

Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов

КОНТУР СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОЛОСЕ СО

В работе рассматривается поглощение в микроокнах полосы 1–0 СО. Проведен анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных. Критически рассмотрен вопрос о возможности их интерпретации с использованием интерференции спектральных линий. Показано, что закономерности поведения поглощения в зависимости от температуры и природы уширяющего газа могут быть описаны в рамках теории крыльев линий без учета интерференции.

1. Спектральные характеристики линий в районе полосы 1–0 СО — положения центров, интенсивности, полуширины — достаточно хорошо изучены. Имеются также экспериментальные работы (см., например, [1–6]), на основании результатов которых могут быть сделаны выводы о форме линий вдали от их центров. Так, отклонение контура линий $\chi(\omega)$ от дисперсионного κ_D в далеких крыльях линий основной полосы СО при самоуширении было замечено еще в 1962 году [1]. Результаты работы [2] свидетельствуют о превышении экспериментального контура над дисперсионным ближе к центру линии. Целая серия интересных работ по исследованию основной полосы СО при различных температурах и уширяющих газах была проведена в ЛГУ [3–6]. В [3, 4] приведены результаты измерений коэффициента поглощения $\chi(\omega, T)$ в микроокнах (т.е. в промежутках между линиями) *P*– и *R*–ветвей полосы 1–0 окиси углерода при температуре 292 К в смесях СО с СО, N₂, He, H₂, Ne. Температурные изменения формы этой полосы исследовались в [5], где были измерены $\tau(\omega, T)$ в микроокнах *R*–ветви для смесей СО–He, СО–Ne, СО–H₂ при температуре 78 К. Наконец, в работе [6] измерения в *R*–ветви при температуре 78 К дополнены данными о смесях СО–СО и СО–N₂, и, кроме того, при 173 К получены данные о поглощении в смесях СО–СО, СО–N₂, СО–Ne. Отклонения измеренного коэффициента поглощения от рассчитанного с дисперсионным контуром были обнаружены для всех газовых смесей, причем они оказались особенно велики для микроокон в центре полосы и в ее крыле, возрастая с понижением температуры. В целом эти данные представляют собой богатый и разносторонний материал для анализа формы контура спектральных линий и влияния на них температуры и межмолекулярных взаимодействий.

Не затрагивая пока вопроса о теоретическом объяснении наблюдаемых эффектов, обсудим выводы, которые следуют из непосредственного анализа экспериментальных данных. Будем использовать при этом традиционное сравнение экспериментальных $\chi(\omega)$ и вычисленных с дисперсионным контуром. Подобные сравнения применительно к СО уже обсуждались в литературе [1–6] и упоминались выше, поэтому здесь мы остановимся только на двух моментах, которые не подчеркивались ранее. Их иллюстрируют рис. 1 и 2.

На рис. 1 изображена полоса поглощения 1–0 СО при самоуширении для трех температур. Точками обозначены экспериментальные значения $\chi(\omega)$ [6], пунктиром соединены для наглядности результаты расчета с дисперсионным контуром в микроокнах с учетом четырех линий, ближайших к рассматриваемой частоте. Легко видеть, что при температуре 292 К эти расчетные данные близки к экспериментальным (составляют около 80% от наблюдаемых значений), по мере понижения температуры поглощение ближайшими линиями составляет все меньшую долю полного поглощения. Это означает, что при уменьшении температуры в высокочастотной части полосы появляется и растет спектральный интервал, поглощение в котором определяется далекими линиями, точнее говоря — крыльями далеких линий.

