text{NH}_3\text{-He}$ показана неоднозначность определения межмолекулярного потенциала из экспериментально измеренных коэффициентов уширения γ спектральных линий поглощения молекулы аммиака. Получено, что различные наборы потенциальных параметров, с одинаковой точностью восстанавливающие коэффициенты уширения линий поглощения молекулы NH_3 давлением указанных газов при комнатной температуре, по-разному определяют эти коэффициенты при других температурах. Наиболее ярко различие в температурной зависимости коэффициентов γ проявляется для линий NH_3 в смеси $\text{NH}_3\text{-He}$. Для NH_3 в смеси $\text{NH}_3\text{-Ar}$ эта зависимость проявляется для линий с малыми значениями вращательного квантового числа K , при $K \rightarrow J$ этот эффект ослабевает.

Ключевые слова: межмолекулярный потенциал, полуширины линий, $\text{NH}_3\text{-He}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$; intermolecular potential, half-widths, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-He}$.

Введение

В спектроскопических исследованиях межмолекулярный потенциал взаимодействия используется при расчете полуширины γ , сдвига центра линии δ и параметра перекрытия (интерференции) ζ близко расположенных линий, обусловленных их взаимодействием с атомами или молекулами буферного газа. Эти параметры относятся к релаксационным параметрам; наиболее важным из них является параметр γ . Обычное представление межмолекулярного потенциала связано с его разложением по компонентам неприводимых операторов 2^l -польных моментов. Общий вид такого потенциала, инвариантного относительно вращательных операций для взаимодействующей системы, записан, например, в [1]. В потенциале различают разные типы взаимодействий, имеющих один и тот же тензорный характер, а именно: электростатические и поляризационные (индукционные и дисперсионные). Классификация взаимодействий в различных областях межмолекулярных расстояний дана в [2]. Обычно при использовании подобного потенциала ограничиваются дальнейдействующей частью, поскольку для нее известны необходимые для расчета входные параметры потенциала, связанные с дипольным моментом и поляризуемостью молекул. Если в потенциале взаимодействия есть электроста-

тическая часть, то, как правило, она является доминирующей и учет близкодействующей части не обязателен.

Однако для многих систем, в особенности для систем «молекула–атом» (рассматриваются инертные атомы), учет близкодействующей части необходим. Потенциал взаимодействия в таких системах связан с поляризационными силами и определяется через атом-атомный потенциал $V_{1,2}^{at-at}$ [3]:

$$V_{1,2}^{at-at} = \sum_i \sum_j \left(\frac{d_{ij}}{r_{1i,2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{1i,2j}^6} \right), \quad (1)$$

формирующийся как сумма парных потенциалов, которые, в свою очередь, моделируются модельными потенциалами Леннарда-Джонса с силовыми параметрами d_{ij} и e_{ij} . В (1) $r_{1i,2j}$ – расстояние между атомами взаимодействующих молекул 1 и 2. Потенциал (1) разбивается на изотропную часть

$$V_{1,2}^{isot}(r) = 4\varepsilon_{12}[(\sigma_{12}/r)^{12} - (\sigma_{12}/r)^6] \quad (2)$$

с параметрами ε_{12} и σ_{12} и анизотропную $V_{1,2}^{anisot}$, которая выражается через сферические гармоники. Изотропная часть (2) определяет траекторию сталкивающихся частиц, а анизотропная – зависимость полуширин и сдвигов линий от вращательных квантовых чисел молекулы. Для чистых компонент (1 или 2) силовые параметры потенциала (1) или (2) известны из определения коэффициентов переноса (диффузии, вязкости) или вириальных коэф-

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

фициентов. Для смесей они могут быть рассчитаны по комбинационным правилам [4]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} &= (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}, \\ \sigma_{12} &= 0,5 (\sigma_1 + \sigma_2). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь ε_1 (ε_2) и σ_1 (σ_2) – силовые параметры изотропных потенциалов чистых компонент 1 или 2 соответственно.

