

Контур спектральной линии и поглощение в окнах прозрачности атмосферы

О.Б. Родимова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 12.03.2015 г.

Изложены основные моменты теории крыльев линий, существенные для понимания физических особенностей процесса поглощения на частотах, удаленных от центров спектральных линий, и характеризующие ее как самостоятельный раздел спектроскопии. Сравнительно несложное аналитическое выражение для контура линии на больших смещенных частотах, содержащее параметры, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам межмолекулярного взаимодействия, дает возможность воспроизвести спектральную и температурную зависимости поглощения в крыльях полос разных газов. Показано, что общий подход к построению контура линии, лежащий в основе асимптотической теории крыльев линий, содержит возможности описания величин, интерпретируемых до сих пор лишь с точки зрения димерной гипотезы.

Ключевые слова: теория крыльев линий, нерезонансное поглощение, потенциал межмолекулярного взаимодействия, континуальное поглощение; *line wing theory, nonresonance absorption, intermolecular interaction potential, continuum absorption.*

Введение

Задача о распространении излучения через атмосферу неминуемо приводит к изучению окон прозрачности, где поглощение атмосферы минимально, что имеет первостепенное значение для устройств, работающих через атмосферу. Вопрос о природе континуального поглощения, которое имеется в окнах прозрачности, стал предметом исследования с первых шагов существования лаборатории ИКИ СФТИ, предшественницы ИОА, и именно с ним в 60-е гг. были связаны первые научные статьи С.Д. Творогова. Решающей стала работа [1], в которой были изложены основные факторы, влияющие на поглощение в крыльях полос ИК-спектров газов, и проведены расчеты для интервала 8–12 мкм в спектре водяного пара и для крыла полосы 4,3 мкм углекислого газа. Работа [1] явилась основой для представления о поглощении света вне полос поглощения как обусловленном поглощением в крыльях линий, на смещенных частотах вдали от центров линий. В дальнейшем эти представления оформились в строгую теорию, известную как теория крыльев линий [2–4]. Исследования поведения контура спектральной линии на больших смещенных частотах привели к появлению отдельной области спектроскопии, предметом которой является нерезонансное поглощение излучения.

Основное приближение в теории контура, которое позволяет получать обзорные результаты, — резонансное приближение. Имеющиеся теоретические

подходы давали в качестве предельных случаев лоренцевский контур для центра линии и статистический контур для ее крыла, так что задача считалась решенной, если она сводилась к какому-либо из этих случаев. Однако в большом числе экспериментальных исследований молекулярных колебательно-вращательных спектров в условиях, когда контур линии обязан своим происхождением столкновениям молекул, начиная с [5, 6], было показано, что форма линии в далеком крыле не является ни лоренцевской, ни статистической. Представление о том, что проблема крыла является отдельной проблемой спектроскопии, вызвало к жизни много специальных статей, посвященных построению контура линии на произвольных смещенных частотах, т.е. от центра до далекого крыла. Есть много теоретических подходов к решению этой проблемы, главными из которых являются метод кинетического уравнения и метод резольвенты. Многочисленные их модификации существуют применительно к случаям малых или больших смещенных частот. Анализ принимаемых в разных подходах приближений и следствий, к которым они приводят, стал возможен в рамках теории крыльев линий, развитой в работах С.Д. Творогова.

Таким образом, с одной стороны, теория крыльев линий представляет собой отдельный раздел теоретической спектроскопии. С другой стороны, она дает возможность рассчитывать поглощение света в окнах прозрачности спектров различных газов. Раздел 1 настоящей статьи представляет собой изложение основных моментов теории, существенных для понимания физических особенностей процесса поглощения при больших смещенных частотах и характеризующих ее как самостоятельный раздел

* Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

спектроскопии. Исходя из этих представлений, в разделе 2 рассмотрены закономерности континуально-поглощения водяным паром и их взаимосвязь с интерпретацией континуума на основе димерной гипотезы.

1. Теория крыльев линий

1.1. Кинетическое уравнение для произвольных смещенных частот

При решении задачи о поглощении света при больших смещенных частотах основной целью было продвинуться в рассмотрении проблемы контура настолько возможно дальше, сохраняя общность теоретического подхода. Стандартная квантовая задача взаимодействия с излучением системы частиц в элементарном объеме решается в первом порядке теории возмущений с оператором взаимодействия поля и вещества в качестве оператора возмущения. Стандартным является и длинноволновое приближение. Далее задача взаимодействия молекул в элементарном объеме сводится к задаче взаимодействия двух молекул, характеристики которой входят в выражение для коэффициента поглощения. Остановимся на задаче взаимодействия двух молекул. Здесь следует упомянуть об основополагающих работах, без ссылок на которые не обходятся статьи по теории контура. Теория Андерсона–Тсао–Карната [7, 8] является основой расчетов полуширин и сдвигов линий. Коэффициент поглощения в ней имеет вид

$$\begin{aligned} \kappa & \square \operatorname{Re} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Tr} \rho [D(t), D] = \\ & = \operatorname{Re} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} F(t) = \operatorname{Re} F(\omega), \end{aligned} \quad (1)$$

где D – оператор дипольного момента; $F(t)$ – функция корреляции дипольного момента; ω – частота; ρ – матрица плотности системы двух молекул. В расчетах ρ относится к системе двух невзаимодействующих молекул, функция корреляции соответствует ударному приближению и применима, таким образом, к центральной части линии.

В теории Фано [9] также подробно рассматривается элементарный акт, но вместо кинетического уравнения, объединяющего описание элементарного акта и статистического усреднения, в ней применяется метод резольвенты. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + U. \quad (2)$$

Здесь H_1 – гамильтониан поглощающей свет молекулы, H_2 – квантовая часть окружения (суммы молекул, взаимодействие с которыми приводит к контуру линии); U – кулоновская энергия межмолекулярного взаимодействия. Для функции корреляции получается выражение

$$F(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Im} \operatorname{Tr}_1 \left\{ D \frac{1}{\omega - \hat{L}_1} \left[1 + \hat{M} \frac{1}{\omega - \hat{L}_1} \right] \rho^{(1)} D \right\}, \quad (3)$$

где супероператор $\hat{M} = \langle M(\omega) \rangle = \operatorname{Tr}_2 [M(\omega) \rho^{(2)}]$; \hat{L}_1 – супероператор, соответствующий гамильтониану H_1 . Матрица плотности берется в виде

$$\rho = \rho^{(1)} \rho^{(2)}, \quad (4)$$

т.е. не включает взаимодействия между молекулами. Используя аппарат теории рассеяния, Фано нашел уравнение для \hat{M} и следующее выражение, ему удовлетворяющее:

$$\begin{aligned} \hat{M}(\omega) & = T(\omega + H_1) - T^*(\omega - H_1) + \\ & + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty + i\eta}^{\infty + i\eta} dz \left(\frac{1}{z - H_1} - \frac{1}{z - \omega - H_1^*} \right) T(z) T^*(z - \omega) \times \\ & \times \left(\frac{1}{z - H_1} - \frac{1}{z - \omega - H_1^*} \right), \quad (5) \\ T(z) & = U + U \frac{1}{z - H} U. \end{aligned}$$

Подход Фано применялся во многих статьях – метод резольвенты стал типичным инструментом исследования формы линии. В опубликованных работах, как правило, из-за вычислительных трудностей в выражении (5) для \hat{M} рассматривались только внеинтегральные члены.

Использование внеинтегральных членов не дало возможности описания контура линии при больших смещенных частотах. Возникло предположение, что роль потенциала межмолекулярного взаимодействия (ММВ), существенная в этом случае, может недооцениваться из-за отсутствия в матрице плотности взаимодействия между молекулами. Однако преобразования, проделанные Фано, возможны лишь в приближении типа (4), т.е. когда матрица плотности представлена как произведение частей, зависящих от переменных одной подсистемы каждая. Включение ММВ нарушает эту факторизацию. Выход был найден на пути использования метода полуклассического представления [10, 11].

Метод полуклассического представления квантовой теории [10] применяется, когда можно выделить в задаче часть переменных, которые могут рассматриваться как классические. В варианте теории крыльев линий, о котором идет речь, классическим считается движение центров масс молекул. Полная квантовая задача строгим образом заменяется на три взаимосвязанных задачи: квантовую задачу двух взаимодействующих молекул, центр масс которых движется по классической траектории; классическую задачу движения центра масс с классическим потенциалом взаимодействия и задачу для оператора, корректирующего такое разделение. Если классичность соответствующей подсистемы хорошо обусловлена, корректирующий оператор близок к единице. Матрица плотности системы при этом естественным образом разделяется на квантовую и классическую части.

