

А.П. Гальцев, М.Н. Кузнецов

О РОЛИ УСЛОВИЯ ДЕТАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРИ ОПИСАНИИ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Проводится теоретическое моделирование интерференции спектральных линий на основе общего выражения для условия детального баланса, обеспечивающего термодинамическое равновесие в газе. Результаты расчетов сопоставляются с моделью слабого спектрального обмена и моделью сильных столкновений. Согласно полученным результатам поглощение в крыльях колебательно-вращательных полос может отличаться от расчетного поглощения для указанных предельных моделей более чем на порядок.

При решении широкого круга задач атмосферной оптики требуются априорные данные о тонкой структуре молекулярных спектров, в том числе о форме отдельных спектральных линий. Обширные экспериментальные исследования поглощения излучения в колебательно-вращательных полосах CO, CO₂, N₂O и некоторых других молекул указывают на неприменимость лоренцевского контура для описания поглощения в микроокнах и крыльях полос. Для объяснения наблюдаемых в эксперименте закономерностей в литературе предложен ряд возможных механизмов формирования спектров атмосферных газов [1–3]. В последнее время особое внимание исследователей сосредоточено на изучении роли эффектов спектрального обмена (интерференции спектральных линий) в колебательно-вращательных полосах поглощения газов. Происхождение спектрального обмена связано с наличием переходов между энергетическими состояниями поглощающей молекулы, индуцированных взаимодействием молекул при столкновениях. Следствием такого характера межмолекулярного взаимодействия является перераспределение интенсивности между вращательными линиями молекул. В литературе предложено несколько простых моделей [3–7], позволяющих проводить в рамках ударного приближения количественные расчеты вклада интерференционных эффектов в колебательно-вращательных полосах поглощения линейных молекул.

Данная статья посвящена анализу ряда соотношений, которым должна удовлетворять любая теоретическая модель, претендующая на адекватное описание интерференции спектральных линий. При рассмотрении указанного вопроса мы ограничимся обсуждением явления спектрального обмена в рамках ударного приближения, т. е. при сделанном ограничении не затрагивается влияние других факторов на форму колебательно-вращательных полос поглощения молекул.

Общее выражение для коэффициента дипольного поглощения молекулярной системы в ударной теории уширения спектральных линий представляется в виде [7, 8]

$$\kappa(\omega) = \frac{4\pi^2\omega n_a}{3\hbar c} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] I(\omega),$$

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \sum_{j\kappa} d_j d_\kappa \rho_\kappa \left(\frac{1}{\omega - \hat{\omega}_0 - i\hat{\omega}} \right)_{j\kappa} \right\}, \quad (1)$$

где ω — частота; T — температура газа; n_a — плотность поглощающих молекул. Индекс j характеризует определенный переход между двумя энергетическими состояниями поглощающей молекулы. Величина d_j есть приведенный матричный элемент оператора дипольного момента поглощающей молекулы для перехода с индексом j . Характеристика ρ_κ описывает заселенность нижнего уровня для перехода с индексом κ . Величины $\hat{\omega}$ и $\hat{\omega}_0$ понимаются как операторы. Их матричные элементы определяются по правилу $\langle j | \hat{\omega} | \kappa \rangle = \omega \delta_{j\kappa}$ и $\langle j | \hat{\omega}_0 | \kappa \rangle = \omega_j \delta_{j\kappa}$, где ω_j есть частота центра линии с номером j .

Релаксационный оператор $\hat{\omega}$ описывает столкновительное уширение спектральных линий, причем диагональные матричные элементы $\omega_{\kappa\kappa}$ соответствуют полуширинам линий γ_κ . Недиагональные матричные элементы $\omega_{j\kappa}$ характеризуют спектральный обмен. При отсутствии спектрального обмена (т. е. $\omega_{j\kappa} = 0$ при $j \neq \kappa$) формула (1) представляет собой аддитивную сумму лоренцевских линий.

Для проведения количественных расчетов по формуле (1) требуется задание численных значений величин d_κ , ρ_κ и $\omega_{j\kappa}$. Величины d_κ , ρ_κ и $\omega_{\kappa\kappa}$ можно считать известными. Они поддаются определению как экспериментальными методами, так и путем теоретических расчетов. Поэтому основная задача при расчетах коэффициента поглощения сводится к определению только недиагональных матричных элементов $\omega_{j\kappa}$.