В работах [5–8] при вычислении сдвигов и полуширин линий молекулы H_2S в системах H_2S –He, H_2S –Ar и молекулы H_2O в системе H_2O –He показано, что параметры потенциала (1) определяются неоднозначно. Были подобраны несколько наборов потенциальных параметров потенциала (1), которые с одинаковой точностью при комнатной температуре восстанавливают экспериментальные данные по коэффициентам уширения линий поглощения молекул H_2S и H_2O давлением гелия и аргона. Расчет температурной зависимости коэффициентов уширения линий этих молекул показал, что различные наборы потенциальных параметров по-разному определяют температурную зависимость этих коэффициентов.

Наиболее сильная температурная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H_2S и H_2O от потенциальных параметров проявилась для смеси H_2S и H_2O с гелием. Более того, оказалось, что потенциальные параметры, рассчитанные по правилу (3) для таких смесей, не определяют экспериментально наблюдаемую температурную зависимость коэффициентов γ . Для описания экспериментально наблюдаемой зависимости $\gamma(T)$ в системе H_2S –He необходимо значительно понизить глубину потенциальной ямы ε_{12} в потенциале (2). Для системы H_2O –He, наоборот, глубина потенциальной ямы ε_{12} должна быть повышена.

Возникает вопрос, является ли отмеченная сильная зависимость $\gamma(T)$ от потенциала характерной только для систем H_2S –He или H_2O –He или она будет проявляться и для других систем? Ответ на этот вопрос важен, поскольку спектроскопическая информация используется в различных приложениях, в частности при исследовании атмосферы Земли и других планет Солнечной системы, и важно знать, с каким потенциалом рассчитывать полуширины линий поглощения молекулы.

В настоящей статье исследуется зависимость $\gamma(T)$ от потенциала для систем NH_3 –He и NH_3 –Ar. Молекула аммиака выбрана потому, что столкновительное уширение линий поглощения этой молекулы давлением различных буферных газов (в том числе гелием и аргоном) хорошо изучено экспериментально, во всяком случае для комнатной температуры. Наиболее изученным является диапазон 5–6 мкм, куда попадают колебательные полосы $2\nu_2$ и ν_4 . Именно в этом спектральном участке идет поглощение аммиаком в атмосфере Юпитера.

Потенциал взаимодействия

Потенциал межмолекулярного взаимодействия был выбран в виде [9]:

$$\begin{aligned} V(r, \theta) &= 4\varepsilon_{12}[(\sigma_{12}/r)^{12} - (\sigma_{12}/r)^6] + \\ &+ [R_1(\sigma_{12}/r)^{12} - A_1(\sigma_{12}/r)^7]P_1(\cos\theta) + \\ &+ [R_2(\sigma_{12}/r)^{12} - A_2(\sigma_{12}/r)^6]P_2(\cos\theta), \end{aligned} \quad (4)$$

где $P_l(\cos\theta)$ ($l = 1, 2$) – полиномы Лежандра; ε_{12} , σ_{12} , A_1 , A_2 , R_1 и R_2 – параметры. Потенциал (4) содержит меньшее число слагаемых, чем потенциал (1). Он нашел широкое применение при моделировании межмолекулярного взаимодействия в системах «2-атомная молекула – атом». Этот потенциал может быть применен и для систем «симметричный волчок–атом». В этом случае θ – угол между осью симметрии молекулы и межмолекулярной осью, проходящей через центр тяжести молекулы и атома.

Потенциал (4) использовался в [10] для расчета коэффициентов уширения γ линий полосы ν_4 молекулы NH_3 , обусловленных давлением аргона и гелия (для температуры $T = 296$ К), а в работе [11] – для расчета коэффициентов сдвига δ линий полос ν_4 и $2\nu_2$, обусловленных давлением аргона. Для соответствующих систем и полос в [10, 11] приведены параметры потенциала. В работе [12] этот потенциал использовался для расчета коэффициентов сдвига центра линии δ и коэффициентов перекрывания линий полосы ν_4 молекулы NH_3 при уширении углекислым газом и гелием. Связь вычисляемых параметров γ , δ и ζ с потенциалом (4) изложена в [13]. Одновременный расчет параметров γ , δ и ζ требует переопределения параметров потенциала, что и было сделано в [13]. При этом параметры ε_{12} , σ_{12} были вычислены по комбинационным правилам (3) с использованием приведенных в [4] значений ε_1 , ε_2 и σ_1 , σ_2 для чистых газовых компонентов, а параметры A_1 , A_2 , R_1 и R_2 подбирались из условия наилучшего совпадения вычисленных и экспериментальных коэффициентов уширения γ .