Гамильтониан (2) можно записать при этом в несколько иной форме:

$$H_0 = H_1(x_1) + H_2(x_2) + T(p) + U(x_1, x_2, q), \quad (6)$$

где x – квантовые переменные, отвечающие квантовым подсистемам; q, p – квантовые переменные, для которых предполагается переход к классическому описанию; $U(x, q)$ – энергия взаимодействия подсистем. Классическими переменными предполагаются координаты и импульсы центра масс системы, и $T(p)$ есть кинетическая энергия центра масс.

Оператор эволюции в полной квантовой задаче (6) представляется в виде произведения операторов согласно физическому разделению подсистем

$$S = BCG. \quad (7)$$

Оператор B описывает динамику классической подсистемы с неопределенным пока потенциалом $V(\hat{q})$:

$$i\hbar \partial B / \partial t = (T(\hat{p}) + V(\hat{q}))B. \quad (8)$$

Потенциал $V(q)$ логично назвать классическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

Уравнение для оператора C есть уравнение Шредингера для внутримолекулярных (квантовых) степеней свободы при условии, что центры масс молекул перемещаются по классическим траекториям:

$$i\hbar \partial C / \partial t = (H_1(x_1) + H_2(x_2) + U(x, q(t)))C \quad (9)$$

($U(x, q(t))$ – квантовый потенциал ММВ).

Оператор G корректирует разделение переменных в задачах для B и C . Далее будем считать, что оператор G близок к единице.

Можно показать, что классический потенциал ММВ может быть выражен через квантовый потенциал ММВ:

$$V(q) = \frac{1}{Z} \text{Tr}_x e^{-\frac{H_1(x_1) + H_2(x_2) + U(x, q)}{k\Theta}} U(x, q), \quad (10)$$

где k – постоянная Больцмана; Θ – температура.

Следствием разделения операторов (7) является требуемая факторизация матрицы плотности, содержащая теперь классическую и квантовую части:

$$\rho = \rho^{(1)} \rho^{(2)} \rho_3 = \rho_{quant} F_{cl}(q, p), \quad (11)$$

$$\rho_{quant} = \rho^{(1)} \rho^{(2)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{H_1(x_1)}{k\Theta}} \frac{1}{Z_2} e^{-\frac{H_2(x_2)}{k\Theta}},$$

$$F_{cl}(q, p) = \frac{1}{Z_3} e^{-\frac{T(p) + V(q)}{k\Theta}}. \quad (12)$$

Отметим, что классический потенциал, описывающий движение центра масс, есть определенным образом усредненный квантовый потенциал ММВ (см. (10)) и поэтому зависит от температуры. Кроме того, тот же самый классический потенциал появляется при применении метода полуклассического представления в расчете термодинамических харак-

теристик газа, в частности при расчете вторых виртуальных коэффициентов в уравнении состояния.

Исходя из (1) можно написать (\hat{L} – оператор Лиувилля, соответствующий гамильтониану (6)):

$$F(t) = \text{Tr}_1 D \left(\text{Tr}_{23} e^{\frac{t}{\hbar} \hat{L}} \rho D \right), \quad (13)$$

откуда видно, что для получения коэффициента поглощения достаточно знать величину

$$Q(t) = \text{Tr}_{23} e^{\frac{t}{\hbar} \hat{L}} \rho D, \quad (14)$$

т.е. об остальных молекулах, кроме молекулы 1, достаточно знать интегральные характеристики.

Введение полуклассического представления и применение метода Цванцига [12] позволяют написать кинетическое уравнение для величины Q . Оно может быть приведено к виду [11]:

$$i\omega Q(\omega) + D\rho_1 + \frac{1}{i\hbar} [H_1, Q] = \hat{\Gamma} Q \quad (15)$$

с супероператором релаксации

$$\hat{\Gamma} Q = \hbar^{-2} \times$$

$$\times \left\{ \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Tr}_{22} \left[U, C(t, t_0) [U, \rho^{(2)} Q] C^{-1}(t, t_0) \right] \right\}_{av}. \quad (16)$$

Ряд последующих преобразований и переход к матричным элементам позволяют записать кинетическое уравнение как

$$i(\omega - \omega_{nm'}) Q_{nm'} + D_{nm} (\rho^{(1)})_n = (\hat{X} Q)_{nm'} + (\omega - \omega_{nm'})^2 (\hat{Y} Q)_{nm'}, \quad (17)$$

где

$$\hat{X} Q = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \left(\text{Tr}_2 C \left[\frac{\partial U}{\partial t}, \rho^{(2)} Q \right] C^{-1} \right)_{av}, \quad (18)$$

$$\hat{Y} Q = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \left(\text{Tr}_2 C \rho^{(2)} Q C^{-1} \right)_{av}. \quad (19)$$

В (17) $\omega_{nm'} = (W_n^{(1)} - W_{n'}^{(1)})/\hbar$, $W_n^{(1)}$ – собственные значения H_1 ; $\rho_n^{(1)} \equiv \langle n | \rho^{(1)} | n \rangle$, $\rho^{(1)}$ – гиббсовская матрица плотности активной молекулы.

Общие соотношения (17) учитывают межмолекулярные взаимодействия при статистическом усреднении и принимают во внимание зависимость статистического процесса от параметров столкновений, т.е. отклонения от ударного приближения.

Итак, было получено кинетическое уравнение для контура линии, справедливое от резонанса до далекого крыла. Его главное преимущество заключается в том, что члены, приводящие к асимптотическим случаям малых и больших смещенных частот, оказываются разделенными в самом уравнении, в основном благодаря множителю $(\omega - \omega_{nm'})^2$. Другими словами, не нужно сначала искать решение уравнения и потом получать асимптотические случаи в этом

решении. Практическая значимость (17) состоит в том, что соответствующие асимптотические приемы могут быть использованы для изучения (18) и (19) до получения самого решения. Одновременное исследование (18) и (19) предоставляет возможность изучать и промежуточные $\Delta\omega$, т.е. описывать весь контур линии.

Выражение для контура линии, получающееся в методе резольвенты [9], как уже упоминалось, содержит члены, включающие контурное интегрирование и внеинтегральные члены (см. (5)). Именно внеинтегральные члены обычно используются в задачах с применением резонансного приближения, хотя соответствие между внеинтегральными членами и асимптотическим случаем малых смещенных частот не было строго установлено. Вопрос соответствия между структурами релаксационных членов в кинетическом уравнении и соответствующих членов в выражении для резольвенты подробно освещен в [4].

Сравнение резольвенты и кинетических уравнений обсуждалось в общих чертах Фано [9]. Точное математическое решение этой проблемы [4] показало, что оператор релаксации в кинетическом уравнении для контура линии совпадает с решением уравнения для резольвенты $\langle \hat{M} \rangle_{st}$:

$$\langle \hat{M} \rangle_{st} = i\hat{\Gamma}(\omega). \quad (20)$$

Это позволило сделать вывод, что внеинтегральные члены в формуле Фано (5) связаны с волновой зоной, а интегральные члены относятся к ближней зоне. Отсюда следует существенное в приложениях разделение асимптотических случаев в супероператоре релаксации, а именно случаев малых и больших смещенных частот, что означает физическую интерпретацию одного из главных результатов метода резольвенты, т.е. формулы Фано (5). Такое разделение соответствует аналогичному результату для кинетического уравнения [11]. Таким образом, оба подхода в теории контура оказываются разработанными методически до одного и того же уровня. Подчеркнем, что получение этого результата оказалось возможным только когда матрица плотности была соответствующим образом факторизована. Отличие от результата Фано состоит в явном включении в задачу координат центров масс. Это позволяет сохранить ММВ в матрице плотности благодаря применению полуклассического представления.

Метод резольвенты, в котором динамическая проблема устранена, максимально отвечает прагматическому содержанию квантовой теории, а именно: он непосредственно связывает начало и конец процесса. Резольвента имеет неоспоримые преимущества при анализе центральной части спектральной линии. Однако попытки использовать резольвенту для проведения численных расчетов, исследующих периферию линии, наталкиваются на значительные трудности.