Рис. 2 иллюстрирует, физические факторы, связанные с поглощением в далеких крыльях. Когда коэффициент поглощения на частоте ω есть сумма коэффициентов поглощения отдельных линий с дисперсионным контуром и полуширины рассматриваемых линий можно считать одинаковыми, отношения коэффициентов поглощения смесей с различными уширяющими газами на достаточном удалении от центров линий в основном определяются отношениями соответствующих полуширин:

$$\gamma_i = \frac{\chi_{\text{СО-СО}}}{\chi_{\text{СО-x}}} = \frac{\sum (S_i/\pi) (\alpha_{i, \text{СО-СО}}/\Delta\omega_i^2)}{\sum (S_i/\pi) (\alpha_{i, \text{СО-x}}/\Delta\omega_i^2)} \sim \frac{\alpha_{\text{СО-СО}}}{\alpha_{\text{СО-x}}} \quad (1)$$

Соотношение (1) применимо, например, когда поглощение на рассматриваемой частоте определяется несколькими ближайшими линиями. Отношения полуширин для $x = \text{He}, \text{H}_2$ изображены на рис. 2 пунктирными линиями. В масштабе рисунка эти отношения практически не зависят от температуры. Точки представляют собой отношения экспериментальных коэффициентов поглощения $\chi_{\text{СО-СО}}/\chi_{\text{СО-He}}, \chi_{\text{СО-СО}}/\chi_{\text{СО-H}_2}$. При температуре 292°К отношения полуширин и отношения коэффи-

циентов прекрасно согласуются между собой, подтверждая, что в этом случае поглощение в микроокнах определяется ближайшими линиями с дисперсионным контуром. При понижении температуры отношения коэффициентов начинают отклоняться от отношений полуширин, подтверждая полученный выше из других соображений вывод о том, что в высокочастотном крыле полосы поглощение начинает определяться удаленными линиями, причем их контур отличен от дисперсионного.

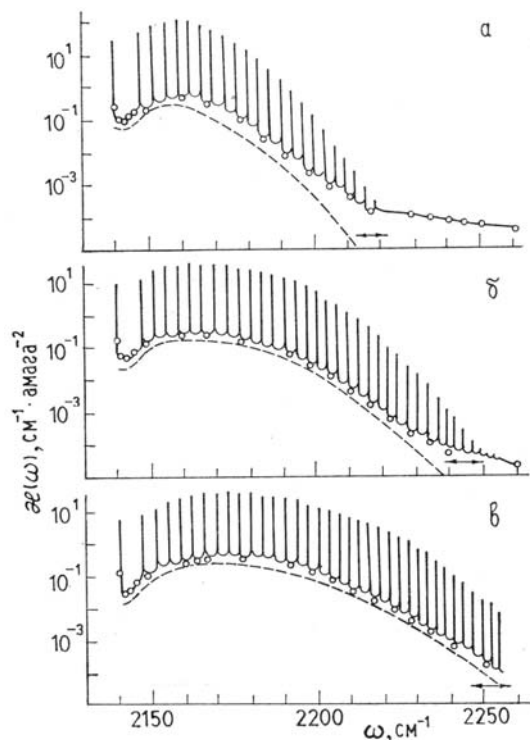


Рис. 1. Коэффициент поглощения в R -ветви основной полосы CO при самоуширении (T равна 78°K (а), 173°K (б), 292°K (в)): \circ — эксперимент [6]; ——— расчет с составным контуром, см. п. 3; - - - - расчет с дисперсионным контуром с учетом ближайших четырех линий