В качестве характеристики, определяющей качество вычисления коэффициентов γ , было выбрано среднеквадратическое отклонение

$$rms = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\gamma_i(\text{экс.}) - \gamma_i(\text{выч.}))^2 \right\}^{1/2} \quad (5)$$

между вычисленными γ (выч.) и экспериментальными γ (экс.) значениями для полуширин линий. В (5) $N = 32$ – число используемых данных. Именно эта величина минимизировалась при ручном подборе параметров A_1 , A_2 , R_1 и R_2 . Полученный набор параметров для систем NH_3 –Ar и NH_3 –He приведен во 2-м и 4-м столбцах табл. 1 (это потенциал 1). В табл. 1 указаны соответствующие значения rms , а в соответствующих столбцах табл. 2 приведено сравнение вычисленных и экспериментальных значений γ . В рассматриваемой полосе ν_4 по правилам отбора между компонентами возможны переходы $a \leftrightarrow a$, $s \leftrightarrow s$.

Таблица 1

Наборы параметров потенциала (4) для систем NH₃-Ar и NH₃-He, дающих наилучшее описание экспериментальных коэффициентов уширения линий полосы ν₄ молекулы NH₃ при T = 296 К, и коэффициенты диффузии

Параметр	NH ₃ -Ar		NH ₃ -He			
	Потенциал					
	1	2	1	2	3	4
1	2	3	4	5	6	7
$\epsilon_{\text{NH}_3-\text{NH}_3}/k_B, \text{K}$	146,8 ^a	294,3 ^b	146,8 ^a	294,3 ^b	—	—
$\sigma_{\text{NH}_3-\text{NH}_3}, \text{\AA}$	3,44 ^a	3,018 ^b	3,44 ^a	3,018 ^b	—	—
$\epsilon_{A-A}/k_B, \text{K}$	117,7 ^a	117,7 ^b	10,8 ^a	10,8 ^b	—	—
$\sigma_{A-A}, \text{\AA}$	3,504 ^a	3,504 ^b	2,644 ^a	2,644 ^b	—	—
$\epsilon_{\text{NH}_3-A}/k_B, \text{K}$	131,447	186,12	39,82	56,378	20,0	70,0
$\sigma_{\text{NH}_3-A}, \text{\AA}$	3,472	3,261	3,042	2,831	3,41	2,77
A ₁	0,35	0,3	0,18	0,03	0,35	0,02
R ₁	0,73	0,63	0,6	0,48	1,15	0,4
A ₂	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2
R ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
rms, 10 ⁻³ см ⁻¹ /атм	3,06	2,6	1,64	1,75	1,64	1,75
D ₁₂ , см ² · с ⁻¹ , T = 300 К	0,22	0,23	0,76	0,8	0,66	0,81

Примечание. Верхние индексы *a* и *b* означают работы [4] и [14] соответственно, *k_B* – постоянная Больцмана.

Таблица 2

Коэффициенты уширения γ (см⁻¹ · атм⁻¹) для линий ^{*P*}*P* (*J*, *K*) (*J_f* = *J_i* - 1, *K_f* = *K* - 1, *J* ≡ *J_i*, *K* ≡ *K_i*) полосы ν₄ молекулы аммиака при их уширении аргоном и гелием, T = 296 К

