

М.В. Тонков, Н.Н. Филиппов

ПРОЯВЛЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ЛИНИЙ И КОНЕЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ В СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Рассмотрены проявления интерференции линий и конечной длительности молекулярных столкновений в ИК-спектрах газов. Приведен обзор экспериментальных исследований этих эффектов и дано их теоретическое описание. Показано, что интерференция линий приводит к значительному перераспределению интенсивности в области перекрытия линий, в том числе к резкому падению поглощения в периферийных участках полосы. Эффект конечной длительности столкновений играет важную роль в формировании далеких крыльев полос.

Введение

Одним из главных факторов, ослабляющих ИК-излучение при прохождении через атмосферу, является молекулярное поглощение. Для правильного его расчета кроме частот и интенсивностей колебательно-вращательных линий, информация о которых содержится в известных атласах [1–3], необходима также развитая теория контура колебательно-вращательных полос в молекулярных спектрах. Исторически сложилось так, что долгое время теоретические работы по форме линий (Лоренц, Яблонский, Вайскопф) базировались на экспериментальных исследованиях атомных спектров, что и определило наиболее развитые разделы теории — описание центральной части линии по модели Лоренца и использование адиабатического приближения и теории возмущений при расчете крыльев.

С 50-х годов начинается бурное развитие исследований молекулярных спектров, стимулированное достижениями в экспериментальной технике, а также известной работой Андерсона [4]. Результатом этих исследований можно считать уверенную констатацию того, что в полосах с хорошо развитой вращательной структурой при давлениях газа выше нескольких миллиметров ртутного столба центральные участки линий хорошо описываются контуром Лоренца с шириной, линейно зависящей от плотности газа. Теория Андерсона и последующие ее варианты и модификации [5–7] позволили проводить количественные расчеты коэффициентов уширения линий.

Однако успех этих теоретических разработок в значительной степени обеспечивался при их конкретном использовании для расчетов прозрачности атмосферы. Дело в том, что в области центральных участков линий для основных компонентов атмосферы наблюдается полное поглощение, а закономерности прохождения ИК-радиации в так называемых окнах прозрачности атмосферы определяются формой крыльев линий. В то же время указанный теоретический подход содержит ряд приближений, ограничивающих его применение к области крыльев. Первое ограничение связано с использованием ударного или марковского приближения, т.е. с пренебрежением эффектами конечной длительности столкновений. Как будет показано, это приближение приводит к ошибкам в рассчитанном контуре при смещениях от центра линии, превышающих обратную длительность столкновения. Второе ограничение, присущее именно молекулярным спектрам, обусловлено представлением о полосе как о сумме изолированных, невзаимодействующих линий. Пренебрежение взаимодействием линий может привести к ошибкам при описании участков спектра, где две или несколько линий вносят сравнимый вклад в поглощение. К таким участкам, в частности, относятся области перекрывающихся крыльев линий. В настоящей статье мы рассмотрим теоретический подход, позволяющий выйти за рамки этих двух ограничений и проанализировать относительную роль указанных эффектов в формировании различных частей контура. Разработанный подход будет также использован для количественного описания данных эксперимента.

Общий формализм

Контур полосы в спектре ИК-поглощения можно описать выражением

$$A(\omega) = \frac{4\pi^2(\omega + \omega_0)}{3hc} \{1 - \exp[-\hbar\beta(\omega + \omega_0)]\} \Phi(\omega), \quad (1)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$; k — постоянная Больцмана; T — температура газа; ω_0 — смещение частоты от центра полосы,

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t) \quad (2)$$

– спектральная функция; $C(t)$ – корреляционная функция вектора \mathbf{M} – дипольного момента соответствующего колебательного перехода; ω_v – частота колебательного перехода [8, 11]. Множитель при спектральной функции в (1) носит универсальный характер, поэтому при анализе контура полос целесообразно основное внимание сосредоточить на свойствах спектральной функции (2). Формула (1) получена в предположении о пренебрежимо малом влиянии колебательно-вращательных взаимодействий на контур рассматриваемой полосы. В первом приближении влияние слабых колебательно-вращательных взаимодействий можно учитывать в виде поправок к частотам линий.

Для простоты изложения рассмотрим систему, состоящую из спектроскопически активной молекулы A и частиц окружения, играющих роль термостата. Гамильтониан такой системы можно представить в виде $H = H_A + H_B + H_I = H_0 + H_1$, где H_A – вращательный гамильтониан молекулы A ; H_B – гамильтониан термостата; H_1 – член, описывающий возмущение вращательного движения молекулы окружением. При анализе корреляционной и спектральной функций удобно использовать формализм пространства линий [6, 9–10]. Каждому оператору P пространства состояний в пространстве линий соответствует вектор $|P\rangle\rangle$. Скалярное произведение таких векторов есть термодинамическое среднее от произведения соответствующих операторов:

$$\langle\langle P|Q\rangle\rangle = \text{Sp}(\rho P^+Q); \quad \rho = e^{-\beta H}/\text{Sp}(e^{-\beta H}).$$

В рамках этого формализма корреляционная функция приобретает вид

$$C(t) = \langle\langle \mathbf{M} | \exp(-iLl) | \mathbf{M} \rangle\rangle,$$

где $L = L_0 + L_1$ – лиувиллиан системы: $L_i|P\rangle\rangle = \hbar^{-1}[H_i, P]\rangle\rangle$. Вектор пространства линий $|\mathbf{M}\rangle\rangle$ можно представить в виде разложения [6] по ортонормированным векторам $|\mathbf{m}\rangle\rangle$ – собственным векторам лиувиллиана L_A : $L_A|\mathbf{m}\rangle\rangle = \omega_m|\mathbf{m}\rangle\rangle$;

$$|\mathbf{M}\rangle\rangle = |\mathbf{M}| \sum_m C_m |\mathbf{m}\rangle\rangle; \quad \sum_m |C_m|^2 = 1.$$

Величину дипольного момента в дальнейшем будем нормировать соотношением $|\mathbf{M}|^2 = 1$.

Использование кинетического подхода для построения корреляций функции позволяет получить для спектральной функции (2) следующее выражение [12–15]:

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \pi^{-1} \text{Re} \langle\langle \mathbf{M} | [i(\omega - L_A) + \Gamma(\omega)]^{-1} | \mathbf{M} \rangle\rangle = \\ &= \pi^{-1} \text{Re} \sum_{mm'} C_m^* C_{m'} \langle\langle \mathbf{m} | [i(\omega - L_A) + \Gamma(\omega)]^{-1} | \mathbf{m}' \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Gamma(\omega)$ – обобщенный (зависящий от частоты) релаксационный оператор, называемый иногда оператором памяти [16]. Из структуры выражения (3) видно, что свойства спектральной функции, зависящие от возмущения, определяются оператором $\Gamma(\omega)$. Рассмотрим два наиболее распространенных приближения для этого оператора.