При теоретическом моделировании параметров w_{jk} в литературе был предложен ряд вспомогательных соотношений. В [9] введено условие детального баланса

$$w_{jk}\rho_k = w_{kj}\rho_j. \quad (2)$$

Вторым соотношением, которое получило широкое применение на практике [4–7], является правило сумм для матричных элементов w_{jk} , т. е.

$$\sum_j w_{jk} = 0. \quad (3)$$

Если ограничиться рассмотрением случая, когда возможно пренебрежение возмущением уровней поглощающей молекулы и единственным результатом столкновений является наличие переходов между различными состояниями исследуемой молекулы, то матричные элементы w_{jk} приобретают простой вид [10, 11]

$$\gamma_k = w_{kk} = (1 - P_{kk})n_0, \quad w_{jk} = -P_{jk}n_0, \quad j \neq k, \quad (4)$$

где P_{jk} описывает вероятность перехода поглощающей молекулы под воздействием отдельного столкновения из одного состояния (индекс k) в другое состояние (индекс j), а n_0 есть среднее число столкновений в единицу времени. Для параметров P_{jk} очевидно соотношение

$$\sum_j P_{jk} = 1. \quad (5)$$

Общее выражение для условия детального баланса, обеспечивающего термодинамическое равновесие в газе, представляется в виде системы линейных уравнений [10, 11]

$$\sum_k P_{jk} \rho_k = \rho_j, \quad \sum_j \rho_j = 1. \quad (6)$$

Для рассматриваемого случая выражение (3) эквивалентно соотношению (5), а формула (2) переходит в равенство

$$P_{jk}\rho_k = P_{kj}\rho_j. \quad (7)$$

Выражение (6) является точным результатом теории марковских процессов [12] и обеспечивает термодинамически равновесное распределение заселенностей по вращательным состояниям поглощающей молекулы. Следует отметить, что соотношения (5) и (6) могут выполняться одновременно при любом выборе ρ_k и γ_k , причем эти соотношения описывают термодинамическое равновесие в газе независимо от рассматриваемой спектроскопической задачи. В то же время выражения (5) и (7) не могут быть одновременно удовлетворены при произвольном выборе величин ρ_k и γ_k . Этот факт обусловлен приближенным характером формулы (7).

Главной особенностью анализа спектрального обмена между вращательными линиями, который будет представлен ниже, является использование общего выражения (6) для условия детального баланса. Соотношение (6) обладает следующими достоинствами. Во-первых, оно совместимо с выражением (5) при любых значениях ρ_k и γ_k . Во-вторых, общее условие детального баланса допускает более широкий набор интерференционных моделей, чем приближенное выражение (7). В-третьих, формула (6) дает возможность исследовать условия применимости приближенного выражения (7). В-четвертых, общее выражение для условия детального баланса может служить удобным средством для проверки корректности значений матричных элементов релаксационного оператора, полученных путем численного решения динамической задачи о взаимодействии молекул при столкновениях.

На основе соотношений (2) и (3) в литературе были предложены две простейшие интерференционные модели. В модели слабого спектрального обмена [4, 5] полагается, что каждая спектральная линия интерферирует только с двумя соседними линиями (т.е. $w_{jk} = 0$ для $|j - k| \geq 2$). В модели сильных столкновений [3, 6] делается допущение, что каждое столкновение приводит к равновесному распределению по вращательным состояниям поглощающей молекулы, т.е.

$$P_{jk} = \rho_j. \quad (8)$$

Для обеспечения условия (3) модель сильных столкновений требует задания фиксированных значений полуширин линий вида $\gamma_k = (1 - \rho_k)n_0$. Предложенная в работе [7] интерференционная модель близка по свойствам к описанной выше модели сильных столкновений за исключением того факта, что в [7] используется описание полуширин линий, более адекватное экспериментальным данным. Расчеты коэффициента поглощения по модели [7] дают результаты, которые хорошо согласуются с данными расчетов по модели сильных столкновений.