Линия ^{<i>P</i>} <i>P</i> (<i>J</i> , <i>K</i>)	NH ₃ -Ar		NH ₃ -He					
	γ(экс.)	Потенциал		γ(экс.)	Потенциал			
		1	2		1	2	3	4
	γ(выч.)		γ(выч.)					
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (2,1)	0,0502	0,0558	0,0558	0,0323	0,0345	0,0367	0,0353	0,0366
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (2,2)	0,0540	0,0580	0,0578	0,0321	0,0324	0,0348	0,0335	0,0346
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (3,1)	0,0505	0,0527	0,0529	0,0330	0,0335	0,0349	0,0341	0,0348
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (3,2)	0,0539	0,0547	0,0548	0,0360	0,0333	0,0350	0,0340	0,0348
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (3,3)	0,0552	0,0549	0,0546	0,0325	0,0299	0,0319	0,0314	0,0317
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (4,1)	0,0486	0,0486	0,0493	0,0299	0,0318	0,0323	0,0321	0,0322
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (4,2)	0,0503	0,0502	0,0509	0,0312	0,0320	0,0328	0,0324	0,0327
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (4,3)	0,0539	0,0525	0,0530	0,0341	0,0315	0,0328	0,0322	0,0327
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (4,4)	0,0547	0,0516	0,0515	0,0318	0,0282	0,0300	0,0299	0,0297
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (5,1)	0,0470	0,0439	0,0452	0,0289	0,0295	0,0294	0,0295	0,0294
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (5,2)	0,0488	0,0454	0,0466	0,0291	0,0299	0,0301	0,0299	0,0300
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (5,3)	0,0498	0,0479	0,0488	0,0310	0,0303	0,0309	0,0305	0,0308
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (5,4)	0,0497	0,0501	0,0507	0,0315	0,0297	0,0309	0,0305	0,0307
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (5,5)	0,0544	0,0486	0,0486	0,0300	0,0270	0,0287	0,0289	0,0283
^{<i>P</i>} _{<i>s</i>} <i>P</i> (6,1)	0,0432	0,0394	0,0411	0,0262	0,0271	0,0265	0,0266	0,0266
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (6,2)	0,0444	0,0409	0,0424	0,0265	0,0275	0,0272	0,0271	0,0272
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (6,3)	0,0445	0,0433	0,0445	0,0278	0,0282	0,0283	0,0279	0,0283
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (6,4)	0,0447	0,0459	0,0469	0,0297	0,0286	0,0292	0,0287	0,0291
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (6,5)	0,0478	0,0479	0,0486	0,0301	0,0282	0,0294	0,0290	0,0292
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (6,6)	0,0514	0,0461	0,0463	0,0306	0,0262	0,0278	0,0281	0,0274
^{<i>P</i>} _{<i>s</i>} <i>P</i> (7,1)	0,0417	0,0352	0,0373	0,0250	0,0245	0,0237	0,0236	0,0238
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (7,2)	0,0419	0,0366	0,0385	0,0254	0,0250	0,0244	0,0241	0,0245
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (7,3)	0,0426	0,0391	0,0405	0,0258	0,0258	0,0256	0,0251	0,0256
^{<i>P</i>} _{<i>s</i>} <i>P</i> (7,4)	0,0410	0,0419	0,0430	0,0256	0,0266	0,0269	0,0262	0,0269
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (7,5)	0,0435	0,0444	0,0453	0,0267	0,0272	0,0279	0,0273	0,0278
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (7,6)	0,0442	0,0459	0,0467	0,0262	0,0270	0,0282	0,0279	0,0280
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (7,7)	0,0456	0,0440	0,0443	0,0270	0,0255	0,0272	0,0276	0,0268
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (8,1)	0,0369	0,0313	0,0337	0,0222	0,0220	0,0211	0,0208	0,0213
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (8,2)	—	0,0328	0,0349	—	0,0224	0,0217	0,0213	0,0219
^{<i>P</i>} _{<i>s</i>} <i>P</i> (8,3)	0,0388	0,0353	0,0369	0,0239	0,0233	0,0229	0,0222	0,0230
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (8,4)	0,0397	0,0381	0,0394	0,0256	0,0243	0,0243	0,0235	0,0244
^{<i>P</i>} _{<i>s</i>} <i>P</i> (8,5)	0,0397	0,0408	0,0418	0,0247	0,0253	0,0258	0,0249	0,0258
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (8,6)	0,0411	0,0430	0,0439	0,0254	0,0259	0,0269	0,0261	0,0268
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (8,7)	0,0426	0,0442	0,0450	0,0239	0,0260	0,0273	0,0270	0,0271
^{<i>P</i>} _{<i>a</i>} <i>P</i> (8,8)	0,0442	0,0424	0,0428	0,0253	0,0251	0,0268	0,0273	0,0264

Примечание. *J* и *K* – это вращательные квантовые числа молекулы NH₃, индексы *i* и *f* означают начальное и верхнее состояние в переходе *i* → *f*, индексы *s* и *a* различают две компоненты (симметричную и антисимметричную) вырожденных инверсионно-вращательных состояний.