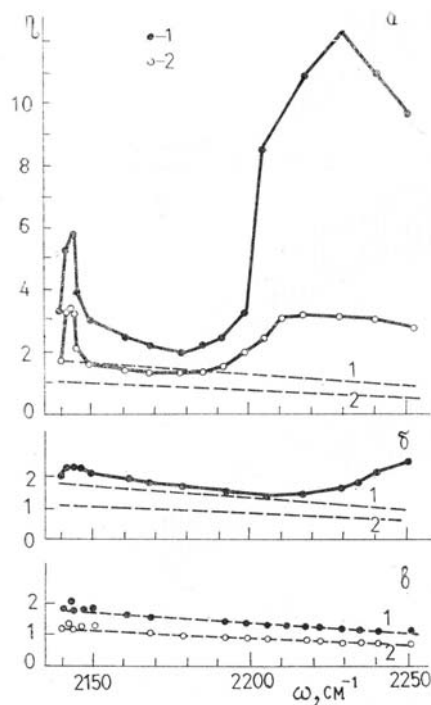


Рис. 2. Вариации поглощения в высокочастотном крыле полосы 1—0 CO при T , равной 78°K (а); 173°K (б); 292°K (в). Пунктир — отношения полуширин: 1 — $\alpha_{\text{CO-CO}}/\alpha_{\text{CO-He}}$; 2 — $\alpha_{\text{CO-CO}}/\alpha_{\text{CO-H}_2}$. Точки — отношения коэффициентов поглощения: 1 — $\kappa_{\text{CO-CO}}/\kappa_{\text{CO-He}}$; 2 — $\kappa_{\text{CO-CO}}/\kappa_{\text{CO-H}_2}$

Отклонение от отношений полуширин, в общем, тем больше, чем в большей степени потенциал межмолекулярного взаимодействия (ММВ) рассматриваемой смеси отличается от потенциала взаимодействия $V_{\text{CO-CO}}$. Так, для $V_{\text{LJ,CO-CO}}$ $4\epsilon/k = 400^\circ\text{K}$, $\sigma = 3,76^\circ\text{Å}$, в то время как для $V_{\text{LJ,CO-He}}$ $4\epsilon/k = 127,9^\circ\text{K}$, $\sigma = 3,168^\circ\text{Å}$, а для $V_{\text{LJ,CO-H}_2}$ $4\epsilon/k = 242^\circ\text{K}$, $\sigma = 3,28^\circ\text{Å}$ [7]. Это означает, что контур линий, которые формируют поглощение в высокочастотном крыле рассматриваемой полосы при низких температурах, определяется видом потенциала ММВ. В целом же экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и 2, подтверждают, во-первых, уже обсуждавшийся в литературе факт, что поглощение в далеких крыльях линий есть спектральное проявление влияния потенциала ММВ. Во-вторых, эти данные убеждают в том, что и из спектральных измерений в пределах полосы также может быть извлечена информация о далеких крыльях линий и соответственно о потенциале ММВ и это высокочастотное крыло полосы 1–0 СО при низких температурах представляет собой спектральный интервал как раз такого типа.

2. В теоретическом объяснении закономерностей поглощения в полосе 1–0 СО можно выделить два направления.

Авторы [3–6], исходя из своей теоретической концепции, связывают наблюдаемые отклонения $\kappa(\omega, T)$ от $\sum \kappa_D(\omega)$ с эффектами интерференции линий, см. [4, 6, 8, 9], утверждая, что именно интерференция линий является основным физическим фактором, определяющим поведение $\kappa(\omega, T)$ в крыльях линий. По существу, единственным аргументом в пользу последнего утверждения является то, что полученные с учетом интерференции линий выражения для $\chi_{\text{инт}} = \kappa(\omega, T) / \sum \kappa_D(\omega)$, по мнению авторов, хорошо описывают спектральную и температурную зависимости $\chi_{\text{инт}}$. Здесь необходимо сделать следующие замечания. Теоретическое выражение для $\chi_{\text{инт}}$ (см., например, [6]) целиком определяется положениями и интенсивностями линий, не имея никакой зависимости от потенциала ММВ, т.е. от природы уширяющего газа:

$$\chi_{\text{инт}} = \frac{\kappa(\omega, T)}{\sum \kappa_D(\omega)} = \frac{\sum_m (A_m \Delta\omega_m^{-2}) - \left(\sum_m A_m \Delta\omega_m^{-1} \right)^2}{\sum_m A_m (1 - A_m) \Delta\omega_m^{-2}}, \quad (2)$$

где A_m – относительные интенсивности линий. Поэтому рассмотрение отношений рассчитанных с $\chi_{\text{инт}}$ коэффициентов поглощения для разных газовых смесей приводит (см. (1)) к

$$\eta_{\text{инт}} = \frac{\kappa_{\text{CO-CO}}}{\kappa_{\text{CO-x}}} = \frac{\chi_{\text{инт}} \sum \kappa_{D,\text{CO-CO}}}{\chi_{\text{инт}} \sum \kappa_{D,\text{CO-x}}} \sim \frac{\kappa_{\text{CO-CO}}}{\kappa_{\text{CO-x}}},$$