Так как описанные выше интерференционные модели отражают две предельные ситуации, то представляет интерес анализ промежуточных случаев, когда упрощенное условие детального баланса (7) не выполняется и требуется использование общего выражения (6) для обеспечения термодинамически равновесного распределения заселенностей ρ_k . С этой целью в данной статье проводится исследование эффектов спектрального обмена для модельного представления матрицы переходов P_{jk} следующего вида

$$P_{jk} = \begin{cases} C_k \exp [-(k-j)/m_0], & j < k, \\ D_k \exp [-(j-k)/m_0], & j > k. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь параметры нормировки C_k и D_k определяются согласно выражению (5), т. е.

$$\sum_{j=1}^{k-1} P_{jk} = (1 - P_{kk}) (1 - x_k), \quad \sum_{j=k+1}^N P_{jk} = (1 - P_{kk}) x_k, \quad x_k = \frac{N-k}{N-1}, \quad (10)$$

где N — число рассматриваемых линий. Для упрощения анализа получаемых результатов мы ограничимся рассмотрением симметричного распределения заселенностей, что обеспечивается сделанным в формуле (10) выбором зависимости параметра x_k от номера линии k . Величина m_0 характеризует число интерферирующих линий и отражает скорость вращательной релаксации в газе. Предельный переход $m_0 \rightarrow 0$ приводит к модели слабого спектрального обмена. При $m_0 \rightarrow \infty$ мы получаем упрощенный вариант модели сильных столкновений, когда переходы во все вращательные состояния поглощающей молекулы равновероятны, а заселенность ρ_k имеет равномерное распределение.

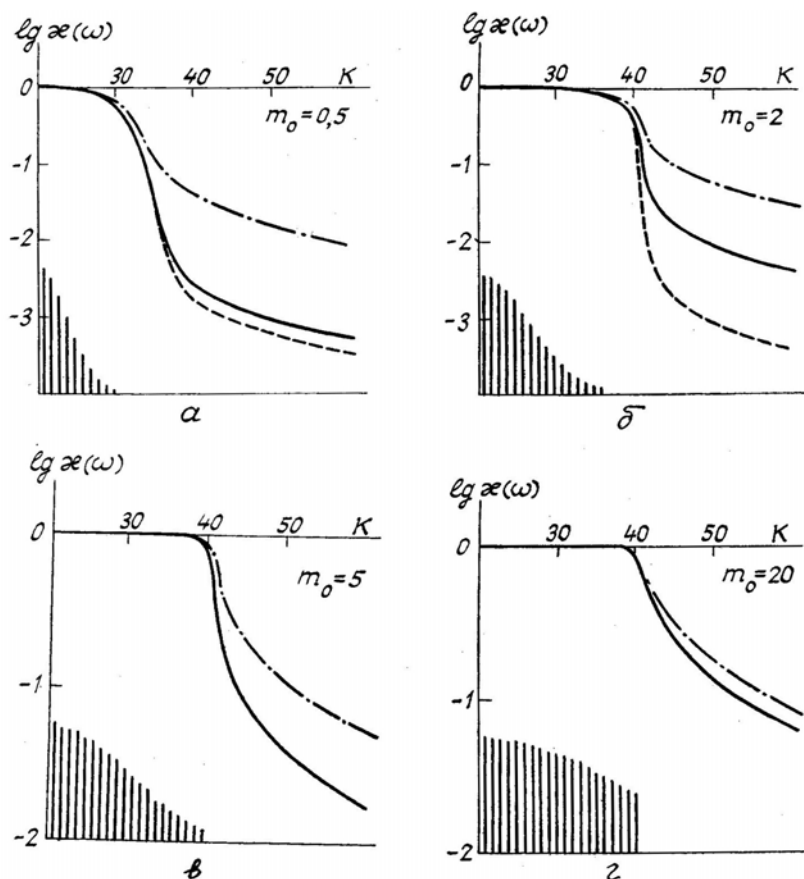


Рис. 1. Поправочная функция $z(\omega)$ для четырех значений параметра m_0 : сплошная линия — наш расчет; штриховая — модель слабого спектрального обмена; штрихпунктирная — модель сильных столкновений