Неоднозначность потенциала взаимодействия, определенного из спектроскопических данных

На следующем этапе вычислений были выбраны другие значения параметров ϵ_1 и σ_1 для системы $\text{NH}_3\text{--NH}_3$, приведенные в табл. 1. Эти значения взяты из [14]. С ними по формулам (3) проведен перерасчет параметров ϵ_{12} , σ_{12} потенциала (4) и далее вручную были подобраны остальные параметры A_1 , A_2 , R_1 и R_2 для каждой системы $\text{NH}_3\text{--Ar}$ и $\text{NH}_3\text{--He}$, дающие при данных ϵ_{12} , σ_{12} наименьшую величину rms . Соответствующие значения параметров приведены в 3-й и 5-й колонках табл. 1. Здесь же указаны значения rms , а в соответствующих колонках табл. 2 для сравнения приведены вычисленные и экспериментальные значения коэффициентов уширения γ . Как видно из табл. 1, 2, качество вычисления коэффициентов γ с использованием двух потенциалов практически одинаковое. Какой из них считать правильным и какие критерии должны быть использованы для однозначного определения потенциала? В качестве критериев могли бы служить другие характеристики бинарной смеси, вычисляемые с помощью потенциала взаимодействия. К ним относятся, например, коэффициенты переноса (диффузии, вязкости и т.д.) и вириальные коэффициенты. В качестве примера для смесей $\text{NH}_3\text{--Ar}$ и $\text{NH}_3\text{--He}$ рассчитан коэффициент диффузии D_{12} . Главный вклад в D_{12} ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), согласно [4], определяется выражением

$$D_{12} = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3 M}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(11)*} (T_{12}^*)}. \quad (6)$$

Здесь P — давление, атм; T — температура, К, $T_{12}^* = k_B T / \epsilon_{12}$; $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, m_1 , m_2 — молекулярные массы компонент 1 и 2. Величина $\Omega_{12}^{(11)*}$ определяется интегралами столкновений и для изотропного потенциала (2) табулирована в [4].

Вычисленные для различных температур с полученными потенциалами 1 и 2 коэффициенты диффузии D_{12} для смесей $\text{NH}_3\text{--He}$ и $\text{NH}_3\text{--Ar}$ показаны на рис. 1.

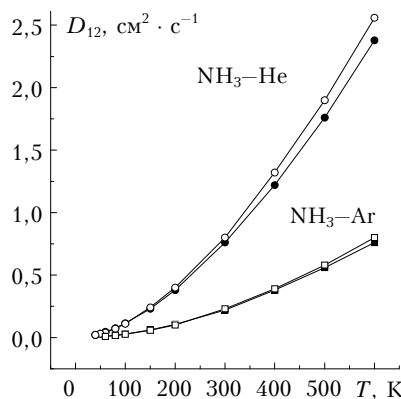


Рис. 1. Коэффициенты диффузии D_{12} при различных температурах T для смесей $\text{NH}_3\text{--He}$ и $\text{NH}_3\text{--Ar}$ с потенциалами 1 (светлые) и 2 (темные символы)

Значения коэффициентов D_{12} для $T = 300$ К приведены в последней строчке табл. 1. Из рис. 1 видно, что небольшие отличия в D_{12} в зависимости от использованных потенциалов проявляются при температурах больше 300 К и более заметны для системы $\text{NH}_3\text{--He}$.

Температурная зависимость коэффициентов уширения

При исследовании систем $\text{H}_2\text{S--He}$ и $\text{H}_2\text{O--He}$ в [5–8] было отмечено, что вычисленная температурная зависимость коэффициентов уширения γ чувствительна к выбранным параметрам межмолекулярного потенциала. На рис. 2 и 3 представлены результаты расчетов температурной зависимости γ для двух линий поглощения ${}^P_a P(8,1)$ и ${}^P_a P(8,8)$ (расшифровка обозначений дана в табл. 2) молекулы NH_3 в смеси с аргоном (рис. 2) и с гелием (рис. 3) для потенциалов 1 и 2.