Метод кинетического уравнения идеально подходит для рассмотрения асимптотического случая больших смещенных частот. Он позволяет получить выражение для контура в крыле линии [2, 3], которое включает математические величины, имеющие

ясный физический смысл (так, например, стационарная точка в методе стационарной фазы определяется законом сохранения энергии при поглощении света).

1.2. Приближение больших смещенных частот

Итак, в методе кинетического уравнения были записаны соотношения, описывающие контур линии для произвольных смещенных частот. При этом не было использовано каких-либо приближений, дополнительных к стандартным. Более того, вид уравнений оказался удобен для отдельного рассмотрения асимптотических случаев больших и малых смещенных частот. Рассмотрим сейчас случай больших смещенных частот, т.е. асимптотический случай, отвечающий крыльям линий.

Смысл асимптотики «большие смещенные частоты» определяется условием

$$\Delta\omega_{mn'} \equiv |\omega - \omega_{mn'}| \gg \gamma, \quad (21)$$

иными словами, смещенная частота $|\omega - \omega_{mn'}|$ значительно превосходит полуширину линии γ (т.е. частота ω достаточно далека от центров линий $\omega_{mn'} > 0$).

Система уравнений (17) для искомого матричных элементов Q_{mn} содержит слагаемое, пропорциональное квадрату отстройки частоты от резонанса. Вблизи резонанса оно практически равно нулю. В области крыльев линий именно это слагаемое определяет решение. Следующим приближением является переход к асимптотическому случаю больших смещенных частот, при котором слагаемым с \hat{X} можно пренебречь.

При выполнении неравенства (21) оказывается возможным найти асимптотическое решение уравнения (17) (см. математические детали в [3]):

$$\text{Re} Q_{mn'} = (\omega - \omega_{mn'}) \sum_{n_1, n_2} (\text{Re} Y_{nn', n_1 n_2}) \frac{D_{n_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{\omega - \omega_{n_1 n_2}}, \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} \text{Re} Y_{nn', n_1 n_2} &= \\ &= \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \sum_{\alpha\alpha'} \langle \langle n\alpha | C | n_1 \alpha' \rangle \rho_{\alpha'}^{(2)} \langle n_2 \alpha' | C^{-1} | n' \alpha \rangle \rangle_{st} \end{aligned} \quad (23)$$

($|\alpha\rangle$) – собственные функции H_2 с соответствующими собственными значениями $W_\alpha^{(2)}$.

После проведения необходимых преобразований коэффициент поглощения принимает вид

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) &= \sum_{n, n'} |D_{nn'}|^2 \rho_{n'}^{(1)} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t^*} \times \\ &\times \left(\left| \int_0^t dt e^{i\omega t} \sum_{n_1 n_2 \alpha} \langle n\alpha | C | n_1 \alpha' \rangle \langle n_2 \alpha' | C^{-1} | n' \alpha \rangle \times \right. \right. \\ &\left. \left. \times \frac{D_{n_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{D_{nn'} \rho_{n'}^{(1)}} \frac{\omega - \omega_{mn'}}{\omega - \omega_{n_1 n_2}} \right|^2 \right)_{st}. \end{aligned} \quad (24)$$

Асимптотическая оценка интеграла по времени в (24) приводит к выражению (функции $\chi_{n\alpha}$ – собственные функции гамильтониана в (9))

$$\kappa(\omega) = \sum_{m'} |D_{m'1}|^2 \rho_{n'}^{(1)} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} \times \left. \begin{aligned} & \times \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{n_1 n_2 \alpha} \left[\frac{2\pi}{\left| \frac{d\omega_{m_1 n_2 \alpha'}}{dt} \right|_{t_{m_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}}} \left\langle n\alpha \left| \chi_{m_1 \alpha'} \left(t_{m_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)} \right) \right\rangle \times \right. \\ & \left. \times \left\langle \chi_{n_2 \alpha'} \left(t_{m_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)} \right) \left| n'\alpha \right\rangle \right]^2 \right]_{st} \left| \frac{D_{m_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{D_{m'1} \rho_{n'}^{(1)}} \frac{\omega - \omega_{m'1}}{\omega - \omega_{m_1 n_2}} \right|^2, \quad (25) \end{aligned}$$

где \sum_{σ} – сумма по стационарным точкам. Уравнение для стационарной точки имеет вид

$$\omega - \omega_{m_1 n_2} = \omega_{m_1 n_2 \alpha'}(t), \quad (26)$$

и его корень обозначен через $t_{m_1 n_2 \alpha'}$. Через $(\dots)'_{st}$ обозначена операция $(\dots)_{st}$ без $\int dt_0$.

Если теперь ввести операторы Меллера, используемые в квантовой теории рассеяния для представления волновых функций

$$\chi_{n\alpha} = \tilde{\Omega}_+ |n\alpha\rangle$$

и удовлетворяющие уравнению

$$\tilde{\Omega}_+ = 1 + \frac{1}{z - H_1 - H_2 + V(\mathbf{r}_{\min})} U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+,$$

то выражение для коэффициента поглощения на больших смещенных частотах примет вид

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) = & \sum_{j'v'} |D_{j'v'}|^2 \rho_{j'}^{(1)} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} 2\pi \left\{ \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j'v'\alpha}}{dt} \right|_{t_{j'v'\alpha}^{(\sigma)}}} + \right. \\ & + \sum_{v_1} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv_2 j'v'\alpha}}{dt} \right|_{t_{jv_1 j'v'\alpha}^{(\sigma)}}} \left| \frac{D_{jv_1 j'v'}}{D_{j'v'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle jv\alpha | U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+ | jv_1 \alpha \rangle}{V(\mathbf{r}_{\min})} + \\ & + \sum_{v_2} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv j'v_2 \alpha}}{dt} \right|_{t_{jv j'v_2 \alpha}^{(\sigma)}}} \left| \frac{D_{jv j'v_2}}{D_{j'v'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle j'v_2 \alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(\mathbf{r}_{\min}) | j'v \alpha \rangle}{V(\mathbf{r}_{\min})} + \\ & \left. + \sum_{v_1 v_2} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv_1 j'v_2 \alpha}}{dt} \right|_{t_{jv_1 j'v_2 \alpha}^{(\sigma)}}} \left| \frac{D_{jv_1 j'v_2}}{D_{j'v'\alpha}} \right|^2 \times \right. \end{aligned}$$

$$\left. \times \frac{\langle jv\alpha | U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+ | jv_1 \alpha \rangle \langle j'v_2 \alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(\mathbf{r}_{\min}) | j'v \alpha \rangle}{V^2(\mathbf{r}_{\min})} \right\}_{st}. \quad (27)$$

Основным приближением, использованным при выводе выражения (27), является наличие больших смещенных частот (21). На этом же условии основана и асимптотическая оценка интеграла по времени в (24). По-видимому, (27) есть максимум того, что может быть достигнуто, исходя из общих принципов, при описании коэффициента поглощения на больших смещенных частотах. Дальнейшие упрощения выражения для коэффициента поглощения предполагают более конкретные приближения, которые касаются в основном потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

1.3. Параметризация потенциалов ММВ в теории крыльев линий

Выражение (27) для коэффициента поглощения может быть в принципе использовано в расчетах *ab initio*. Однако введение аппроксимационных выражений для потенциалов межмолекулярного взаимодействия упрощает расчеты и облегчает физическую интерпретацию результатов (см. [2–4, 13, 14]). Используем в (26) аппроксимацию $\omega_{jv j'v \alpha} = C_{jv j'v \alpha} / r^a$ с постоянными $C_{jv j'v \alpha}$ и a . Теперь

$$r_{jv j'v \alpha} = \left(\frac{C_{jv j'v \alpha}}{\omega - \omega_{j'v}} \right)^{1/a} \quad (28)$$

и

$$\left. \frac{\partial \omega_{jv j'v \alpha}}{\partial r} \right|_{r_{jv j'v \alpha}} = -a(\omega - \omega_{j'v}) \frac{1}{r_{jv j'v \alpha}}. \quad (29)$$

В интегралах по r из (27) выносим за знак $\int dr$ деленные на V матричные элементы, появится функция

$$F(r') = \frac{1}{r'} \int_0^{r'} \frac{e^{-k\Theta} r dr}{\sqrt{r'^2 - r^2}}. \quad (30)$$

Во всех функциях (30) положим постоянные $C > 0$ одинаковыми:

$$r_{j'v} = \frac{C^{1/a}}{|\omega - \omega_{j'v}|^{1/a}}, \quad (31)$$

в результате чего появится общий множитель $1/|\omega - \omega_{j'v}|^{1+3/a}$.

