

В.В. Зуев, А.И. Петрова

**КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ УШИРЕНИЯ С ПОЗИЦИИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ**

На примере самоуширения CO рассмотрены неразличимые бинарные сильные столкновения молекул в момент наибольшего сближения ( $t = 0$ ), когда вклад таких столкновений в сечение является максимальным. Анализ неразличимых столкновений показал, что только наша УАТКФ-модель правильно описывает эти столкновения и, следовательно, представленная в УАТКФ-модели форма записи закона сохранения момента количества движения является верной.

В наиболее популярных теориях уширения Андерсон–Тсао–Курнютта (АТК) [1, 2] и Бонами–Роберта (БР) [3] на этапе использования АТК-модели применяется условие существования сильных бинарных столкновений молекул (СБСМ), когда дифференциальное сечение столкновении  $S_2$  достигает единицы, то есть

$$S_2(b, v) = 1, \tag{1}$$

где  $b$  – наименьшее расстояние между молекулами и  $v$  – относительная скорость молекул при столкновении. Условие сильных столкновений (1) предполагает [1, 2], что для таких столкновений результаты действия потенциала взаимодействия в момент времени  $t = 0$  одинаковы (происходит прерывание излучения или собой фазы [1, 2]). Следовательно, в один и тот же момент наибольшего сближения ( $t = 0$ ) сталкивающихся частиц бинарные сильные взаимодействия молекул будут происходить под действием одной и той же силы. Только в этом случае выполняется фундаментальный закон механики – закон сохранения момента количества движения (СМКД), что может быть показано на примере неразличимых столкновений. В связи с существованием такой связи интересно рассмотреть вопрос о выполнении закона СМКД в моделях АТК [1, 2], БР [3] и УАТКФ [4], чему и посвящена данная статья.

Для этого рассмотрим молекулярную среду с беспорядочными столкновениями молекул. Поскольку межмолекулярные потенциалы бинарных взаимодействий в теории уширения [1, 2] представляются через сферическую систему координат, то поле действия межмолекулярных сил является сферически симметричным, центральным [5]. СБСМ под действием одной и той же ван-дер-ваальсовской центральной силы (ОВДВЦС) будут связаны законом СМКД. Причем если действует несколько сил на частицы, то ОВДВЦС может быть представлена результирующей этих сил. Тогда рассматриваемая среда определяется исключительно упорядоченными столкновениями частиц.

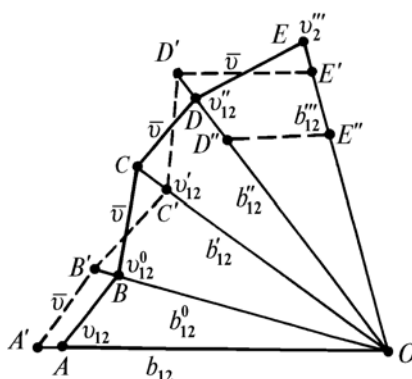


Рис. 1

Схема действия ОВДВЦС из точки O при сильных бинарных столкновениях молекул CO представлена на рис. 1. По отношению к точке O расстояния  $b_{12} = AO$ ,  $b'_{12} = OB$ ,  $b''_{12} = OC$ ,  $b'''_{12} = OD$ ,  $b''''_{12} = OE$  определяют изменения центра тяжести взаимодействующих молекул. Точками кривой  $ABCDE$  обозначены моменты сильных столкновений, при которых происходят наименьшие сближения молекул ( $b$ ) при скоростях относительного движения  $v$  в модели УАТКФ [4], а на кривой  $A'B'C'D'E'$  в АТК [1, 2] со средними значениями  $\bar{v}$ ,  $\bar{b}$ .

В поле действия межмолекулярных сил процессы столкновений всех молекул можно представить через изменение расположения центра тяжести двух сталкивающихся молекул относительно центра действия этих сил. В результате столкновений под действием ОВДВЦС происходит изменение не только плеча силы  $b$ , но и состояний взаимодействующих молекул. К таким состояниям относятся, как минимум, поступательное движение молекул с вероятнейшей относительной скоростью  $v(J_1, J_2) = v_{12}$ , соответствующей квантовым числам  $J_1, J_2$ . Для такой системы закон СКМД записывается в виде [1]

$$v_{12} b_{12} = v'_{12} b'_{12} = \dots = \text{const.} \quad (2)$$

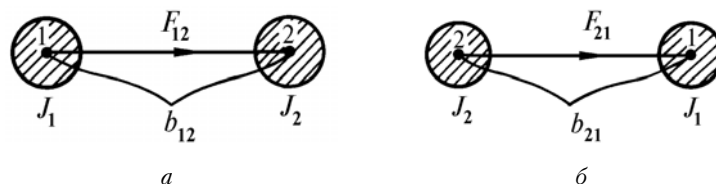


Рис. 2. Типы неразличимых столкновений молекул:  $a$  —  $M_1$  в  $J_1$ -состоянии действует с силой  $F_{12}$  на  $M_2$  в  $J_2$ -состояния;  $b$  — состояния молекул те же, что и в случае  $a$ , но  $M_2$  действует на  $M_1$  с силой  $F_{21}$