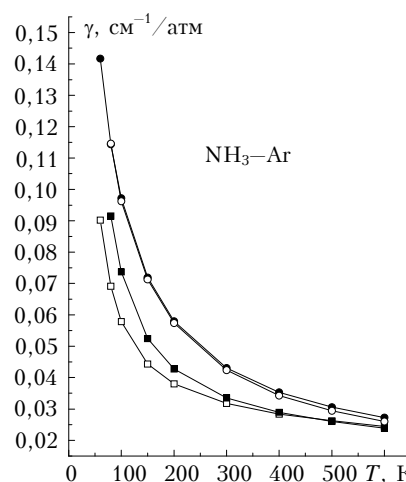


Рис. 2. Вычисленная с потенциалами 1 (светлые) и 2 (темные символы) температурная зависимость коэффициентов уширения γ двух линий поглощения ${}^P_a P(8,1)$ (две нижние линии) и ${}^P_a P(8,8)$ (две верхние линии) полосы ν_4 молекулы аммиака в смеси с аргоном

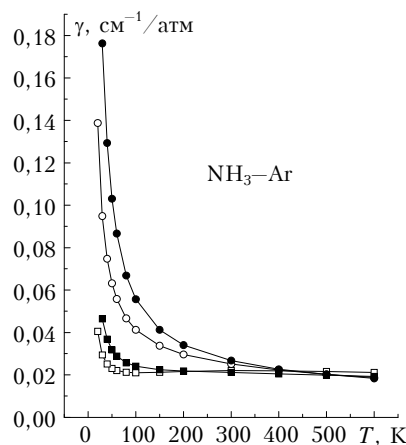


Рис. 3. Вычисленная с потенциалами 1 (светлые) и 2 (темные символы) температурная зависимость коэффициентов уширения γ двух линий поглощения ${}^P_a P(8,1)$ (две нижние) и ${}^P_a P(8,8)$ (две верхние линии) полосы ν_4 молекулы аммиака в смеси с гелием

Можно отметить два момента. Во-первых, для системы $\text{NH}_3\text{--Ag}$ (см. рис. 2) различие в температурной зависимости проявилось для разных потенциалов для линии P_aP (8,1) (с малым значением квантового числа K). Для линии P_aP (8,8) вычисленная температурная зависимость $\gamma(T)$ одинакова для разных потенциалов. Анализ температурной зависимости $\gamma(T)$ других линий показывает, что для линий P_aP (J, K) влияние потенциала на $\gamma(T)$ становится менее заметным при $K \rightarrow J$. А во-вторых, для системы $\text{NH}_3\text{--He}$ (см. рис. 3) влияние выбранного потенциала на вычисленную зависимость $\gamma(T)$ существенно для всех линий.

При исследовании системы $\text{H}_2\text{S--He}$ в [5, 6] было выявлено, что потенциальные параметры ϵ_{12} , σ_{12} , дающие наилучшее совпадение вычисленной и экспериментальной температурной зависимости $\gamma(T)$ ($20 \leq T \leq 600$ K) для двух линий из миллиметрового диапазона, далеки от значений, которые могут быть получены по комбинационным правилам (3). Можно предположить появление аналогичной ситуации и для системы $\text{NH}_3\text{--He}$. Тогда, не ориентируясь на правила (3), можно подобрать несколько наборов параметров потенциала (4), с одинаковой точностью описывающих значения коэффициентов уширения γ для $T = 296$ K, но дающих разную

температурную зависимость этих коэффициентов. Пример подбора таких потенциалов показан в табл. 1 (это потенциалы 3 и 4). Параметры ϵ_{12} и σ_{12} выбирались так, чтобы величина $\epsilon_{12}(\sigma_{12})^6$ была постоянной и совпадала со значением $\epsilon_{12}(\sigma_{12})^6$ для первого потенциала (значение $\epsilon_{12}(\sigma_{12})^6$ для второго потенциала отличается от аналогичного значения для первого потенциала на 8%). Пример подобран так, что для потенциала 3 глубина потенциальной ямы ϵ_{12} меньше, чем в потенциалах 1 и 2, а для потенциала 4 — больше. Оставшиеся параметры потенциалов A_1 , A_2 , R_1 и R_2 подобраны из условия минимума значения $rms(5)$; эти значения приведены в предпоследней строчке таблицы. Вычисленные с подобранными потенциалами значения коэффициентов уширения γ приведены в 8–9-м столбцах табл. 2.