Оставшуюся сумму (со средним аргументом r) заменим постоянной \tilde{D} :

$$\tilde{D} = 32 \frac{\pi^2}{a} \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{m_1 + m_2} \sum_{v'v'} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \sum_{v'v'} |D_{jv j'v'}|^2 \left(|C_{jv j'v \alpha}|^{3/a} + \right.$$

1.4. Асимптотический и квазистатический варианты теории крыльев линий

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{v_1} |C_{jv_1j'v_1\alpha}|^{3/a} \left| \frac{D_{jv_1j'v_1}}{D_{jv_1j'v_1}} \right|^2 \frac{\langle jv_1\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle}{V} + \\
 & + \sum_{v_2} |C_{jv_2j'v_2\alpha}|^{3/a} \left| \frac{D_{jv_2j'v_2}}{D_{jv_2j'v_2}} \right|^2 \frac{\langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v_2\alpha \rangle}{V} + \\
 & + \sum_{v_1v_2} |C_{jv_1j'v_2\alpha}|^{3/a} \left| \frac{D_{jv_1j'v_2}}{D_{jv_1j'v_2}} \right|^2 \times \\
 & \times \frac{\langle jv_1\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle \langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v_2\alpha \rangle}{V^2}. \quad (32)
 \end{aligned}$$

После введения постоянных a , C , \tilde{D} выражение для коэффициента поглощения при больших смещенных частотах примет вид, многократно цитируемый в приложениях теории крыльев линий:

$$\kappa(\omega) \approx \tilde{D} \sum_{jj'} Z_{jj'} \frac{F(r_{jj'})}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a}}, \quad (33)$$

где $Z_{jj'}$ — интенсивность линии.

Поясним физический смысл введенных констант C и a . Собственные значения задачи (2) можно представить в виде

$$E_{na}(t) = E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \tilde{E}_{na}(t). \quad (34)$$

В обсуждаемых задачах речь идет о колебательно-вращательном спектре и индексы n_1 , n_2 относятся к различным колебательно-вращательным состояниям поглощающей свет молекулы. Из (26) ясно, что

$$\omega_{n_1n_2\alpha} = \frac{1}{i\hbar} (\tilde{E}_{n_1\alpha} - \tilde{E}_{n_2\alpha}), \quad (35)$$

иными словами, аппроксимация одночленом (28) на определенном интервале межмолекулярных расстояний относится к разности квантовых энергий взаимодействия для уровней, связанных переходом, причем этому интервалу расстояний соответствует определенный интервал частот в контуре. В целом разность квантовых энергий взаимодействия аппроксимируется на разных интервалах межмолекулярного расстояния набором одночленов типа (28).

В функции $F(R)$ (30) присутствует классический потенциал ММВ V , описывающий движение центра масс взаимодействующих молекул. Согласно классическому описанию столкновений это движение эквивалентно одномерному движению с эффективным потенциалом [15]. Из его определения (10) становится очевидной его зависимость от температуры.

Введенная параметризация позволила интерпретировать многочисленные результаты измерений в крыльях полос основных атмосферных газов (см. примеры в разделе 2 настоящей статьи).

Помимо предложенного в России варианта теории крыльев линий С.Д. Творогова получил широкую известность развиваемый за рубежом вариант Ma & Tipping. Согласно основным приближениям, принятым в этих вариантах, логично называть эти варианты как «асимптотический» [1–4] и «квазистатический» (см., например, [16–22]). Подробное их сравнение приведено в [13].

Оба варианта начинают со стандартных приближений. Задача о поглощении света системой из двух взаимодействующих молекул для произвольных смещенных частот решается методом кинетического уравнения в асимптотическом варианте теории и методом резольвенты в квазистатическом варианте. Математически эти методы эквивалентны.

Квазистатическое приближение, используемое в квазистатическом варианте, означает, что координаты центров масс объявляются параметрами. Из-за этого в супероператоре, отвечающем полному квантовому гамильтониану, отсутствуют оператор кинетической энергии центров масс и изотропное слагаемое в операторе ММВ. Происходит и факторизация матрицы плотности, в качестве потенциала ММВ в ней берется изотропная часть потенциала ММВ [21]. Далее рассматривается квантовая задача взаимодействия двух молекул с анизотропной частью потенциала ММВ в качестве их взаимодействия. Энергия такой системы полагается приближенно равной сумме энергий изолированных молекул и собственного значения оператора их взаимодействия, т.е. анизотропной части потенциала ММВ. Такое приближение фактически означает, что игнорируется коммутатор между гамильтонианом свободной молекулы и кулоновской энергией ММВ. Эти приближения обосновываются с помощью оценок, связанных с большими смещенными частотами, т.е. справедливых для крыльев линий.

Условие «большие смещенные частоты» используется и в асимптотическом варианте, что позволяет оставить в кинетическом уравнении только члены, отвечающие крыльям линий.

Как видно из очень краткого обзора двух версий теоретического описания крыльев линий, между ними существует ряд общих черт, благодаря которым воспроизводятся основные закономерности поглощения при больших смещенных частотах. Отметим определяющую роль статистического усреднения с классическим (изотропным в квазистатической версии) потенциалом ММВ, взаимосвязь между квантовым потенциалом и смещенной частотой, следующую из закона сохранения энергии при поглощении света, необходимость аппроксимации классического и квантового (изотропного и анизотропного в квазистатической версии) потенциалов ММВ.

Обратим внимание также на одно существенное различие между двумя вариантами. В асимптотическом варианте благодаря полуклассическому приближению есть возможность рассмотрения классического движения центров масс, хотя и приближенного.

В результате в коэффициенте поглощения возникает функция $F(R)$ (30) с классическим потенциалом ММВ. Описание движения центров масс отсутствует в квазистатическом варианте из-за «динамически замороженной» ситуации. Использование асимптотического варианта кажется более последовательным теоретически.

В разделе 2 настоящей статьи будут упомянуты примеры применения асимптотической теории крыльев линий к расчету поглощения в крыльях полос атмосферных газов. Расчетная схема включает две группы параметров потенциала ММВ, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам, которые находятся из условия совпадения расчетных значений коэффициента поглощения с экспериментальными. По мере накопления расчетных данных стало ясно, что применяемая схема расчета неоднозначна. В связи с этим возникло подозрение, что в выражении для коэффициента поглощения должен присутствовать дополнительный фактор, существенный для крыльев линий.

1.5. Нарушение локального термодинамического равновесия в крыльях полос

В проблеме контура спектральных линий обычно считается, что все события, ведущие к уширению линии, происходят в одном элементарном объеме ΔV . Традиционным является длинноволновое приближение для всех степеней свободы молекул, а именно считается, что размеры ΔV существенно меньше длины световой волны λ . Поэтому в операторе взаимодействия молекул и поля поле полагается пространственно однородным. Для внутримолекулярных степеней свободы длинноволновое приближение бесспорно. Однако длинноволновое приближение для центров масс молекул необязательно. Так как движение центров масс начинает играть существенную роль именно в крыльях линий, казалось естественным исследовать возможность отказа от длинноволнового приближения для центров масс молекул. Вывод выражения для коэффициента поглощения при отказе от длинноволнового приближения для центров масс молекул был проведен в [23]. При отказе от длинноволнового приближения для центров масс традиционное выражение для коэффициента поглощения (1) переходит в выражение

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} p G S(t) \rho S^{-1}(t) p G^{-1} A, \quad (36)$$

содержащее дополнительные операторы

$$G = e^{i\frac{\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})}, \quad A = \int_{(\Delta V)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (37)$$

(\mathbf{r} – координата центра масс; \mathbf{k}_0 – волновой вектор поля). Переход от (36) к традиционному варианту (1) обеспечиваются приближения

$$G = 1, \quad A = 1, \quad (\omega/c) |(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})| \ll 1, \quad (38)$$

которые эквивалентны утверждению, что молекула находится внутри элементарного объема и его размеры много меньше длины световой волны.