Рассмотрим действие этого закона на простом примере неразличимых столкновений в случае самоуширения СО. Такие столкновения (рис. 2) происходят с той же самой силой ( $F_{12} = F_{21}$ ) при неизменных параметрах скорости и расстояния

$$v_{12} = v_{21}, b_{12} = b_{21} \quad (3)$$

при

$$v_{12} b_{12} = v_{21} b_{21}. \quad (4)$$

Модель АТК, которая использует условия (1) и

$$v_{12} = \bar{v}, \quad (5)$$

где  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ , для ряда квантовых вращательных чисел ( $J_1, J_2$ ) молекул дает нам параметры  $\bar{v}, b$  (табл. 1). Из табл. 1 видно, что АТК-модель в случае неразличимых столкновений молекул СО ( $J_1 = 1, J_2 = 10$  и  $J_1 = 10, J_2 = 1$ ) приводит к разным значениям расстояний ( $\bar{b}_0$  ( $J_1 = 1, J_2 = 10$ ) = 5,5 Å и  $\bar{b}$  ( $J_1 = 10, J_2 = 1$ ) = 6,48 Å), что противоречит условию существования таких столкновений молекул (3). Следовательно, в АТК-модели закон СКМД не выполняется.

Перейдем к анализу аналогичных столкновений с позиции БР-модели. Во-первых, в этой модели наибольшее сближение двух молекул определяется относительной скоростью  $v_c$  и расстоянием между молекулами  $r_c$  [3]. Закон сохранения в [3] имеет вид

$$v_c r_c (\text{СЛД} + \text{ОВДВЦС}) = \bar{v} \bar{b} (\text{ОВДВЦС}). \quad (6)$$

В круглых скобках (6) указаны силы, под действием которых происходит движение сталкивающихся молекул с параметрами  $v_c, r_c$  и  $\bar{v}, \bar{b}$ . Для того чтобы изменились параметры  $\bar{v}$  и  $\bar{b}$  (произошло «искривление траектории» [3]), в БР-модели вводится дополнительно к уже имеющейся ОВДВЦС действие новой силы Леннарда—Джонса (СЛД). Но как показано в [6] и в данной статье, для системы частиц (в нашем случае двух частиц) закон СКМД выполняется только тогда, когда эта система находится под действием неизменной силы. Следовательно, представляются только две возможные записи закона сохранения

$$v_c r_c (\text{ОВДВЦС}) = \bar{v} \bar{b} (\text{ОВДВЦС}) \quad (7)$$

или

$$v_T r_T (\text{ОВДВЦС} + \text{СЛД}) = \bar{v} \bar{b} (\text{ОВДВЦС} + \text{СЛД}),$$

ни одна из которых не совпадает с (6). Таким образом, форма записи закона СКМД в случае (6) неверная. Во-вторых, в БР-модели для неразличимых столкновений должно выполняться (3) ( $v_{c12} = v_{c21}, r_{c12} = r_{c21}$ ), откуда следует равенство

$$\bar{b}(J_1, J_2) = \bar{b}(J_2, J_1). \quad (8)$$

которое, как уже отмечалось, нарушается при использовании АТК-модели (см. табл. 1).

Таблица 1

Значения наименьших расстояний ( $b$ , Å) и относительных скоростей ( $v$ ,  $10^4$  см/с) при сильных столкновениях молекул СО—СО

$J_1$	$J_2$	[1, 2]		[4]		$q_{CO}$		
		$\bar{b}$	$\bar{v}$	$b$	$v$			
15	1	OA	6,48	6,37	OA	6,14	6,36	
15	5	OB	5,71	6,37	OB	5,36	7,28	
15	7	OC	5,5	6,37	OC	5,25	7,44	8,0
10	1	OD	6,48	6,37	OD	6,1	6,36	
1	10	OE	5,5	6,37	OE	6,1	6,36	
10	1	OD	5,08	6,37	—	—	—	
1	10	OE	4,3	6,37	—	—	—	5,0