Первое приближение (модель изолированных линий) состоит в пренебрежении всеми недиагональными матричными элементами релаксационного оператора [17]. В рамках такой модели для (3) получаем

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \sum_m |C_m|^2 \frac{\Gamma'_{mm}(\omega)}{[\omega - \omega_m + \Gamma''_{mm}(\omega)]^2 + [\Gamma'_{mm}(\omega)]^2}, \quad (4)$$

т.е. спектральная функция представляет собой простую сумму линий с центрами вблизи частот соответствующих радиационных переходов;

$$\Gamma'_{mm'}(\omega) = \text{Re} \langle\langle \mathbf{m} | \Gamma(\omega) | \mathbf{m}' \rangle\rangle; \quad \Gamma''_{mm'} = \text{Im} \langle\langle \mathbf{m} | \Gamma(\omega) | \mathbf{m}' \rangle\rangle.$$

Второе приближение состоит в пренебрежении спектральной зависимостью оператора $\Gamma(\omega)$ [13–15, 18, 19]. Характерный масштаб частот, в котором матричные элементы этого оператора испытывают существенные изменения, определяется величиной τ_k^{-1} , где τ_k – время корреляции вращательных возмущений молекулы (длительность столкновений). Поэтому внутри интервала частот, длина которого $\Delta\omega$ удовлетворяет условию

$$\Delta\omega \ll \tau_k^{-1}, \quad (5)$$

изменениями $\Gamma_{mm}(\omega)$ действительно можно пренебречь. Чаще всего это приближение используют при не слишком высоких давлениях газа для описания центральных участков линий. В этом случае при смещениях частоты от центра линии, удовлетворяющих условию $|\omega - \omega_m| \lesssim |\Gamma_{mm}(\omega)| \ll \tau_k^{-1}$, в формуле (4) можно совершить замену $\Gamma_{mm}(\omega)$ на $\Gamma_{mm}(\omega_m)$. Отсюда следует, что центральные участки линий в (4) обладают лоренцевской формой с полуширинами $\Gamma'_{mm}(\omega_m)$ и сдвигами $-\Gamma''_{mm}(\omega_m)$. Расчет именно этих величин и составляет цель теории Андерсона и ее модификаций [4–7]. Если столкновения носят существенно неадиабатический характер:

$$\omega_R \ll \tau_k^{-1}, \quad (6)$$

где $\omega_R = \left(\sum_m |C_m|^2 \omega_m^2 \right)^{1/2}$ – среднеквадратическая частота вращательных переходов молекулы A для данной полосы (характерное расстояние между наиболее заселенными вращательными уровнями), спектральной зависимостью релаксационного оператора можно пренебречь в пределах всей центральной части полосы вплоть до ее крыльев, положив (марковское приближение)

$$\Gamma(\omega) = \Gamma(0) \equiv \Gamma. \quad (7)$$

При одновременном использовании модели изолированных линий и соотношения (7) спектральная функция приобретает вид суммы лоренцевских составляющих не только в области центров линий, но и в области их крыльев:

$$\Phi(\omega) = \Phi_{\text{Лор}}(\omega) = \pi^{-1} \sum_m |C_m|^2 \frac{\Gamma'_{mm}}{(\Delta\omega_m + \Gamma''_{mm})^2 + (\Gamma'_{mm})^2}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что наблюдаемые отклонения формы полос от суммы лоренцевских кривых служат указанием на некорректность использования одного (или обоих) указанных приближений. Рассмотрим, какие именно отклонения от лоренцевского контура следует ожидать при отказе от модели изолированных линий и марковского приближения. На первом этапе будем считать, что соотношение (6) выполняется, спектральной зависимостью оператора $\Gamma(\omega)$ в рассматриваемой области можно пренебречь и отклонения от контура (8) вызваны взаимодействием линий.

Спектральные проявления интерференции линий

Качественно эффект взаимодействия (интерференции) линий можно проиллюстрировать следующим примером. Пусть исследуемая частица представляет собой осциллятор, способный находиться в одном из двух состояний, отличающихся частотами колебаний (четырёхуровневая система [20]). Предположим, что среднее время между столкновениями, приводящими к изменению состояний, связано с частотами колебаний соотношением $\tau_f^{-1} \ll \omega_2 - \omega_1 \ll \omega_1$. Зависимость $M(t)$ для этого случая и соответствующая спектральная функция представлены на рис. 1, *a*. В спектре наблюдаются две хорошо разрешенные линии, центральные части которых описываются лоренцевской зависимостью с полушириной τ_f^{-1} , растущей по мере увеличения частоты столкновений [20]. В области крыльев линий лоренцевская зависимость нарушается: в промежутке между линиями контур носит суперлоренцевский характер, в области далеких крыльев – сублоренцевский.

При уменьшении τ_f в области значений

$$\tau_f^{-1} \gg \omega_2 - \omega_1 \quad (9)$$

зависимость $M(t)$ становится близка к периодической со средней частотой $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2$, а спектральная функция описывает одну линию на частоте ω_0 с шириной, уменьшающейся по мере увеличения частоты столкновений [20]. Зависимость $M(t)$ и форма спектра для этого случая представлены на рис. 1, *б*. Явление сужения спектра (коллапс) при сильном перекрытии линий является одним из проявлений интерференции линий, оно неоднократно наблюдалось в различных экспериментах [21–23]. Перераспределение интенсивности при перекрытии крыльев линий представляет собой начальную стадию этого эффекта.

Для наличия стадии коллапса, как показано в [24], релаксационный оператор должен обладать собственным вектором с нулевым собственным значением. При чисто вращательных столкновительных возмущениях таким вектором является вектор пространства линий $|\mathbf{M}\rangle\rangle$ [10, 15], т. е. при любом $|\mathbf{P}\rangle\rangle$ справедливо [15]

$$\langle\langle \mathbf{P} | \Gamma(\omega) | \mathbf{M} \rangle\rangle = \langle\langle \mathbf{M} | \Gamma(\omega) | \mathbf{P} \rangle\rangle = 0. \quad (10)$$

Эти соотношения можно представить в виде двойного правила сумм для матричных элементов релаксационного оператора:

$$\sum_m \Gamma_{m'm}(\omega) C_m = \sum_{m'} \Gamma_{m'm}(\omega) C_{m'}^* = 0.$$

Правило сумм (11) определяет основные качественные особенности проявления эффекта интерференции, которые на основании рассмотренного примера можно сформулировать в виде двух пунктов:

1. Эффект интерференции линий проявляется в области их сильного перекрывания, в том числе при перекрывании их крыльев.
2. Интерференция линий приводит к перераспределению интенсивности в полосе, причем интенсивность центральных участков полосы (область относительно интенсивных линий) увеличивается за счет периферийных участков.