Поглощение на большой смещенной частоте означает поглощение молекулой нерезонансного кванта. Поглотив во время столкновения нерезонансный квант, молекула окажется в возбужденном состоянии $|nm\rangle$, которое не совпадает с каким-либо собственным состоянием ее гамильтониана. Нужен ряд последовательных столкновений (дрейф), который приведет молекулу в некоторое собственное состояние $|m\rangle$, что и завершит начатый поглощением света квантовый переход $n \rightarrow m$. Во время дрейфа молекула не может снова поглотить квант той же частоты, т.е. на время дрейфа она как бы выбывает из числа активных молекул в единице объема. За время дрейфа, которое больше, чем среднее время между столкновениями, молекула может переместиться из одного элементарного объема в другой, что и означает появление длинных траекторий.

Полное математическое решение этой проблемы расчета коэффициента поглощения при нарушении длинноволнового приближения для центров масс молекул еще предстоит найти. Мы использовали для расчета коэффициента поглощения с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул упрощенную модель эволюции молекулы при поглощении излучения с большой смещенной частотой, которая сводит эту эволюцию к процессу диффузии и оперирует временем между столкновениями определенного типа (временем дрейфа) [3, 24]. Применение модели приводит к появлению дополнительного множителя K_d в коэффициенте поглощения:

$$\kappa^{(d)} = K_d \kappa^{(0)}, \quad (39)$$

где

$$K_d = \exp\left(\Delta_d \tau \frac{\omega^2}{c^2}\right), \quad (40)$$

$$\tau = \left[2\pi v \int_0^{R/\alpha} R_b \exp\left(-\frac{V(R_b, \Theta)}{k\Theta}\right) dR_b \right]. \quad (41)$$

Здесь Δ_d – коэффициент диффузии; v – средняя относительная скорость; α – параметр; τ – время между столкновениями определенного типа (столкновения определенного типа – это столкновения, при которых происходит поглощение кванта одной и той же частоты). Надо отметить, что из-за приближенности модели коэффициент диффузии не должен, вообще говоря, совпадать с действительным коэффициентом диффузии. Эта величина может в какой-то мере включать в себя специфику процесса поглощения.

Применение принятой модели позволило избежать ряда недостатков, присущих предыдущей схеме расчета. Так, в случае H_2O температурная зависимость коэффициентов поглощения в окнах прозрачности 8–12 и 3–5 мкм описывается теперь с помощью одного и того же классического потенциала, управляющего движением центров масс. С ростом

температуры уменьшаются глубина потенциальной ямы и расстояние, на котором уравниваются притяжение и отталкивание. С помощью того же классического потенциала воспроизводится температурная зависимость второго вириального коэффициента. Тем самым в большой степени устраняется неоднозначность в выборе параметров классического и квантового потенциалов. Появляется возможность оценить время между столкновениями определенного типа, т.е. между столкновениями, приводящими к поглощению на одной и той же частоте. Оно оказывается значительно больше, чем среднее время между столкновениями при той же температуре. Отметим также уточнение формы правил сумм для коэффициентов поглощения, явившееся следствием отказа от длинноволнового приближения для центров масс молекул.

Таким образом, развитый С.Д. Твороговым подход к описанию контура линии привел к получению кинетического уравнения, справедливого для произвольных смещенных частот и позволяющего разделение асимптотических случаев в самом уравнении. Для асимптотического случая больших смещенных частот было записано общее выражение для коэффициента поглощения через операторы Меллера. Благодаря ряду обоснованных упрощений получено расчетное выражение для коэффициента поглощения на больших смещенных частотах, содержащее в качестве параметров величины, аппроксимирующие классический и квантовый потенциалы взаимодействия, отражающее основные закономерности поглощения в крыльях полос поглощения молекул в ИК-области спектра. Анализ расчетных результатов вызвал необходимость уточнения выражения для коэффициента поглощения в крыльях линий, которое привело к отказу от длинноволнового приближения для центров масс молекул.

Необходимо отметить непосредственную связь поглощения на больших смещенных частотах, т.е. вдали от центров линий, с так называемым континуальным поглощением, имеющим место между полосами поглощения. В следующем разделе эта взаимосвязь будет рассмотрена подробнее.

2. Континуальное поглощение и поглощение вдали от центров линий

Известно, что поглощение излучения существует в спектральных интервалах, свободных от линий поглощающего газа, в частности, в интервалах между полосами поглощения. Его отличительной чертой является неселективная зависимость от частоты, поэтому его называют континуальным. Наиболее активно в литературе обсуждается континуальное поглощение водяного пара в окнах прозрачности атмосферы. Однако оно характерно и для спектров других газов.

Природа континуального поглощения продолжает оставаться предметом дискуссий в течение длительного времени. В качестве его причин называют димерное поглощение, интерференцию линий, ин-

дуцированное поглощение, поглощение крыльями линий близлежащих полос. Каждый из названных факторов может вносить свой вклад, который можно оценить, исключив влияние остальных. Это достаточно сложная проблема, требующая специального рассмотрения для каждого конкретного газа и спектрального интервала. Только в последние годы и экспериментальная техника, и расчетные методы начинают достигать уровня, допускающего такое обсуждение.

Теория контура линии на больших смещенных частотах по своему смыслу должна играть значительную роль в описании континуального поглощения. Мы рассмотрим ее возможности на примере континуального поглощения двух важных атмосферных газов – углекислого газа и водяного пара.

2.1. Поглощение в крыльях полос углекислого газа

Наиболее изученным экспериментально в крыльях полос ИК-спектров CO_2 является интервал за кантом полосы 4,3 мкм. К этому интервалу относится одна из первых работ, продемонстрировавшая неприменимость лоренцевского контура к описанию поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 [5]. Частотная и температурная зависимости поглощения в этом диапазоне исследовались в [25, 26] (см. также ссылки в них). В последние годы основное внимание было обращено на создание баз данных спектральных характеристик линий CO_2 , рассчитанных на атмосферные применения (см., например, [27]), дополненных программами расчета коэффициентов поглощения с учетом интерференции линий. Несмотря на имеющиеся сейчас записи спектров CO_2 в широком спектральном диапазоне [28, 29], в литературе практически отсутствует сравнительный анализ полученных данных, относящихся к крыльям различных полос. Здесь, по существу, основными остаются работы Burch, в которых отмечены особенности, характеризующие поведение поглощения в крыльях нескольких полос (15 [30], 4,3, 2,7, 1,4 мкм [6]).

В описании крыльев полос CO_2 в ИК-диапазоне используются два подхода: объяснение поглощения с помощью интерференции спектральных линий и объяснение поглощения в крыльях полос как обусловленного крыльями сильных линий расположенных рядом полос. В последние годы наиболее часто применяемым является первый подход (см., например, [27]), который является успешным при описании поглощения в пределах полос. Однако в [29] отмечено, что в промежутках между полосами поглощения этот подход не обеспечивает необходимой точности и приходится прибегать к применению эмпирических выражений для контуров типа, полученных в [31]. Теория крыльев линий в ее квазистатистическом варианте была успешно использована для описания поглощения CO_2 за кантом полосы 4,3 мкм в [32, 33]. В теоретическом описании поглощения CO_2 следует отметить рассмотрение полосы 1200–1500 cm^{-1} индуцированного поглощения [34], которая имеет

на фоне сплошного поглощения спектральные особенности, присущие димерам (CO_2)₂. Для количественного описания поглощения в крыльях полос области 2400–8000 cm^{-1} этот подход не применялся.

Для теоретического описания поглощения CO_2 также использовалась асимптотическая теория крыльев линий [3], которая, по мере появления экспериментальных данных, начиная с [1, 35], применялась для описания данных в крыльях не только полосы 4,3 мкм, но и 15, 1,4 и 2,7 мкм (см. [36, 37] и ссылки в них), а также в крыльях полос 1,2 и 1,2195 мкм [38]. Как было ранее отмечено, параметры, аппроксимирующие потенциалы ММВ и связанные с формой контура на определенных смещенных частотах, находятся путем подгонки рассчитанных данных к экспериментальным данным по коэффициентам поглощения в крыльях линий. Анализ значений параметров (31), (32) для разных полос привел к ряду интересных выводов.

Значения параметров контура в крыльях линий позволяют судить о форме контура спектральных линий при смещенных частотах, от нескольких десятков до сотен полуширин. Контур спектральных линий в крыле оказывается различен для разных полос [6], но для полос, относящихся к одному и тому же начальному состоянию, параметры квантового потенциала оказываются близкими (см. также [37, 38]), и на соответствующих смещенных частотах контур в крыле линии описывается близкими параметрами. Поскольку параметры C_a , \bar{D}_a аппроксимируют разность энергий взаимодействия молекул в различных колебательных состояниях, они могут служить источником сведений о соответствующих потенциалах ММВ.