Для того же случая СО—СО наша УАТКФ-модель [4] дает набор скоростей  $\{v_{12}, v_{21}, \dots\}$  (табл. 2), которые определяются через вероятнейшие скорости  $v_1$  и  $v_2$  первой и второй частиц

$$v_{12} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2}. \quad (9)$$

При определении скоростей  $v_{12}$ , кроме (9) использовались формулы (1), (2) и аналитическое выражение наиболее вероятнейшей скорости  $v_{j_{\max}} = \sqrt{2kT/m_{CO}}$  [5], соответствующее наиболее заселенному квантовому состоянию молекулы СО. Из табл. 2 видно, что для разных типов столкновений при изменении квантового числа до десяти получается симметрическая матрица элементов  $v(J_1, J_2)$ . Такой вид матрицы подтверждает наличие неразличимых столкновений молекул СО (равенство  $v(J_1, J_2) = v(J_2, J_1)$  выполняется для всех значений  $J_1$  и  $J_2$ , см. табл. 2). Это еще раз подчеркивает правильность записи закона СМКД (2) в нашей УАТКФ-модели при реализации схемы на рис. 1 (расположение ломаной кривой АВСДЕ по отношению к точке О приложения силы ОВДВЦС).

Таким образом, сравнение АТК, БР, УАТКФ-моделей уширения на предмет выполнения закона СМКД для случая неразличимых столкновений молекул СО показал следующее. Во-первых, использование средних значений ( $s$  в АТК-, БР-моделях) при описании конкретных сильных столкновений молекул приводит к ошибкам в определении расстояния наибольшего сближения молекул и, следовательно, к нарушению закона СМКД. Однако в отдельных случаях, когда значения среднего дифференциального сечения  $\bar{S}_2^{\text{АТК}}(J_1) = \sum_{J_2} S_2^{\text{АТК}}(\bar{v}, \bar{b}, J_1, J_2)$  близко истинному значению  $\bar{S}_2$ , АТК-модель [1, 2] может давать параметр уширения, совпадающий с точным результатом.

Таблица 2

Значения  $v_{J_2}$  при самоуширении СО для основного колебательного состояния ( $10^4$  см/с)

$J_1$	$J_2$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5,70	5,67	5,77	5,80	5,83	6,04	6,21	6,31	6,34	6,34
2	5,67	5,67	5,80	6,00	6,00	5,99	6,19	6,38	6,51	6,55
3	5,77	5,80	5,77	5,97	6,15	6,15	6,12	6,31	6,53	6,66
4	5,80	6,00	5,97	5,90	6,10	6,31	6,31	6,27	6,47	6,69
5	5,83	6,00	6,15	6,10	5,94	6,15	6,38	6,42	6,34	6,56
6	6,04	5,99	6,15	6,31	6,15	5,97	6,19	6,42	6,47	6,38
7	6,21	6,19	6,11	6,31	6,38	6,19	5,97	6,19	6,45	6,48
8	6,31	6,38	6,31	6,27	6,42	6,42	6,19	5,97	6,19	6,45
9	6,34	6,51	6,53	6,47	6,34	6,47	6,45	6,19	5,97	6,19
10	6,34	6,55	6,66	6,69	6,56	6,38	6,49	6,45	6,19	5,97

Во-вторых, неверная форма записи закона СМКД (БР-модель) также приводит к ошибочным значениям параметров  $r_c$ ,  $v_c$  и, соответственно, к ошибкам в определении сечений столкновений и параметров уширения.

1. Anderson P. W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 64.
2. Tsao C. J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.

3. Robert D., Bonamy J. // J. de Phys. 1979. V. 40. № 10. P. 923.
4. Зуев В.В., Петрова А.И. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 11. С. 1123.
5. Давыдов А.С. // Квантовая механика. М.: Наука, 1973. С. 163.
6. Карякин Н.Н., Быстров К.Н., Киреев П.С. // Краткий справочник по физике. М.: Высшая школа, 1969. С. 60.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
23 октября 1991 г.

**V.V. Zuev, A.I. Petrova. A Critical Analysis of Models of Broadening from the Point of View of the Law of the Momentum Conservation.**

Indistinguishable binary collisions of molecules at the moment of closest approach ( $t = 0$ ) when their contribution into the cross-section reaches its maximum are considered, by way of example, for CO selfbroadening. The analysis of indistinguishable collisions has shown that only our UATCF-model provides for correct description of these collisions and, as consequence, the form of the law of momentum conservation presented in UATCF is valid