т.е. рассчитанные по правилам учета интерференции [6] отношения коэффициентов ведут себя примерно как отношения полуширин. Отсюда сразу следует вывод (см. рис. 2), что предлагаемый авторами [3–6, 8, 9] способ учета интерференции мог бы дать приемлемые результаты для нормальной температуры, но будет не в состоянии описать наблюдаемое спектральное поведение η при низких температурах. Этот вывод подтверждается сравнением имеющихся в работах [3–6, 8, 9] экспериментальных и расчетных данных, см. рис. 3. Сплошная и пунктирная линии на этом рисунке представляют расчет с учетом интерференции и различаются, в общем, числом интерферирующих линий. От вида газовой смеси они не зависят, в то время как отклонения экспериментальных κ от суммы Лоренцевских линий для разных уширяющих газов, представленные точками на рисунке, различаются в ряде случаев более чем на порядок. Согласие расчета с экспериментом в области крыла полосы, демонстрируемое, например, на рис. 10 в [6] или на рис. 2 в [2] является, в сущности, иллюзорным, благодаря использованию линейного масштаба для χ . На рис. 8 в [6] с логарифмическим масштабом для иллюстрации влияния температуры на χ выбрана та газовая смесь СО–Не, для которой экспериментальные данные ближе всего расположены к расчетной кривой, см. рис. 3. Что касается микроонок в центре полосы, то здесь значения $\chi > 1$ не могут быть объяснены с помощью рассматриваемого метода, по признанию самих авторов, см. [6]. В итоге главный аргумент, который используется в методе доказательства существования интерференции, принятом упомянутыми авторами, является несостоятельным. Кроме того, оказывается, что при выводе формул для χ были приняты не являющиеся адекватными допущения. Точка зрения, позволяющая доказать это с общих позиций, уже излагалась в [10, 11]. Собственно проблемам интерференции будет посвящена специальная работа. Здесь же остается ответить на вопрос, почему все же формула (2) дает, приемлемые результаты при нормальных температурах. Дело в том, что формула для χ , практически совпадающая с (2), получается независимо от предположения о наличии или отсутствии интерференции из точного правила сумм (см. § 11 гл. 2 в [10]) в приближении малых смещенных частот. Благодаря последнему обстоятельству, она должна работать, когда поглощение определяется ближайшими линиями (см. обсуждение рис. 1 и 2).

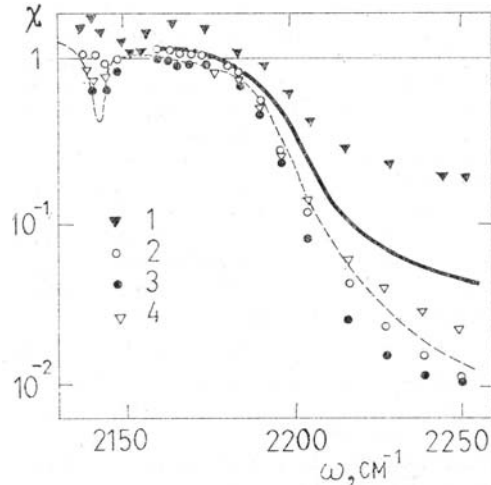


Рис. 3. Коэффициент поглощения CO при $T = 78$ К. Эксперимент: CO–N₂ (1); CO–Ne (2); CO–He (3); CO–H₂ (4). Сплошная и пунктирная линии – расчет [6] с учетом интерференции всех линий в полосе и с учетом интерференции линий в пределах одной ветви соответственно

Второе направление в объяснении поведения χ в CO основано на использовании теории крыльев линий [10]. В работе [12] в рамках представления о коэффициенте поглощения как сумме коэффициентов поглощения отдельных линий с правильным асимптотическим поведением их крыльев были описаны имевшиеся к тому времени экспериментальные данные [3–5] $\chi(\omega, T)$ для CO– x , где $x = \text{CO}, \text{N}_2, \text{Ne}, \text{H}_2, \text{He}$ при 292 К и для CO–He, H₂, Ne при 78°К. Частично результаты этих расчетов воспроизведены в [10]. В [13] было рассмотрено поведение $\chi(\omega, T)$ при трех температурах для смеси CO–Ne. В работе [14] «обобщенный» контур линии, имеющий асимптотическое поведение в крыле, даваемое теорией крыльев линий, был использован для расчета поглощения в основной полосе CO при $T = 292^\circ\text{K}$.