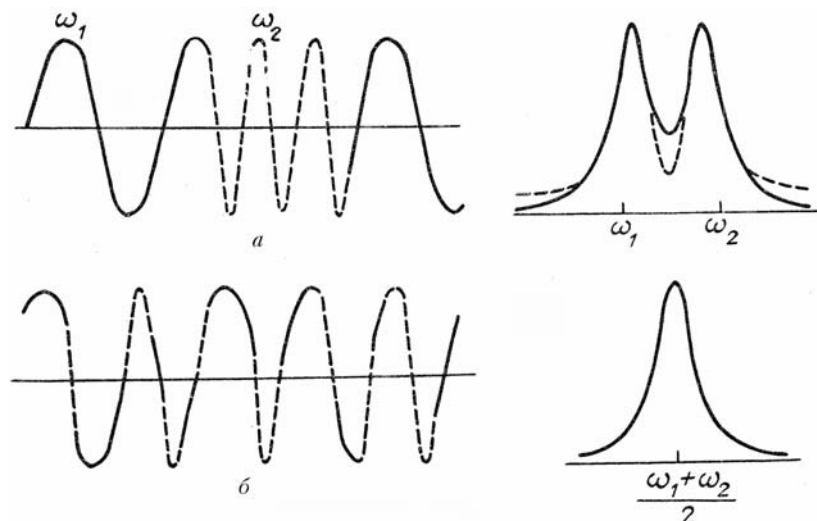


Рис. 1. Временная эволюция дипольного момента и форма спектральной функции для модельной задачи. Контур, представленный штриховой кривой, есть сумма лоренцевских составляющих, продолженных от центров линий

Для описания эффекта интерференции линий используются различные модели релаксационного оператора [10, 25–29]. Наиболее простой и удобной для качественного анализа этого эффекта является модель сильных столкновений. Согласно этой модели вероятность перехода молекулы в какое-либо вращательное состояние в результате столкновения не зависит от начального состояния и описывается тепловым распределением. Матричные элементы релаксационного оператора в рамках этой модели имеют вид [10]

$$\Gamma_{m'm} = \tau_f^{-1} (\delta_{m'm} - C_{m'} C_m^*), \quad (12)$$

т.е. содержат только один параметр — частоту столкновений который можно определить, зная величину среднего коэффициента уширения линий полосы и давление газа [30]. Использование (12) позволяет получить аналитическое выражение для спектральной функции полосы, не содержащее неизвестных, подгоночных величин

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \frac{S(\omega)}{1 - \tau_f^{-1} S(\omega)},$$

где

$$S(\omega) = \sum_m \frac{|C_m|^2}{i\Delta\omega_m + \tau_f^{-1}}.$$

Обзор экспериментальных исследований интерференции линий в ИК-спектрах газов начнем со случая сильного перекрывания линий. Наиболее полно аналогичные эффекты изучены применительно к полосам изотропного комбинационного рассеяния [22–23], в которых сильное перекрывание линий достигается при сравнительно небольших давлениях газа. Для ИК-полос простых молекул перекрывание линий наступает обычно при давлениях в несколько десятков атмосфер. На рис. 2 представлен наблюдаемый контур полосы $2\nu_1 + \nu_3$ CO_2 в смеси CO_2 с Ar при давлении газа $P = 94$ атм и

температуре 273°K [30]. На том же рисунке представлен контур, являющийся суперпозицией линий лоренцевской формы с полуширинами $P \gamma_m$, где γ_m — экспериментально определенный при небольших давлениях газа коэффициент уширения линии m . Наблюдаемые отклонения контура полосы от суммы лоренцианов полностью соответствуют закономерностям проявления интерференционных эффектов. Расчет по модели сильных столкновений с параметром $\tau_f^2 = P \sum_m |C_m|^2 \gamma_m$, проведенный в [30], хорошо описывает наблюдаемые значения (рис. 2).

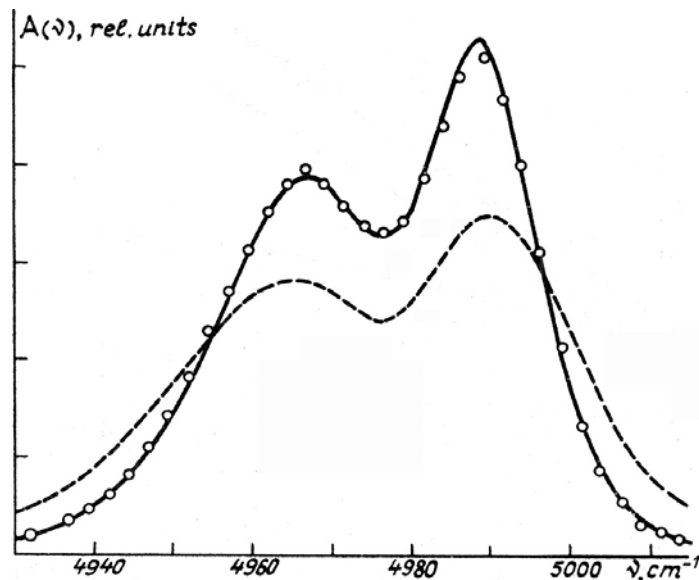


Рис. 2. Форма полосы $2\nu_1 + \nu_3$ CO_2 в смеси CO_2 с Ar . Кружки — эксперимент [30]. Кривые — расчет: штриховая — сумма лоренцевских вкладов; сплошная — по модели сильных столкновений

В ряде ИК-полос простых молекул присутствуют группы тесно расположенных линий, перекрывающихся уже при давлениях, близких к атмосферному. К числу таких участков принадлежат области кантов и области Q -ветвей полос. Участок канта полосы $3\nu_3$ CO_2 в смесях CO_2 с He исследован в [31–33]. Сравнение наблюдаемых значений поглощения с расчетом в предположении лоренцевской формы линий показало, что в области хорошо разрешенных линий $R(22)$ – $R(34)$ рассчитанный контур хорошо согласуется с измеренным. На узком участке близко расположенных перекрывающихся линий $R(36)$ – $R(42)$ наблюдается превышение измеренного поглощения над рассчитанным, возрастающее при увеличении давления газа, а непосредственно за самой высокочастотной линией $R(40)$ — резкий переход к сублоренцевскому контуру (рис. 3). Аналогичный эффект, хотя и меньший по величине, наблюдался в смесях CO_2 с N_2 при атмосферном и более высоких давлениях [31–32]; в работе [33] для этой системы при атмосферном давлении обнаружены отклонения только сублоренцевского типа. Модель сильных столкновений дает качественное описание указанных отклонений от лоренцевского контура, однако предсказывает существенно меньшую величину эффекта. Наблюдаемые отклонения в области канта удалось описать с использованием более гибкой модели [31–32], считая варьируемым параметром число ближайших соседей, с которыми взаимодействует каждая линия при сохранении правила сумм (11).

В Q -ветвях, как и в области кантов полос, линии расположены на небольшом расстоянии друг от друга и не эквидистантны. При низкой плотности газа они обладают лоренцевской формой. По мере повышения плотности начинают перекрываться наиболее близко расположенные линии, соответствующие переходам с малыми значениями углового момента. На этих участках контур перестает описываться суммой кривых Лоренца [34–35]. На начальном этапе число линий, для которых выполняется условие (9), невелико по сравнению с полным числом линий в полосе, и форма Q -ветви оказывается близка к форме полос в спектрах изотропного комбинационного рассеяния [36]. Именно этот факт обеспечил успех в описании формы ИК-спектра авторам [35], применившим развитые для изотропного комбинационного рассеяния модели расчета [37]. Аналогичный подход был использован в [25].

Когда условие (9) начинает выполняться для всех линий ветви Q , полоса в спектре изотропного комбинационного рассеяния, состоящая из одной Q -ветви, вступает в стадию коллапса [22–23]. В спектре ИК-поглощения перекрывание линий Q -ветви еще не означает перекрывание всех взаимодействующих линий полосы, необходимое для начала фазы сужения, поскольку линии ветвей P и R начинают перекрываться при гораздо больших давлениях. Вследствие этого ветви Q в ИК-полосах после полного перекрывания их линий продолжают уширяться, однако скорость этого уширения оказывается существенно меньшей, чем скорость уширения линий до перекрывания, а также линий ветвей P и R . Рис. 4,

построенный по данным работы [38], показывает зависимость ширины Q -ветви от давления для полосы $\nu_1+\nu_2$ (2076 см^{-1}) CO_2 в смесях CO_2 с различными возмущающими газами. Из рисунка видно, что ширина ветви Q увеличивается медленнее, чем средняя ширина линий P - и R -ветвей. В какой-то момент линии P - и R -ветвей могут оказаться шире всей ветви Q , один из таких спектров приведен на рис. 5.