Другая группа параметров относится к классическому потенциалу, описывающему движение центров масс взаимодействующих молекул. Он был аппроксимирован выражением Леннарда-Джонса. Как говорилось выше, параметры этого потенциала зависят от температуры. Значения параметров $\epsilon(\Theta)$, $\sigma(\Theta)$ ложатся на достаточно гладкие кривые, что позволяет рассчитывать коэффициенты поглощения при произвольных температурах. Использование полученных значений параметров при расчете второго вириального коэффициента воспроизводит его температурную зависимость.

Итак, описание поглощения в крыльях полос CO_2 с позиций асимптотической теории крыльев линий является достаточно полным и адекватно отражающим поведение коэффициентов поглощения с частотой и с температурой. Это позволяет сделать вывод, что поглощение в крыльях полос CO_2 в основном обусловлено поглощением далекими крыльями линий близлежащих полос.

2.2. Поглощение в крыльях полос водяного пара

Континуальное поглощение водяным паром в интервале 8–12 мкм было обнаружено около 100 лет назад. С тех пор его измерениям и расчетам были посвящены сотни работ. Серия экспериментальных работ в лабораторных условиях была выполнена

в лаборатории AFGL Burch [6, 39, 40]. До недавнего времени они считались наиболее представительными как по охвату спектрального диапазона, так и по интервалу температур. Хорошо изучены основные эмпирические закономерности континуального поглощения водяного пара.

Отсутствие характерных спектральных черт в континуальном поглощении явилось причиной большого числа гипотез относительно теоретического описания и физической природы этого феномена. Основными гипотезами, объясняющими наличие континуального поглощения водяного пара, в настоящее время являются следующие: поглощение далекими крыльями сильных линий молекулы воды (мономера), поглощение димерами водяного пара и столкновительно-индуцированное поглощение мономера. Вопрос о природе континуального поглощения до сих пор не имеет однозначного ответа для всего спектрального диапазона.

Прежде всего, выбор между различными гипотезами до недавних пор не был осуществлен из-за отсутствия достаточно точных лабораторных измерений поглощения водяным паром в различных спектральных интервалах и при разных термодинамических условиях. Хотя в целом измерений было очень много (см., например, обзор Grant [41]), их точность была недостаточна для количественного сравнения с теоретическими расчетами.

Лишь в последние годы такие данные начали появляться. Это, прежде всего, статьи Varanov & Lafferty (см. [42] и ссылки в ней) и работы проекта CAVIAR (см. [43] и ссылки в ней). С их появлением стало возможным говорить не столько о качественном, сколько о количественном согласии теории и эксперимента, что уже давно имело место при изучении поглощения углекислым газом (см., например, [32, 35–37] и ссылки в них). Но и сейчас нельзя сказать, что все экспериментальные проблемы решены. Оказалось, что эти данные при нормальных температурах в окне 3–5 мкм значительно отличаются от более ранних данных Burch. Кроме того, недавняя работа [44] представила результаты измерений поглощения в области 1,6 мкм, которые значительно отличаются от результатов [43]. Причина этих расхождений пока остается неясной.

В теоретических подходах, описывающих крылья линий мономера, присутствует, как существенный элемент, потенциал ММВ. Пока что решение многоэлектронной задачи двух взаимодействующих молекул *ab initio* не дает возможности получить потенциальные поверхности основного и возбужденных состояний со спектроскопической точностью. Поэтому в расчетах поглощения в крыльях полос для потенциалов, как правило, используются выражения с параметрами, полученными при описании других экспериментов, например, по измерению термодинамических свойств газов или жидкостей. Добиться согласия с экспериментом по поглощению в крыльях возможно при изменении параметров потенциала. Пока нет приемлемого потенциала ММВ для мономеров и димеров, окончательное заключение о том, какая часть измеренного поглощения отвечает мономерному или димерному поглощению,

представляется преждевременным. Димерная гипотеза происхождения континуального поглощения активно используется в последнее время (см., например, [45]). Мы вернемся к ее обсуждению в подразделе 2.3.

Сейчас же остановимся на том, как в рамках теории крыльев линий могут быть объяснены спектральная и температурная зависимости поглощения на частотах, удаленных от центров сильных линий. По отношению к интервалу 8–12 мкм, где поглощение обусловлено главным образом водяным паром, это подразумевает, что оно практически полностью определяется крыльями линий вращательной полосы водяного пара. Асимптотическая теория крыльев линий в самой ранней версии [1] воспроизвела спектральный ход поглощения водяным паром в интервале 8–12 мкм, полученный в ранних измерениях (см., например, [46, 47]). Измерения Burch [40] в этом интервале были описаны в [18, 48]. Измерения в интервале 3–5 мкм [49] также были интерпретированы с точки зрения обеих версий [19, 48], причем монография [48] была более успешной.

После появления работы [50] по поглощению водяным паром в области 8–12 мкм сразу появилось объяснение этих данных с точки зрения квазистатического [22] и асимптотического [14] вариантов теории крыльев линий. Измерения [51, 42] в окне 3–5 мкм H_2O были рассмотрены в [52] с воспроизведением хода температурной зависимости коэффициента поглощения. Однако, как уже говорилось в подразделе 1.5, процесс подгонки параметров потенциала оказался неоднозначным — различные наборы параметров могли описывать экспериментальные данные примерно с одинаковой точностью. Выход был найден на пути отказа от длинноволнового приближения для центров масс молекул. Этот вариант асимптотической теории крыльев линий был использован в расчете континуального поглощения водяным паром для интервалов 8–12 [24] и 3–5 мкм [53].

Итак, сравнительно несложное аналитическое выражение для контура линии на больших смещенных частотах, содержащее параметры, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам межмолекулярного взаимодействия, дает возможность описать спектральную и температурную зависимости поглощения для разных газов и спектральных интервалов. Физический смысл используемых параметров следует из способа получения расчетных формул, вывод которых начинается с общей постановки задачи о взаимодействии с излучением системы молекул в элементарном объеме. Подтверждение правомерности упомянутой интерпретации параметров может быть получено путем сравнения их значений, следующих из описания поглощения в крыльях, с таковыми, относящимися к другим экспериментам.

2.3. Классический и квантовый потенциалы в асимптотической теории крыльев линий

Если использовать метод полуклассического представления [10] при выводе выражения для второго

вириального коэффициента, то в качестве потенциала ММВ выступает классический потенциал, описывающий движение центров масс молекул. Его аппроксимация с помощью потенциала Леннарда-Джонса с параметрами ϵ и σ , зависящими от температуры (рис. 1), позволяет описать температурную зависимость второго вириального коэффициента. Этот потенциал логично использовать в расчете коэффициента поглощения при больших смещенных частотах при отказе от длинноволнового приближения для центров масс молекул, тем самым устраняя неоднозначность в выборе параметров классического и квантового потенциалов.

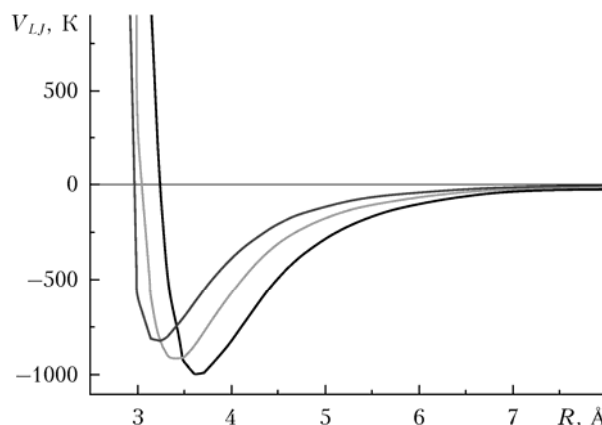


Рис. 1. Температурная зависимость классического потенциала взаимодействия: черная кривая — $\Theta = 296$ К, светлая кривая — $\Theta = 363$ К, серая кривая — $\Theta = 472$ К

Отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул приводит к появлению дополнительного множителя в коэффициенте поглощения, содержащего время между столкновениями, приводящими к поглощению на определенной частоте. Это время значительно превышает среднее время между столкновениями при данной температуре.