На рис. 4 и 5 в качестве примера представлены вычисленные с различными потенциалами из табл. 1 температурные зависимости коэффициентов уширения γ и сдвига δ для линии P_aP (3,1), а на рис. 6 приведена вычисленная с потенциалами 3 и 4 температурная зависимость параметра ζ , описывающего эффект перекрывания линий P_aP (8,8) и P_sP (8,8) из полосы ν_4 молекулы аммиака в смеси с гелием.

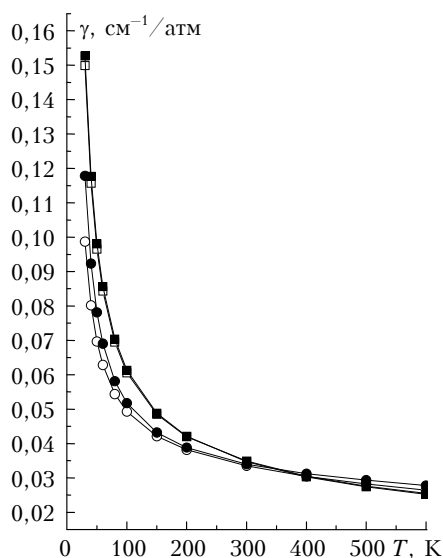


Рис. 4

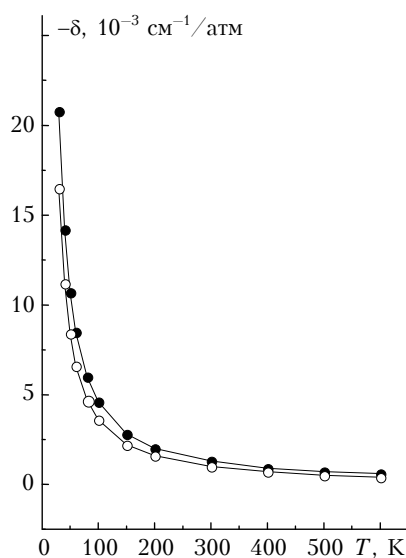


Рис. 5

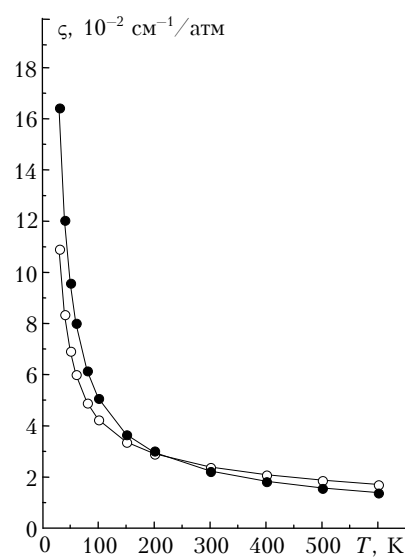


Рис. 6

Рис. 4. Вычисленная с потенциалами 1 (светлые кружки), 2 (светлые квадраты), 3 (темные кружки) и 4 (темные квадраты) температурная зависимость коэффициента уширения γ линии поглощения P_aP (3,1) полосы ν_4 молекулы аммиака в смеси с гелием

Рис. 5. Вычисленная с потенциалами 3 (светлые кружки) и 4 (темные кружки) температурная зависимость коэффициента сдвига уширения γ линии поглощения P_aP (3,1) полосы ν_4 молекулы аммиака в смеси с гелием

Рис. 6. Вычисленная с потенциалами 3 (светлые кружки) и 4 (темные кружки) температурная зависимость параметра ζ , описывающего эффект перекрывания линий P_aP (8,8) и P_sP (8,8) полосы ν_4 молекулы аммиака в смеси с гелием

Заключение

Итак, потенциал взаимодействия молекулы NH_3 с атомами инертных газов аргона и гелия определяется неоднозначно из спектроскопических данных, в рассмотренном случае – из полуширин линий поглощения молекулы. Справедливость такого утверждения ранее была установлена для молекул типа асимметричного волчка (H_2S и H_2O), находящихся в смеси с этими газами [5–8].