В настоящей работе экспериментальные данные для смесей CO–CO, CO–N₂ при разных температурах проанализированы с точки зрения их описания в рамках теории крыльев спектральных линий.

3. Расчетная схема, используемая в настоящей работе, и ее теоретические основы неоднократно обсуждались, см., например, [10]. Поэтому мы остановимся в нескольких словах только на некоторых моментах расчетной схемы.

Предполагается, что каждая спектральная линия имеет контур, являющийся дисперсионным вблизи ее центра и имеющий определенную асимптотику на больших смещенных частотах. Аналитическое выражение для контура в крыле

$$\chi_{n'n}(\omega_i) = D_a S_{n'n} |\omega_i - \omega_{n'n}|^{-1-3/a} F_i(\omega, a, C_a, V(R, T)) \quad (3)$$

содержит в себе квантовый потенциал ММВ $V(R)$ и так называемый «классический» потенциал ММВ $V(R, T)$, получаемый из квантового с помощью процедуры усреднения, использующей полуклассическое представление. В (3) $S_{n'n}$, $\omega_{n'n}$ – интенсивность и частота отдельной линии. В качестве классического потенциала используется потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, взятыми из термодинамических измерений. Величины, связанные с квантовым потенциалом, целесообразно аппроксимировать выражением вида

$$\Delta V(R) \sim \Delta\omega = (C_a / R)^a. \quad (4)$$

Для различных интервалов расстояний параметры подобной аппроксимации будут, вообще говоря, различны. Соответственно этому могут быть выделены различные участки $\Delta\omega$ на контуре. Анализ всех имеющихся данных по поглощению в крыльях линий убеждает в том, что такими различными участками, помимо центральной части линии, являются близкие ($\Delta\omega \approx 10\alpha$), далекие ($\Delta\omega \approx 100\alpha$) и очень далекие крылья ($\Delta\omega \approx 1000\alpha$), α – полуширина линии. Параметры квантового потенциала a , C_a , а также D_a могут быть легко найдены из сравнения экспериментальных и рассчитанных $\chi(\omega)$, если есть основание предполагать, что поглощение в рассматриваемом интервале частот в основном формируется крыльями линий, принадлежащих какому-либо одному из упомянутых участков. Так, поглощение в высокочастотном крыле полосы 1–0 CO при $T = 78^\circ\text{K}$ обусловлено далекими крыльями линий. Поглощение близкими крыльями входит как составная часть в поглощение в микроокнах. Зная вид далекого крыла, можно искать параметры a , C_a , D_a для близкого крыла.

Контур в целом образуется как «составной» контур, отдельные части которого переходят одна в другую в момент, когда очередная составляющая часть начинает давать большое поглощение [10, 12]. Мы не заботились специально о сшивании, так как в до сих пор встречавшихся случаях переходные области, которые сами по себе невелики, качественно не влияли на результаты расчета. В рассматриваемой полосе СО влияние переходных областей обнаруживается в центре полосы (переход от дисперсионного контура к близкому крылу) и в области крыла полосы, обозначенной стрелками на рис. 1 (переход от близкого к далекому крылу).