Напомним также, что в данной задаче было объявлено классическим только движение центра масс. Поэтому, согласно классическому описанию столкновений, мы имеем дело с одномерным движением с эффективным потенциалом, для которого можно оценить критические энергии, допускающие орбитирование. Значит можно оценить и долю частиц, движущихся при данной температуре со скоростями, меньшими критической, т.е. способных к образованию метастабильных димеров. Соответствующие цифры, представляющие относительную долю связанных и квазисвязанных димеров в водяном паре при заданной температуре, приведены на рис. 2 вместе с данными из [45].

Квантовый потенциал различен для интервалов 8–12 и 3–5 мкм, что естественно, так как поглощение в этих интервалах формируется переходами между различными квантовыми состояниями. При описании температурной зависимости поглощения квантовый потенциал не меняется в пределах рассматриваемого спектрального интервала. Сравнение квантового потенциала с данными из других экспериментов затруднительно, так как этот потенциал

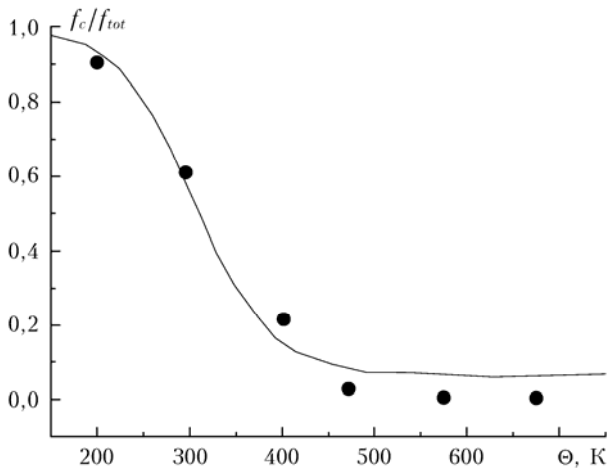


Рис. 2. Относительная доля связанных и квазисвязанных димеров в водяном паре f_c/f_{tot} согласно разбиению парных состояний в фазовом пространстве (кривая из [45]) и доля частиц, способных к образованию метастабильных димеров при движении в эффективном потенциале (точки) [53, 54]

подразумевает взаимодействие между молекулами, находящимися в разных колебательных состояниях. Некоторые возможности для сравнения могут предоставить данные по сдвигам спектральных линий, для интерпретации которых также оказалось необходимым учитывать колебательную зависимость потенциалов ММВ (см., например, [55]). Предварительные оценки говорят о том, что если рассматривать колебательную зависимость не только электростатической, но и отталкивательной части потенциала, то соответствие между потенциалами из сдвигов и из крыльев получается обещающим [56].

Функция распределения в методе полуклассического представления содержит как классический, так и квантовый потенциалы ММВ. Поэтому логично считать, что в асимптотической теории крыльев линий автоматически учитываются все парные взаимодействия, за исключением тех, что отвечают наличию стабильных димеров. Последние должны рассматриваться как отдельные молекулы со своим спектром. В связи с этим представляет интерес расчет континуального коэффициента поглощения по асимптотической теории крыльев линий в пределах полос поглощения. В [45] приведено континуальное поглощение в пределах двух полос водяного пара в интервалах 1400–1800 и 3500–3900 см^{-1} , экспериментальное и оцененное с точки зрения димерной гипотезы для связанных и метастабильных димеров. Доля в поглощении связанных димеров считалась с использованием положений и интенсивностей полос димера из *ab initio* расчетов с аппроксимацией каждой полосы лоренцевским контуром с полушириной 60 см^{-1} . Доля метастабильных димеров считалась, используя линии мономера из HITRAN-2008 с удвоенной интенсивностью и лоренцевской полушириной 20 см^{-1} . Эти данные показаны на рис. 3 вместе с расчетом с контурами $\kappa_{Lor\chi}$ для полос 1600 и 3600 см^{-1} с шагом 10 см^{-1} [57]. Исходя из близости контуров [52] и [57], можно рассматривать результаты расчета с контуром $\kappa_{Lor\chi}$ как характери-

зующие расчет по асимптотической теории крыльев линий. Видно, что это поглощение близко к поглощению метастабильными димерами.

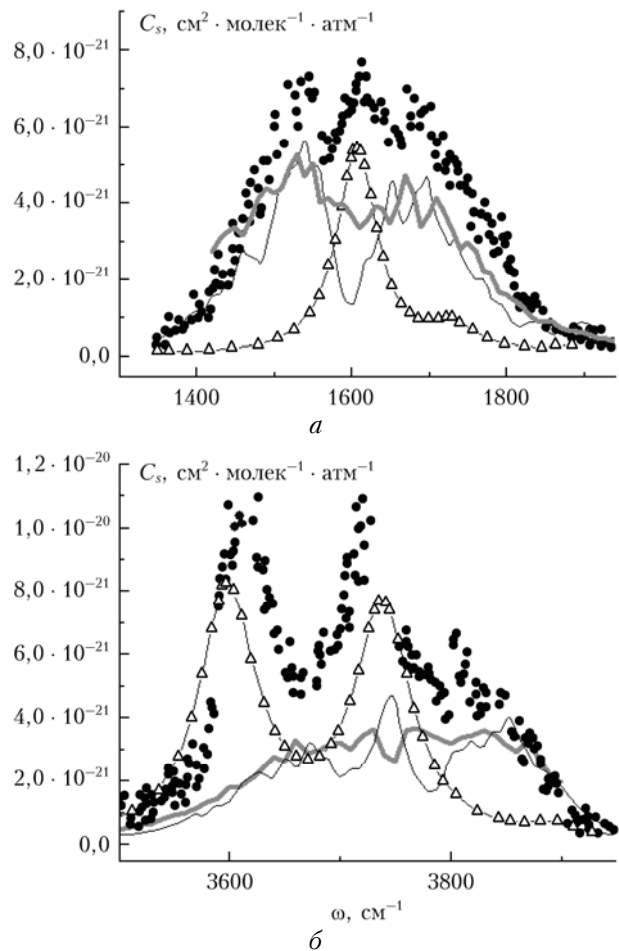


Рис. 3. Экспериментальный континуум H_2O при самоуширении ($\Theta = 296 \text{ K}$) по сравнению с ожидаемыми спектрами связанных и метастабильных димеров согласно димерной гипотезе и с расчетом по теории крыльев линий для полосы 1400–1900 см^{-1} (а) и для полосы 3600–3900 см^{-1} (б). Точки – эксперимент; треугольники – вклад связанных димеров; черные кривые – вклад метастабильных димеров; серые кривые – расчет с использованием контура $\kappa_{Lor\chi}$

Таким образом, физический смысл параметров классического и квантового потенциалов получает независимые подтверждения.

Заключение

Молекулярная спектроскопия – традиционная область физики. Результаты исследований в этой области детализированы и систематизированы, пожалуй, в большей степени, чем в других областях физики молекул. Тщательный математический анализ допущений и приближений, ведущих от постановки задачи *ab initio* к считаемым выражениям в разных подходах, существующих в литературе, позволил рассматривать спектроскопическую проблему столкновительного контура спектральных линий при резо-

нансном и нерезонансном поглощениях для колебательно-вращательных спектров газов как задачу математической физики. Математически точные формулировки метода кинетических уравнений и метода резольвенты привели к установлению соотношения между резольвентой и решением кинетического уравнения, к интерпретации членов в выражении для резольвенты Фано и их связи с асимптотическими случаями малых и больших смещенных частот. Были прослежены приближения, ведущие к асимптотическим случаям больших и малых смещенных частот в обоих подходах. Из их сравнения следует, что метод резольвенты более удобен для описания поглощения вблизи центров линий, в то время как метод кинетических уравнений лучше применять для описания крыльев линий и полос. Новой темой явилась физическая картина нерезонансного поглощения, возникающая при отказе от длинноволнового приближения для центров масс молекул. Оказалось, что это приводит к появлению «длинных» траекторий, выводящих молекулу из элементарного объема, и, следовательно, к нарушению локального термодинамического равновесия в крыльях линий. В связи с этим возникла новая трактовка правил сумм для коэффициентов поглощения. Более того, в результате перемещения активных молекул на расстоянии, превосходящие длину световой волны, может возникнуть направленное перемещение активной молекулы в молекулярном хаосе из-за корреляции между смещением и направлением скорости.