К факторам, позволяющим устранить неоднозначность определяемого потенциала, можно отнести температурную зависимость коэффициентов уширения γ , сдвига центра линии δ и параметра перекрытия линий ζ . Разные наборы параметров потенциала дают различную вычисленную температурную зависимость этих величин. Это явление наиболее заметно для линий молекулы NH_3 , находящейся в смеси с гелием. Для молекулы NH_3 в смеси с аргоном этот эффект проявляется для линий с малым значением вращательного квантового числа K , при $K \rightarrow J$ этот эффект ослабевает. К сожалению, к настоящему времени в литературе нет экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы аммиака (в смеси NH_3 –Ar или NH_3 –He), позволяющих сделать выбор в пользу того или иного потенциала.

Нужно отметить, что межмолекулярный потенциал взаимодействия является очень чувствительным к используемым спектроскопическим данным, т.е. небольшие изменения в значениях полуширин линий приводят к большим изменениям параметров потенциала. Другие же характеристики бинарной смеси, такие например, как коэффициенты переноса, слабо зависят от внутренних квантовых состояний молекулы.

Таким образом, использование параметров межмолекулярного потенциала, полученного из коэффициентов диффузии или вириальных коэффициентов для расчета коэффициентов уширения или сдвигов спектральных линий молекул, находящихся в смеси с буферными газами, может привести к их неверной расчетной температурной зависимости. Температурные показатели спектральных линий чрезвычайно важны для расчета спектров поглощения (пропускания) исследуемых газов в реальных атмосферных условиях. Для определения межмолекулярного потенциала взаимодействия, с которым можно проводить массовые расчеты коэффициентов уширения, сдвига или параметров перекрытия линий, нужно знать хотя бы несколько эксперимен-

тальных значений для коэффициентов уширения (наиболее важного коэффициента из рассмотренных) для различных температур.

1. *Leavitt R.P.* Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 5432–5450.
2. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
3. *Buldireva 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. 323 p.
4. *Гурифельдер Дж.О., Куртис Ч.Ф., Бред Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
5. *Starikov V.I.* Noble gas broadening calculation for fundamental bands of H_2S // *J. Comput. Methods in Sci. and Eng.* 2010. V. 10, N 3–6. P. 599–608.
6. *Стариков В.И.* К расчету температурной зависимости коэффициентов уширения вращательных линий поглощения молекулы H_2S давлением гелия // *Оптика атмосф. и океана.* 2012. Т. 25, № 4. С. 301–306.
7. *Solodov A.M., Starikov V.I.* Helium-induced Halfwidths and Line Shifts of Water Vapor Transitions of the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ Bands // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. P. 43–51.
8. *Petrova T.M., Solodov A.M., Starikov V.I., Solodov A.A.* Measurements and calculations of He-broadening and -shifting parameters of the water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band // *Mol. Phys.* 2012. V. 110, iss. 14. P. 1493–1503.
9. *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.
10. *Dhib M., Bouanich J.P., Aroui H., Broquier M.* Collisional broadening coefficients in the ν_4 band of NH_3 perturbed by He and Ar // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 202. P. 83.
11. *Dhib M., Echargui M.A., Aroui H., Orphal J., Hartmann J.M.* Line shift and mixing in the ν_4 and ν_2 band of NH_3 perturbed by H_2 and Ar // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 233. P. 138–148.
12. *Dhib M., Echargui M.A., Aroui H., Orphal J.* Shifting and line mixing parameters in the ν_4 band of NH_3 perturbed by CO_2 and He: Experimental results and theoretical calculations // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 238. P. 168–177.
13. *Стариков В.И.* Расчет релаксационных параметров перекрывающихся линий молекулы аммиака в случае их уширения давлением аргона и гелия // *Оптика и спектроскопия.* 2013. Т. 14, № 1. С. 1–11.
14. *Khristenko S.V., Maslov A.I., Shevelko V.P.* Molecules and their Spectroscopic Properties. Berlin: Springer, 1998. 174 p.

V.I. Starikov. On the ambiguity of intermolecular interaction potential determined from the spectroscopic data.

It was shown that interaction potentials for the NH_3 –Ar and NH_3 –He systems are determined ambiguously from the experimental data for the broadening coefficients γ of absorption spectral lines of NH_3 molecule. The different sets of model interaction potential given the same accuracy of calculation of coefficients γ for room temperature determine these coefficients for other temperatures in different ways. This difference is more visible for the NH_3 –He system. For NH_3 –Ar system this difference becomes apparent for the lines with small value of rotational quantum number K , for $K \rightarrow J$ this effect decreases.