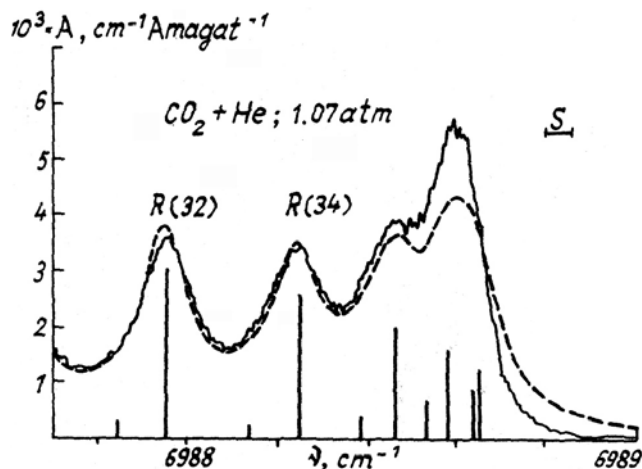


Рис. 3. Поглощение в области канта полосы $3\nu_3$ CO_2 при $T = 291 \text{ К}$. Сплошная кривая — эксперимент [31–32]; штриховая — сумма лоренцевских вкладов. Вертикальные отрезки — положения и относительные интенсивности линий; горизонтальный отрезок — спектральная ширина щели S при измерениях

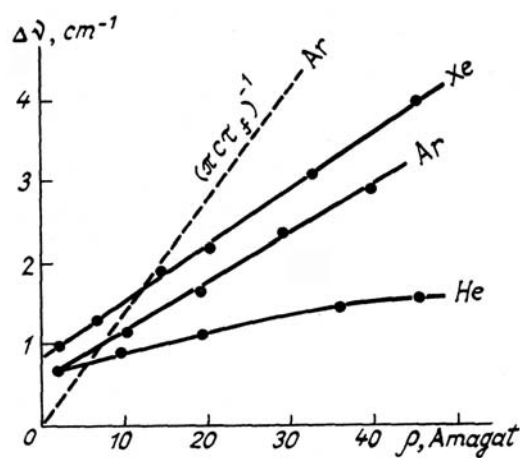


Рис. 4. Зависимость ширины $\Delta\nu$ ветви Q полосы $\nu_1+\nu_2$ CO_2 при $T = 292 \text{ К}$ от плотности ρ возмущающего газа. Точки — эксперимент [38]. Штриховая прямая — средняя ширина линий P - и R -ветвей для смеси CO_2 с Ar

Как и в случае канта полосы, модель сильных столкновений дает правильное качественное описание этого эффекта, существенно занижая его ожидаемую величину (рис. 5). Структура релаксационной матрицы, позволяющая дать интерпретацию экспериментальных данных, теоретически рассчитана в работе [29] для системы CO_2+He . Расчет показал, что взаимодействие между линиями из различных ветвей гораздо менее интенсивно, чем взаимодействие между линиями одной ветви. Чем слабее взаимодействуют линии ветви Q с линиями из P - и R -ветвей, т. е. чем меньше относительная величина соответствующих элементов релаксационной матрицы $\Gamma_{mm'}$, тем слабее уширяется Q -ветвь. В предельном (гипотетическом) случае отсутствия $Q-P$ и $Q-R$ взаимодействия (модель изолированной ветви) ветвь Q после перекрытия линии должна переходить в стадию сужения, аналогичную стадии сужения в полосах изотропного комбинационного рассеяния.

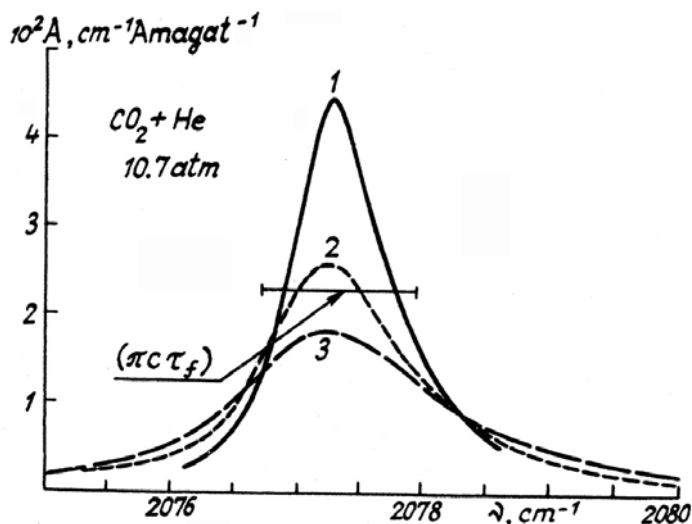


Рис. 5. Форма Q -ветви полосы $\nu_1+\nu_2$ CO_2 при $T = 292^\circ\text{К}$, $P = 10,7 \text{ атм}$. Экспериментальные данные из [38]. Расчет: сумма лоренцевских вкладов — 2; по модели сильных столкновений — 3. Эксперимент — 1

Вызванное интерференцией линий увеличение поглощения в области интенсивных линий за счет поглощения в периферийных частях полосы можно наблюдать уже при малых давлениях газа, когда ширина линий во много раз меньше, чем расстояния между ними. Этот эффект наблюдается в промежутках между линиями (в микроокнах прозрачности) [10, 26, 39, 40] и в области далеких крыльев линий, формирующих крыло полосы. Нелоренцевский характер поглощения на этих участках удобно

характеризовать поправочной функцией полосы

$$\chi(\omega) = \Phi(\omega) / \Phi_{\text{Лор}}(\omega).$$

Полученные в [10] данные для полосы основного тона CO в смесях CO с различными газами показали, что наблюдаемые в микроокнах прозрачности значения $\chi_{\text{экс}} = \Phi_{\text{экс}} / \Phi_{\text{Лор}}$ слабо зависят от природы возмущающих частиц (рис. 6), в том числе и от их массы, а значит, и от длительности столкновений. Это позволяет рассматривать форму контура в микроокнах прозрачности в марковском приближении.