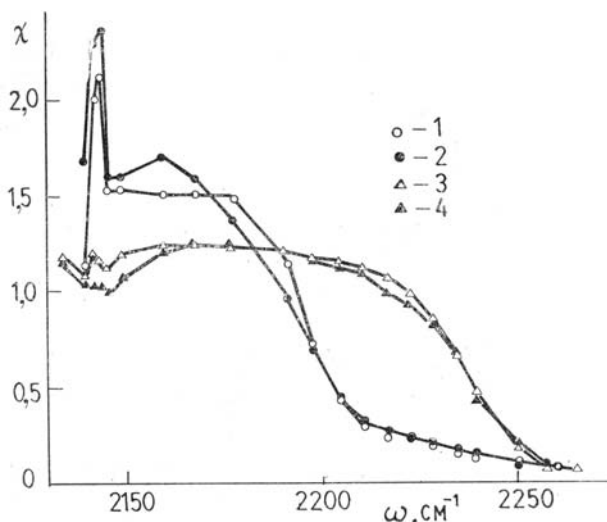


Рис. 4. $\lambda = \kappa(\omega)/\kappa_D(\omega)$ для случая самоуширения СО: 1 – наст. расчет; 2 – эксперимент при $T = 78^\circ\text{K}$; 3 – наст. расчет; 4 – эксперимент при $T = 292\text{ K}$

Описанная процедура осложняется тем обстоятельством, что классический потенциал ММВ $V\{R, T\}$, вообще говоря, зависит от температуры уже в силу своего определения [7] и это играет большую роль в описании поглощения в далеких крыльях. Было бы логично определять не зависящие от температуры a , C_a для далекого и близкого крыльев при нормальной температуре, так как $V(R, T)$ в этом случае известен, а затем из данных для далекого крыла при низкой температуре определять температурные вариации $V(R, T)$ и, следовательно, контур при низкой температуре. Этот путь, однако, пока невозможен из-за отсутствия данных по далекому крылу при 292°K .

Т а б л и ц а

Газ	$C_5, \text{cm}^{0,8}$	$C_{10}, \text{cm}^{0,9}$	$D_{10}, \text{атм}_{\text{СТР}}^{-1} \text{cm}^{-0,3}$	$4\varepsilon/k, \text{K}$	T_b, K	$D_5^{(*)} \text{атм}_{\text{СТР}} \text{cm}^{-0,6}$	σ, A
СО—СО	6,5	5,682	0,000382	400	78	0,181	3,60
					292	0,35	3,76
СО—N ₂	6,5	5,711	0,000240	400	78	0,16	3,50
					292	0,25	3,64

*) $D_5 = D_5' \cdot \alpha_5$, см. [12]

В этой ситуации мы подбирали и a , C_a и $V(T)$ из измерений при $T = 78^\circ\text{K}$, перебирая разные варианты. Поэтому найденные нами численные значения параметров не следует считать окончательными, хотя сравнение рассчитанных данных с экспериментальными позволяет отнести к ним с доверием. Коэффициенты поглощения для всех газовых смесей и температур воспроизводятся с точностью 10–15%, за исключением отдельных точек в переходных областях, где может быть расхождение до 20–25%. Значения параметров приведены в таблице.

Полученные выражения для контуров позволяют описать довольно тонкие особенности поведения отклонений $\kappa(\omega, T)$ от рассчитанных с дисперсионным контуром. Рис. 4 демонстрирует поведение отклонений для двух температур для СО при самоуширении. (Отклонения $\chi = \kappa_{\text{эксп}}/\kappa_D$) несколько отличаются от таковых в [6] за счет различий в исходной спектроскопической информации, нужной для вычисления κ_D). Аналогичное поведение χ получено и для случая СО—N₂. Итак, закономерности изменения χ в зависимости от температуры и природы уширяющего газа могут быть объяснены в рамках представления о коэффициенте поглощения на данной частоте как обычной сумме коэффи-

циентов поглощения отдельных линий, т.е. без учета интерференции. Основным физическим фактором, определяющим закономерности, присущие $\kappa(\omega, T)$, как уже неоднократно отмечалось, является форма контура линии, непосредственно связанная с видом потенциала ММВ.