При заданных значениях параметров N и m_0 решение системы линейных уравнений (6) согласно P_{jk} из формулы (9) позволяет получить численные значения для заселенностей ρ_k . Представляя для простоты спектр (1) в виде равноотстоящих линий с $d_k = \text{const}$ и $\gamma_k = \text{const}$, можно провести расчет поправочной функции

$$z(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_L(\omega)} = \left[\frac{1}{\pi} \sum_{jk} \frac{\rho_k d_j d_k \omega_{jk}}{(\omega - \omega_j)(\omega - \omega_k)} \right] / \left[\frac{1}{\pi} \sum_k \frac{\rho_k d_k^2 \gamma_k}{(\omega - \omega_k)^2} \right]. \quad (11)$$

Данное представление поправочной функции $\kappa(\omega)$ оправдано для хорошо разрешенного спектра, когда для всех линий выполняется условие $|\omega - \omega_k| \gg \gamma_k$. Отказ от сделанных выше ограничений по отношению к параметрам d_k и γ_k не вносит никаких новых особенностей.

На рис. 1 представлены результаты расчетов по описанной выше модели для $N = 40$ и четырех значений параметра m_0 . На этом же рисунке даны расчеты по модели слабого спектрального обмена и модели сильных столкновений. Вертикальными отрезками нанесено распределение заселенностей ρ_k . Для частот $\omega < \omega_N$ величина $\kappa(\omega)$ отвечает центрам промежутков между линиями. Из рисунка видно, что модели слабого спектрального обмена и сильных столкновений могут рассматриваться как нижняя и верхняя границы для поглощения, обусловленного явлением спектрального обмена между вращательными линиями при отсутствии фазовых возмущений. Без привлечения дополнительной информации о релаксационных процессах в газах соотношения (5) и (6) дают неопределенность коэффициента поглощения в крыльях полос, составляющую приблизительно два порядка. Для не слишком широких распределений заселенностей состояний поглощающей молекулы (например, для $m_0 \leq 2$) модель сильных столкновений может завышать коэффициент поглощения в крыле полосы более чем на порядок. Анализ численных значений P_{jk} и ρ_k для модели (9) показал, что упрощенное условие детального баланса (7) может быть корректно только для распределений заселенностей, близких к равномерному. В остальных случаях использование соотношения (7) неоправданно.

На основании проведенного анализа явления спектрального обмена сделаем два вывода общего характера. Во-первых, при разработке новых интерференционных моделей следует использовать общее выражение (6) для условия детального баланса и привлекать дополнительную информацию о характере вращательной релаксации в газах. Во-вторых, общее условие детального баланса может служить удобным средством для проверки корректности значений матричных элементов релаксационного оператора, полученных путем численного решения динамической задачи о взаимодействии молекул при столкновениях.

1. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
2. Гальцев А.П., Цуканов В.В. // Молекулярная спектроскопия. Л.: ЛГУ, 1981. Вып. 5. С. 10–43.
3. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. // JQSRT. 1984. V. 31. № 6. P. 521.
4. Rosenkranz P.W. // IEEE Trans. AP. 1975. V. 23. № 3. P. 498.
5. Armstrong R.L. // Appl. Opt. 1982. V. 21. № 12. P. 2141.
6. Sala J.P., Bonamy J., Robert D. et al. // Chem. Phys. 1986. V. 106. № 3. P. 427.
7. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C. et al. // JQSRT. 1986. V. 36. № 6. P. 521.
8. Smith E.W. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6658.
9. Ben-Reuven A. // Phys. Rev. 1966. V. 145. № 1. P. 7.
10. Galtsev A.P., Kuznetsov M.N. // ASA Workshop. Moscow, 6–8 June 1990.
11. Кузнецов М.Н., Гальцев А.П. Исследование общих закономерностей спектрального обмена в колебательно-вращательных полосах поглощения молекул. М., 1990. (Препринт/ИФА АН СССР, № 9).
12. Рытов С.М. Введение в статистическую радиофизику. Ч. 1. Случайные процессы. М., Наука, 1976, 496 с.

Институт физики атмосферы АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
23 июля 1991 г.

A. P. Gal'tsev, M. N. Kuznetsov. **On the Role of a Principle of Detailed Balance in Description of Spectral Lines Interference.**

A theoretical modeling of spectral lines interference on the basis of the general expression for detailed balance condition, which provides thermodynamic equilibrium in gases is presented. The results of our calculations are compared with the model of weak line coupling and strong collisions model. According to the results obtained, the absorption occurred in wings of vibration-rotation bands may differ from the theoretical absorption for these limit models by more than order of magnitude.