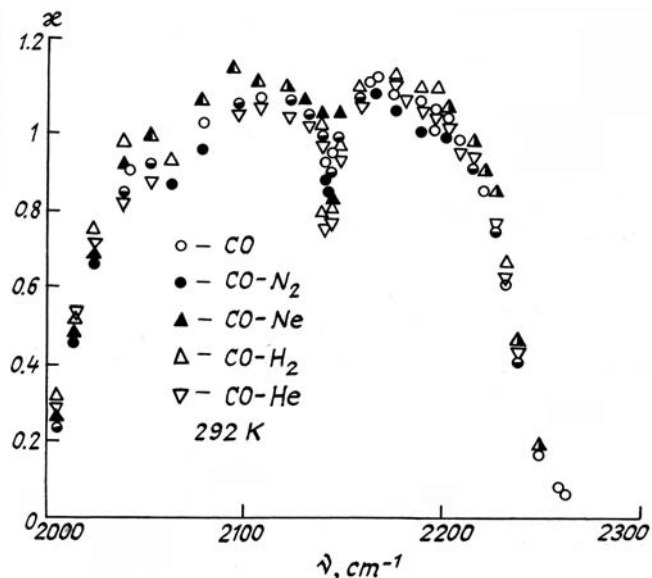


Рис. 6. Наблюдаемые отклонения контура от суммы лоренцевских вкладов в центрах микроокон прозрачности полосы 1-0 CO в чистом газе и различных газовых смесях [10]

На рис. 7 представлена поправочная функция полосы основного тона CO при $T = 78^\circ\text{K}$, рассчитанная по модели сильных столкновений при малых значениях частоты столкновений: $\tau_f^{-1} \ll |\omega_m - \omega_{m'}|$; $m \neq m'$. Вертикальными отрезками обозначены положения и относительные интенсивности линий. Примечательной особенностью рассчитанной функции χ является ее осциллирующий характер, причем период осцилляций оказывается близким (но не равным) расстоянию между линиями в полосе. Вблизи центров относительно интенсивных линий χ обращается в единицу, между интенсивными линиями справедливо $\chi > 1$, между слабыми линиями в периферийной части полосы $\chi < 1$, в промежуточной области существуют микроокна, совмещающие как суб-, так и суперлоренцевские участки контура. На рис. 6 теоретические значения χ сравниваются с полученными экспериментально [10] на участке от линии R(4) до R(10) основной полосы CO в смеси CO с H_2 , демонстрируя хорошее согласие расчета с экспериментом.

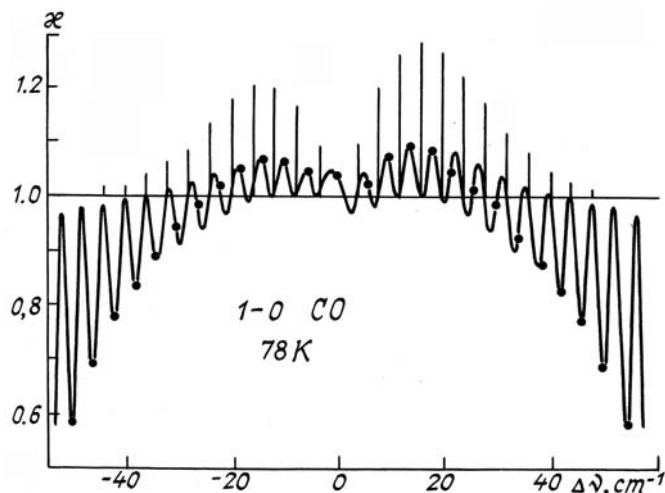


Рис. 7. Форма поправочной функции полосы, рассчитанная по модели сильных столкновений. Точки — значения в центрах микроокон прозрачности. $\Delta\nu$ — смещение от центра полосы

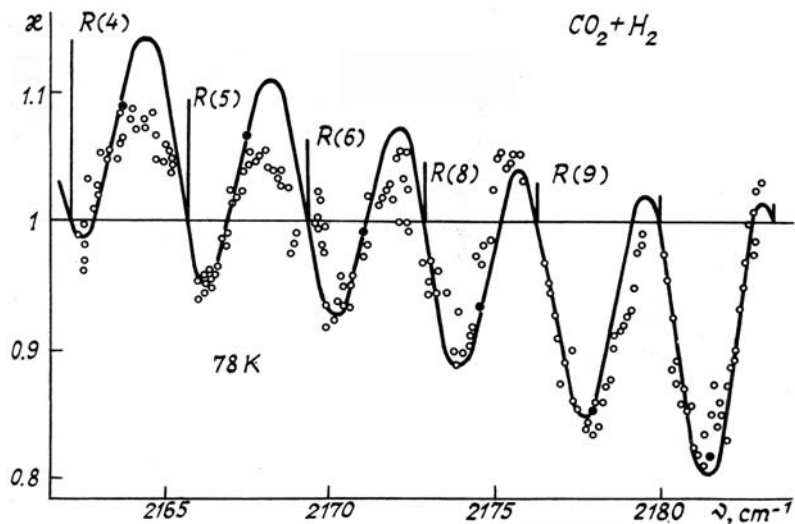


Рис. 8. Значения поправочной функции полосы 1—0 СО в промежутках между линиями. Светлые кружки — эксперимент [10], черные — значения в центрах микроокон из независимой серии измерений [10]. Кривая — расчет по модели сильных столкновений. Вертикальные отрезки отмечают положения и относительные интенсивности линий

При экспериментальном исследовании поглощения в микроокнах прозрачности, как правило, измерения производятся в центрах промежутков между линиями. На рис. 7 значения поправочной функции в центрах микроокон отмечены точками. Из рисунка видно, что граница перехода от суперк сублоренцевскому поглощению, определяемая по такого рода данным, расположена вблизи границы области относительно интенсивных линий, поэтому изменение ширины вращательной структуры полосы при изменении температуры газа должно приводить к соответствующему сдвигу границы суперсублоренцевского поглощения в центрах микроокон. Экспериментальные исследования [10] температурной зависимости χ подтверждают это предположение (рис. 9).

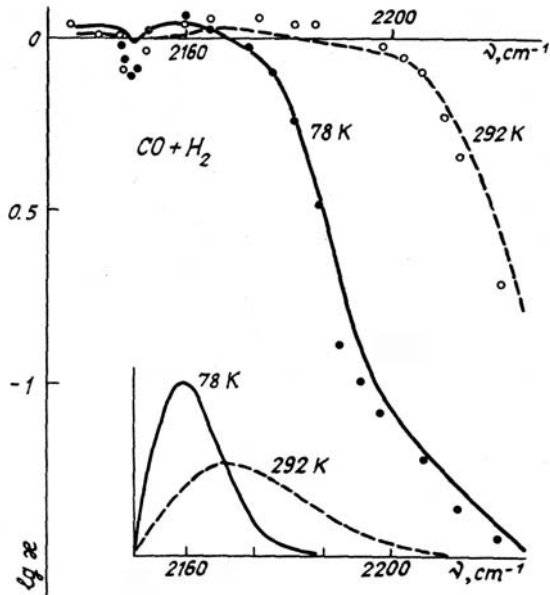


Рис. 9. Температурная зависимость значения поправочной функции полосы 1—0 СО в центрах микроокон прозрачности. Светлые и темные кружки — эксперимент [10]. Рассчитанные по модели сильных столкновений точки для наглядности соединены плавными кривыми. Внизу — схема относительных интенсивностей линий при температурах опыта