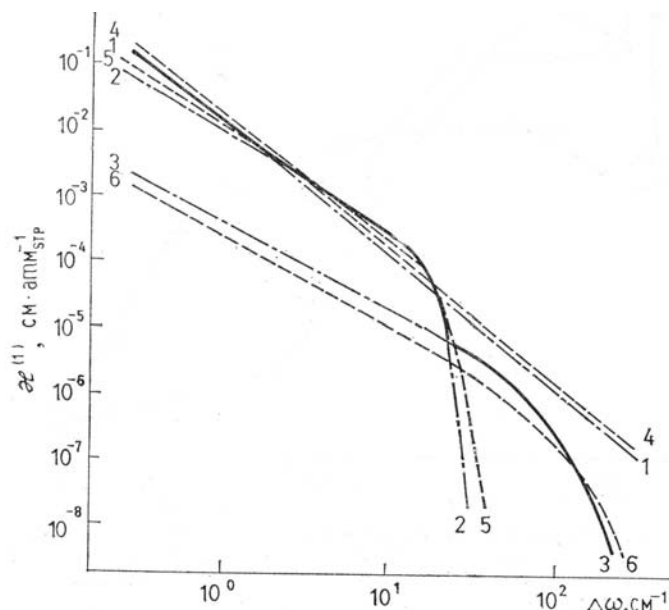


Рис. 5. Контур $\kappa^{(1)}$ отдельной линии поглощения $\text{CO}-\text{N}_2$, $\alpha(296 \text{ K}) = 0,05 \text{ см}^{-1}$: 1 — κ_D , 2 — κ_5 , 3 — κ_{10} при $T = 78 \text{ K}$; 4 — κ_D , 5 — κ_5 , 6 — κ_{10} при $T = 292 \text{ K}$. Индексы у κ отвечают показателю a в (4), жирные линии — составной контур

Рис. 5 показывает поведение контура отдельной линии в смеси $\text{CO}-\text{N}_2$ в зависимости от температуры. Характерным для него является превышение над дисперсионным контуром в близких крыльях и экспоненциальный спад в далеких. Такое поведение контура является общим для всех уже исследованных газовых смесей, см., например, [10]. Таким образом, изучение газовых смесей с CO в качестве поглощающей компоненты прежде всего подтверждает общность физических посылок, лежащих в основе теории крыльев спектральных линий, и, кроме того, демонстрирует достаточно широкую применимость используемой расчетной схемы.

1. Benedict W.S., Herman R., Moore G.E., Silverman S. *Astrophys. J.* 1962, v. 135, N. 1, p. 277.
2. Lowder J.F.J. *Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1971, v. 11, N 11, p. 1647.
3. Докучаев А.Б., Тонков М.В. — В кн.: 6 Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докладов Ч. II — Томск, 1982, с. 89.
4. Докучаев А.Б., Тонков М.В. *Оптика и спектроскопия*, 1984, т. 6, вып. 2, с. 247.
5. Докучаев А.Б., Тонков М.В. — В кн.: 6 Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докладов Ч. II. — Томск, 1982, с. 93.
6. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1984, v. 31, N. 6, p. 521.
7. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. — М.: ИЛ, 1961. — 930 с.
8. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. — В кн.: 6 Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докладов Ч. II. — Томск, 1982, с. 97.
9. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. — В кн.: *Молекулярная спектроскопия*. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1986, вып. 7, с. 24.
10. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. *Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие*. — Новосибирск: Наука, 1986. — 216 с.
11. Творогов С.Д. *Физическая картина крыльев спектральных линий*. — *Оптика атмосферы*, 1988, т. 1, № 1, с. 13.
12. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. *Коэффициент поглощения в микроокнах и крыльях основной полосы CO*. — Томск, 1985 — 38 с — Деп. в ВИНТИ, № 211-85.
13. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. — В кн.: *Труды 7 Всес. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения*. Ч. II. — Томск, 1986, с. 153.
14. Лаврентьева Н.Н., Телегин Г.В. — В кн.: *Труды 7 Всес. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения*. Ч. III. — Томск, 1986, с. 256.

L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova, S.D. Tvorogov. **Spectral Line Shape in CO Fundamental Band.**

The absorption in the troughs between the lines in 1–0 CO band is considered. The experimental data available are analysed. The line mixing theory is shown to be inadequate for interpretation the results under discussion. Dependence of the absorption coefficient on the perturbing gas species and temperature is described in terms of the spectral line wing theory without line interference.