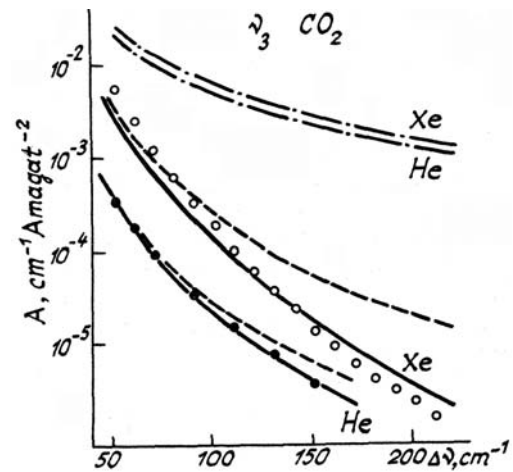


Рис. 10. Поглощение в крыле полосы ν_3 CO₂ в смесях CO₂ с He и Xe. Эксперимент: светлые кружки — Xe, $T = 291^\circ\text{K}$ [49]; темные — He, $T = 295^\circ\text{K}$ [47]. Расчет: сплошные кривые — точный, штриховые — марковское приближение, штрихпунктирные — сумма лоренцевских вкладов. $\Delta\nu$ — смещение от центра полосы

Указанные закономерности контура ИК-полос в микроокнах прозрачности наблюдались и при исследовании спектров CO₂ и N₂O [10, 26, 39, 40]. Для описания этих эффектов наряду с моделью сильных столкновений были использованы более реалистичные эмпирические модели [26, 39], а так-

же квантовомеханические расчеты релаксационной матрицы, основанные на теоретических значениях потенциала сталкивающихся частиц [27]. Значения κ в микроокнах прозрачности, рассчитанные различными методами, оказались близки по величине, что позволило авторам [26, 27] сделать вывод о слабой чувствительности κ на этих участках к конкретному виду релаксационной модели, лежащей в основе расчета матрицы $\Gamma_{mm'}$. Этот вывод находится в согласии с отмеченным выше весьма слабым влиянием типа возмущающих частиц на форму $\kappa(\omega)$ в микроокнах прозрачности (рис. 6). Эта зависимость постепенно возрастает при переходе к крылу полосы, в котором следует ожидать проявления эффекта конечной длительности столкновений.

Влияние конечной длительности столкновений на форму крыла полосы

В отличие от микроокон прозрачности в центральной части полосы поглощение в крыле полосы обладает ярко выраженной зависимостью от вида возмущающих частиц [41–49]. Для описания контура полосы на этом участке рассмотрим асимптотический вид функции (3) при больших смещениях частоты от центра полосы

$$|\omega| \gg \omega_R; \quad (13)$$

$$|\omega| \gg |\Gamma_{mm'}(\omega)|. \quad (14)$$

Представив оператор $[i(\omega - L_A) + \Gamma(\omega)]^{-1}$ в (3) в виде ряда по степеням величины $\omega^{-1}[iL_A - \Gamma(\omega)]$, получим

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \sum_{n=0}^{\infty} (i\omega)^{-1-n} \ll \mathbf{M} | [iL_A - \Gamma(\omega)]^n | \mathbf{M} \gg.$$

С учетом двойного правила сумм (10), (11) этот ряд с точностью до членов $\sim \omega^{-4}$ имеет вид

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \left[-i \sum_{n=0}^3 \frac{\mu_n}{\omega^{n+1}} + \frac{\ll \mathbf{M} | L_A \Gamma(\omega) L_A | \mathbf{M} \gg}{\omega^4} \right], \quad (15)$$

где $\mu_n = \langle \langle \mathbf{M} | L_A^n | \mathbf{M} \rangle \rangle = \sum_m |C_m|^2 \omega_m^2$. Поскольку величины μ_n являются действительными числами, из (15) следует

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \omega^{-4} \operatorname{Re} \ll \mathbf{M} | L_A \Gamma(\omega) L_A | \mathbf{M} \gg. \quad (16)$$

Если наряду с условиями (13), (14) для $|\omega|$ выполняется условие (5), то в формуле (16) можно перейти к марковскому приближению

$$\Phi(\omega) = \pi^{-1} \omega^{-4} \operatorname{Re} \ll \mathbf{M} | L_A \Gamma L_A | \mathbf{M} \gg. \quad (17)$$

Выражение (17) показывает, что в марковском приближении асимптотика спектральной функции имеет вид ω^{-4} . Немарковский характер столкновительных возмущений должен проявляться в отклонении контура от зависимости ω^{-4} в области частот $|\omega| \gtrsim \tau_c^{-1}$.

Исходя из явного вида оператора $\Gamma(\omega)$, в работе [15] была установлена связь $\Phi(\omega)$ с динамикой бинарных столкновений поглощающей линейной молекулы, аналогичный результат был получен в [49] другим методом. Особенно простой вид приобретает найденное в [15, 49] выражение в случае неадиабатических столкновений, удовлетворяющих условию (6):

$$\Phi(\omega) = \frac{2n_b}{I_A \omega^4} (1 + e^{-\hbar\beta\omega})^{-1} F(\omega), \quad (18)$$

где

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{N}(0) \mathbf{N}(t) \rangle_{cl}, \quad (19)$$

а $\langle \mathbf{N}(0) \mathbf{N}(t) \rangle_{cl}$ — классическая автокорреляционная функция момента сил \mathbf{N} , возникающего при столкновении молекулы с частицей окружения; I_A — момент инерции молекулы A , n_b — концентрация возмущающих частиц.

Исходя из данных теоретического расчета межмолекулярных потенциалов [50–53], в работах [15, 54–56] было проведено вычисление корреляционной функции момента сил и ее Фурье образа $F(\omega)$ для

столкновений CO_2 с He, Ar, Xe и столкновений CO с He и Ar. В процессе вычислений было установлено, что момент сил в этих системах связан преимущественно с короткодействующими силами отталкивания, что обуславливает относительно малую величину времени корреляции момента сил (длительности столкновений) и достаточно хорошее выполнение условия неадиабатичности (6). Для всех указанных систем рассчитанную функцию $F(\omega)$ с погрешностью не более 1% удалось аппроксимировать выражением

$$F(\omega) = \langle N^2 \rangle_{cl} [2b\omega_k K_1(b)]^{-1} \exp \left[-\sqrt{\left(\frac{\omega}{\omega_k}\right)^2 + b^2} \right], \quad (20)$$

где K_1 — функция Бесселя; $\omega_k \approx \tau_k^{-1}$, а значения b близки к единице. Из (18)–(20) следует, что в области проявления немарковости возмущений (эффекта конечной длительности столкновений) при смещениях $|\omega| \gg \tau_k^{-1}$ марковская частотная зависимость крыла полосы ω^{-4} переходит в зависимость вида $\omega^{-4} \exp(-|\omega| \tau_k)$.

На рис. 10 представлены результаты расчета поглощения в коротковолновом крыле полосы ν_3 CO_2 для газовых смесей CO_2 с He и Xe в сопоставлении с экспериментальными данными [48, 49]. Расчет проводился по формулам (1), (18), (20), параметры $\langle N^2 \rangle_{cl}$ и ω_k в формуле (20) найдены с использованием потенциальных функций из [50, 51]. Результаты аналогичного расчета для смеси CO_2 с Ar, использующего потенциал [50] и экспериментальные данные, представлены на рис. 11. Сравнение рассчитанных значений поглощения с наблюдаемыми показывает, что эти величины хорошо согласуются друг с другом. На тех же рисунках изображена форма крыла полосы, рассчитанная как сумма лоренцевских вкладов, соответствующих экспериментальным значениям коэффициентов уширения.

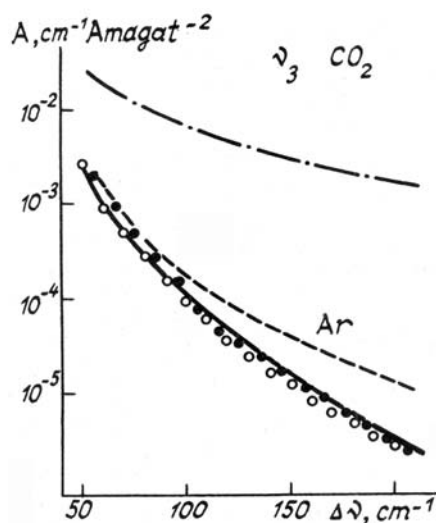


Рис. 11. Поглощение в крыле полосы ν_3 CO_2 в смеси CO_2 с Ar. Эксперимент: светлые кружки — $T = 290^\circ\text{K}$ [48], темные — комнатная температура [26]. Расчет — кривые, объяснение кривых см. рис. 10

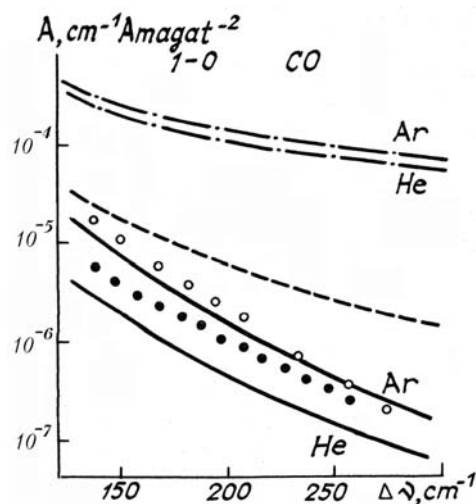


Рис. 12. Поглощение в крыле полосы 1–0 CO в смесях CO с He и Ar при $T = 292^\circ\text{K}$. Эксперимент: светлые кружки — Ar; темные — He. Расчет — кривые, объяснение кривых см. рис. 10. Расчет для смеси с Ar включает марковское приближение и приведен для потенциала № 2

Сублоренцевский характер наблюдаемого поглощения в крыле полосы обусловлен как конечной длительностью столкновений (спектральной зависимостью функции $F(\omega)$), так и эффектом интерпретации линий. Чтобы наглядно продемонстрировать относительную роль этих механизмов, на рис. 10 и 11 приведен результат расчета коэффициента поглощения в марковском приближении, т. е. при замене функции $F(\omega)$ на ее значение при $\omega = 0$. Из рисунков видно, что обусловленный интерференцией линий множитель ω^{-4} в (18) даже без учета спектральной зависимости $F(\omega)$ приводит к отклонению контура от лоренцевского в десятки и сотни раз. Эффект конечной длительности проявляется в дополнительном отклонении, относительная величина которого растет с ростом ω и увеличивается при увеличении массы возмущающих частиц.

На рис. 12 приведены результаты расчета поглощения в крыле полосы основного тона CO в газовых смесях CO с He и Ar [56] и экспериментальные данные [47]. Экспериментальные данные для смеси CO с Ar получены нами по методике, описанной в [46]. В работе [52] приведены два варианта потенциала взаимодействия CO с Ar, хорошо описывающие температурную зависимость второго вириального коэффициента для данной газовой смеси. Корреляционная часть потенциала, рассчитанная *ab initio*, «сшивалась» в [52] с вандерваальсовской далекодействующей зависимостью в точке равен-

ства их логарифмических производных. При этом абсолютное значение энергии в точке сшивки приравнивалось к корреляционной (потенциал № 1) либо дальнедействующей (потенциал № 2) энергии. Как видно из рис. 12 использование потенциала № 2 приводит к хорошему согласию рассчитанного поглощения с опытом, потенциал № 1 занижает величину поглощения примерно в два раза. Полученный результат свидетельствует о высокой чувствительности поглощения в крыле полосы к виду потенциала. Для системы CO+He расчет с потенциалом [53] позволяет правильно описать наблюдаемый спектральный ход крыла полосы, занижая абсолютную величину поглощения в 1,5–2 раза.

Из рис. 10–12 видно, что в ближнем крыле полосы основной причиной сублоренцевского характера поглощения для рассмотренных молекулярных систем является интерпретация линий. Это объясняет успешное описание формы центральных участков полосы (вплоть до ближних крыльев) в марковском приближении. Поглощение в далеком крыле полосы невозможно описать без одновременного учета интерференции линий и конечной длительности столкновений.

Заключение

Рассмотрим перспективы развития теории контура в спектрах ИК-поглощения молекулярных газов. К настоящему времени наиболее развитым разделом, наряду с теорией уширения и сдвига линий, можно считать теорию далеких крыльев полос. Именно в этих двух случаях удалось довести разработку математического аппарата теории до такого уровня, когда для количественного расчета коэффициента поглощения достаточно информации о спектроскопических постоянных молекулы и потенциале ее взаимодействия с частицами окружения. Трудности траекторных расчетов, возникающие при вычислении корреляционной функции момента сил (или аналогичной по своим свойствам функции в случае адиабатических столкновений [15]) могут быть легко преодолены, например, с привлечением методов статистического моделирования [57].

Менее развитой остается теория контура центральной части полосы в целом, включая участки перекрывающихся линий и поглощение в микроокнах прозрачности. Первые работы по расчету *ab initio* релаксационной матрицы [27, 29] и поглощения в микроокнах [27] показали, что для существующих методов расчета эта задача находится на пределе возможностей современной вычислительной техники. Именно в этой области, как нам кажется, следует ожидать появления качественно новых результатов.

Следует сказать о цикле работ [26, 31, 32, 39], в которых предлагаются различные эмпирические модели релаксационной матрицы. Как правило, входящие в эти модели эмпирические параметры не могут быть определены независимым образом или использованы за пределом того круга экспериментов, который был привлечен для нахождения их значений. Эти работы, несомненно, очень ценны в методическом плане, т.к. позволяют на моделях изучить связь между особенностями релаксационных процессов, структурой релаксационной матрицы и формой контура. В плане атмосферных приложений такой подход может оказаться целесообразным для приближенного описания трансформации контура Q-ветвей при перекрывании их линий. Для приближенного описания континуального поглощения в практических расчетах такой подход обладает избыточной степенью сложности [40]. Как справедливо отмечено в [58], для практических целей вполне достаточно сводки простых формул контура с таблицами значений их параметров. При известных из эксперимента качественных особенностях формы полос описание наблюдаемого континуального поглощения в конкретной системе разумным контуром с двумя-тремя подгоночными параметрами практически обречено на успех. Удачным примером такого рода контура может служить широко известный контур Бенедикта [59].

Интерференция линий и эффект конечной длительности столкновений не являются единственно возможными причинами отклонения контура полос от лоренцевской зависимости. К такого рода отклонениям может приводить поглощение димеров и комплексов более сложного вида в молекулярных системах, способных к комплексообразованию [60]. Если заранее известно, что изучаемые молекулы при условиях опыта такой способностью обладают, анализировать форму контура без оценок возможного вклада димерного механизма представляется нам некорректным. Именно по этой причине в настоящей работе, в задачу которой подобные оценки не входили, не были рассмотрены данные о континуальном поглощении в спектрах паров воды и галоидоводородов. Димерный механизм поглощения может проявляться и в некоторых из рассмотренных нами систем при низких температурах. Выполненные в работе [10] оценки концентрации димеров и их вклада в поглощение показали, что при низких температурах сильное суперлоренцевское поглощение между линиями центральной части полосы 1–0 CO в чистом газе и в смеси с N₂ вызвано именно димерным механизмом. В связи с этим результат проведенного в [61] анализа указанных спектров, не учитывающий вклада димеров, нельзя признать обоснованным.

1. McClatchey R. A. et al. Atmospheric absorption line parameters compilation // Environ. Res. Papers. 1973. № 434. AFCRL–73–0096.
2. Rothman L. S., Goldman A., Gills J. R. et al. // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 8. P. 1323–1328.
3. Chedin A., Husson N., Scott N. A. The GEISA data bank 1984 version. Laboratoire de Meteorol. Dynamique du CNRS. 1986.
4. Anderson P. W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647.
5. Tsao C. J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41–91.
6. Ben-Reuvt n A. // Phys. Rev. 1966. V. 141. P. 34–40.

7. Rober D., Bonamy J. // *J. Phys. (Paris)*. 1979. V. 40. P. 923.
8. Gordon R. G. // *Adv. Magn. Reson.* 1968. V. 3. P. 1–42.
9. Fano U. // *Rev. Mod. Phys.* 1957. V. 29. P. 74–93.
10. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. // *JQSRT*. 1984. V. 31. P. 521–543.
11. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: ГИФМЛ, 1962 892 с.
12. Fano U. // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. P. 259–268.
13. Royer A. // *Phys. Rev. A*. 1972. V. 6. P. 1741–1760.
14. Ben-Reuven A. // *Adv. Chem. Phys.* 1975. V. 33. P. 235–293.
15. Филиппов Н. Н. // Молекулярная спектроскопия. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.
16. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат, 1980. 288 с.
17. Коузов А. П. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. С. 1013–1016.
18. Baranger M. // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. P. 481–504.
19. Colb A. C., Griem H. // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. P. 514–521.
20. Алексеев В. А., Собельман И. И. // *ЖЭТФ*. 1968. Т. 55. С. 1874–1880.
21. Коломийцова Т. Д., Меликова С. М., Щепкин Д. Н. // Молекулярная спектроскопия. Вып. 7. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. С. 86–100.
22. Голубев Н. С., Орлова Н. Д., Платонова Л. А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1982. Т. 35. С. 65–68.
23. Голубев Н. С., Орлова Н. Д., Хамитов Р. // *Оптика и спектроскопия*. Т. 62. С. 1005–1010.
24. Алексеев В. А., Малюгин А. В. // *ЖЭТФ*. 1981. Т. 80. С. 897–915.
25. Armstrong R. L. // *Appl. Opt.* 1982. V. 21. P. 2141–2145.
26. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. // *JQSRT*. 1986. V. 36. P. 521–538.
27. Boissoles J., Boulet C., Robert D., Green S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 3436–3446. *Ibid.* 1989. V. 90. P. 5392–5398.
28. Boulet C., Boissoles J., Robert D. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. P. 625–634.
29. Green S. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 3603–3614.
30. Вакулин А. А., Орлова Н. Д., Тарабухин В. М. // *Оптика и спектроскопия*. 1986. Т. 60. С. 44–48.
31. Григорьев И. М., Тарабухин В. М., Тонков М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1985. Т. 58. С. 244–245.
32. Тарабухин В. М., Тонков М. В. // Труды VII Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. 3. Томск. 1986. С. 232–236.
33. Букова Е. С., Осипов В. М., Цуканов В. В. // *Оптика атмосферы*. 1989. Т. 2. № 3. С. 267–270.
34. Тарабухин В. М., Тонков М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1987. Т. 62. С. 333–335.
35. Straw L. L., Gentry V. M. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 1149–1156.
36. Lavorel B., Millot G., Saint-Loup R., Wenger C., Berger H. // *J. Phys.* 1986. V. 47. P. 417–425.
37. Rahn L. A., Palmer R. E., Koszykowski M. L. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 133. P. 513–516.
38. Докучаев А. Б., Павлов А. Ю., Строганова Е. Н., Тонков М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1986. Т. 60. С. 947–952.
39. Hartman J. M., Rosenman L., Taine J. // *JQSRT*. 1988. V. 40. P. 93–99.
40. Menoux V., Le Doucen R., Boulet C. // *Appl. Opt.* 1987. V. 26. P. 554–562.
41. Winter V. H., Silverman S., Benedict W. S. // *JQSRT*. 1964. V. 4. P. 527–537.
42. Burch D. E., Gryvnak D. A., Patty R. R., Bartky C. E. // *JOSA*. 1960. V. 59. P. 267–280.
43. Буланин М. О., Бульчев В. П., Гранский П. В., Коузов А. П., Тонков М. В. // Проблемы физики атмосферы. Вып. 13. Л.: ЛГУ, 1976. С. 14–24.
44. Кузнецов Э. С., Осипов В. М., Подкладенко М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1975. Т. 38. С. 36–38.
45. Москаленко Н. П., Зотов О. В. // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1977. Т. 13. С. 488–498.
46. Баранов Ю. И., Буланин М. О., Тонков М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1981. Т. 50. С. 613–615.
47. Баранов Ю. И., Тонков М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1984. Т. 57. С. 242–247.
48. Саттаров Х., Тонков М. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1983. Т. 54. С. 944–946.
49. Bulanin M.O., Tonkov M.V., Filippov N.N. // *Can. J. Phys.* 1984. V. 62. P. 1306–1314.
50. Parker G. A., Snow R. L., Pack R. T. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 1668–1678.
51. Billing G. D. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 117. P. 145–150.
52. Parker G. A., Pack R. T. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. P. 3268–3278.
53. Thomas L. D., Kraemer W. P., Diercksen G. H. F. // *Chem. Phys.* 1980. V. 51. P. 131–139.
54. Тонков М. В., Филиппов Н. Н. // Труды VII Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. 2. Томск, 1986. С. 133–137.
55. Тонков М. В., Филиппов Н. Н. // Труды IX Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1989. С. 64–66.
56. Филиппов Н. Н. // Труды IX Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1989. С. 67.
57. Гальцев А. П., Цуканов В. В. // *Оптика и спектроскопия*. 1979. Т. 46. С. 467–473.
58. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 147 с.
59. Benedict W. S., Herman R., Moore G. E., Silverman S. // *Astrophys. J.* 1962. V. 135. P. 277–297.
60. Вигасин А. А. // *Оптика атмосферы*. 1989. Т. 2. № 10. С. 1069–1088.

61. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Оптика атмосферы. 1987. Т. 1. № 4. С. 36–44.
62. Boissoles J., Menoux V., Le Doucen R., Boulet C., Robert R. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 2163–2171.

Научно-исследовательский институт физики
Ленинградского государственного университета

Поступила в редакцию
25 апреля 1990 г.

M. V. Tonkov, N. N. Filippov. The Effects of Line Interference and Finite Collision Duration on the Molecular Absorption Spectra.

The effects of line interference and finite molecular collision duration on the IR gas spectra are considered. An overview of the experimental studies of these effects and theoretical descriptions are presented. It is shown that the line interference causes redistribution of intensity in the regions of line overlapping and it also produces a very sharp decrease in absorption in the peripheral parts of the band. The effect of the finite duration of collision becomes important in the far wings of bands.