Перечисленные результаты стали достижимы во многом благодаря методу полуклассического представления. Этот метод применим к задачам, в которых часть переменных может быть объявлена классическими, в то время как остальные остаются квантовыми, и является эффективным при решении проблем молекулярной физики, в которых определяющим является межмолекулярное взаимодействие. В задаче о контуре спектральной линии, особенно о контуре в крыле спектральной линии, этот метод позволил уточнить понятие межмолекулярного взаимодействия путем введения классического и квантового потенциалов, связанных между собой определенной процедурой усреднения, что позволило установить связи между «спектроскопическим» потенциалом ММВ и «термодинамическим» потенциалом ММВ, фигурирующим в описании виральных коэффициентов. Преимущество использования метода полуклассического представления по сравнению с решением полной квантовой задачи состоит в том, что благодаря такому упрощению становится более наглядной физическая интерпретация результатов.

Теория крыльев линий, развитая в [1–4], получила свое название в 70-е гг., когда условие наличия больших смещенных частот казалось определяющим для описания физики процесса поглощения. Появившийся позднее вариант теории крыльев линий Ма и Типпинга, использующий квазистатическое приближение, заставил добавить к варианту С.Д. Творогова определение «асимптотический» в знак того, что условие наличия больших смещенных частот было непосредственно использовано в математиче-

ской формулировке задачи. Как теперь выясняется, в общем подходе к описанию контура линии, лежащем в основе асимптотической теории крыльев линий, содержатся возможности более широкой трактовки результатов расчетов и перспективы дальнейшего развития.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований П.10.3.8 (проект ФНИ № 01201354620 «Исследование неселективного поглощения инфракрасного излучения газовыми составляющими атмосферы»).

1. Творогов С.Д., Несмелова Л.И. Радиационные процессы в крыльях полос атмосферных газов // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1976. Т. 12, № 6. С. 627–633.
2. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
3. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
4. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
5. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 μm band of CO_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1964. V. 4, N 4. P. 527–537.
6. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . IV. Shapes of collision-broadened CO_2 lines // J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.
7. Anderson P.W. Pressure broadening in the microwave and infrared regions // Phys. Rev. 1949. V. 76, N 5. P. 647–661.
8. Tsao C.J., Curnutte B. Line-widths of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1962. V. 2, N 1. P. 41–91.
9. Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation // Phys. Rev. 1963. V. 131, N 1. P. 259–268.
10. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 169 с.
11. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // J. Chem. Phys. 1995. V. 102, N 22. P. 8736–8745.
12. Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility // J. Chem. Phys. 1960. V. 33, N 5. P. 1338–1341.
13. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Асимптотический и квазистатический подходы в теории контура спектральной линии // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 31–45.
14. Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
15. Stogrin D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of bound, metastable, and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules // J. Chem. Phys. 1959. V. 31, N 6. P. 1531–1545.
16. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // J. Chem. Phys. 1985. V. 83, N 12. P. 6139–6144.
17. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. II. Water-vapor from 300 to 1100 cm^{-1} // J. Chem. Phys. 1987. V. 87, N 1. P. 163–170.

18. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the water continuum absorption in the infrared region. I // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95, N 9. P. 6290–6301.
19. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the water vibrational bands. II // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, N 12. P. 8655–8663.
20. Ma Q., Tipping R.H. The averaged density matrix in the coordinate representation: Application to the calculation of the far-wing line shapes for H₂O // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111, N 13. P. 5909–5921.
21. Ma Q., Tipping R.H. The density matrix of H₂O–N₂ in the coordinate representation: A Monte Carlo calculation of the far-wing line shape // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 2. P. 574–584.
22. Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128, N 12. P. 124313. DOI: 10.1063/1.2839604.
23. Творогов С.Д. Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных траекторий // *Оптика атмосф. и океана* 2009. Т. 22, № 5. С. 413–419.
24. Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Role of diffusion in the violation of the long-wave approximation in line wings // *Int. J. Quant. Chem.* 2012. V. 112, iss. 17. P. 2924–2931.
25. Menoux V., Le Doucen R., Boissoles J., Boulet C. Line shape in the low-frequency wing of self- and N₂-broadened ν₃ CO₂ lines: Temperature dependence of the asymmetry // *Appl. Opt.* 1991. V. 30, N 3. P. 281–286.
26. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filipov N.N. Influence of the line interference on the vibration-rotation band shapes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1984. V. 31, N 6. P. 521–543.
27. Lamouroux J., Tran H., Laraia A.L., Gamache R.R., Rothman L.S., Gordon I.E., Hartmann J.-M. Updated database plus software for line-mixing in CO₂ infrared spectra and their test using laboratory spectra in the 1.5–2.3 μm region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2321–2331.
28. Stefani S., Piccioni G., Snels M., Grassi D., Adriani A. Experimental CO₂ absorption coefficients at high pressure and high temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 117. P. 21–28.
29. Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G. Measurements and modelling of high pressure pure CO₂ spectra from 750 to 8500 cm⁻¹. I—central and wing regions of the allowed vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, iss. 6. P. 925–936.
30. Burch D.E., Gryvnak D.A. Absorption of infrared radiant energy by CO₂ and H₂O. V. Absorption by CO₂ between 1100 and 1835 cm⁻¹ (9.1–5.5 μm) // *J. Opt. Soc. Amer.* 1971. V. 61, N 4. P. 499–503.
31. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 μm band of CO₂. I: Pure CO₂ case // *Appl. Opt.* 1985. V. 24, N 6. P. 897–906.
32. Ma Q., Tipping R.H. The distribution of density matrices over potential-energy surfaces: Application to the calculation of the far-wing line shapes for CO₂ // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108, N 9. P. 3386–3399.
33. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C., Bouanich J. Theoretical far-wing line shape and absorption for high-temperature CO₂ // *Appl. Opt.* 1999. V. 38, N 3. P. 599–604.
34. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly interacting molecular pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere* / Eds. C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin. Dordrecht: Kluwer, 2003. P. 23–47.
35. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения света в крыле полосы 4,3 мкм CO₂ // *Изв. вузов. Физ.* 1980. Вып. 10. С. 106–107.
36. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Спектральное поведение коэффициента поглощения в полосе 4,3 мкм CO₂ в широком диапазоне температур и давлений // *Оптика атмосф. и океана.* 1992. Т. 5, № 9. С. 939–946.
37. Родимова О.Б. Контур спектральных линий CO₂ при самоуширении от центра до далекого крыла // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15, № 9. С. 768–777.
38. Климешина Т.Е., Петрова Т.М., Родимова О.Б., Солодов А.А., Солодов А.М. Поглощение CO₂ за кантами полос в области 8000 см⁻¹ // *Оптика атмосф. и океана.* 2013. Т. 26, № 11. С. 925–931.
39. Burch D.E. Investigation of the absorption of infrared radiation by atmospheric gases // *Semi-Annual Technical Report. Philco-Ford Corporation, Aeronutronic Division, Newport Beach, CA.* 1970. Rept. U-4784.
40. Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H₂O in the 700–1200 and 2400–2800 cm⁻¹ windows // *Report AFGL-TR-84-0128 by Ford Aerospace and Communications Corporation, Aeronutronic Division to AFGL, United States Air Force, Hanscom AFB: Massachusetts* 01731. 1984. 31 p.
41. Grant W.B. Water vapor absorption coefficients in the 8–13 μm spectral region: A critical review // *Appl. Opt.* 1990. V. 29, N 4. P. 451–462.
42. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, iss. 8. P. 1304–1313.
43. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R.M., Williams R.G. Laboratory measurements of the water-vapor continuum in the 1200–8000 cm⁻¹ region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. D21301.
44. Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A. The water-vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 381–391.
45. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water-vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, iss. 8. P. 1286–1303.
46. Bignell K.J. The water-vapour infra-red continuum // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1970. V. 96, N 409. P. 390–403.
47. Москаленко Н.И. Коэффициент континуального поглощения радиации при соударениях молекул H₂O–N₂ и H₂O–H₂O в области спектра 8–14 мкм // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1974. V. 10, № 9. С. 999–1001.
48. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения водяного пара при различных температурах // *Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия* / Коллективная монография под общ. ред. Л.Н. Синицы и Е.А. Виноградова. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. С. 413–436.
49. Burch D.E. Continuum absorption by H₂O // *Report AFGL-TR-81-0300 by Ford Aerospace and Communications Corporation, Aeronutronic Division to AFGL, United States Air Force, Hanscom AFB, Massachusetts* 01731. 1982. 46 p.
50. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapour continuum absorption in the 800–1250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J.*

- Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 12–13. P. 2291–2302.
51. *Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G.* Water-vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory experiments // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. D16305.
 52. *Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Temperature dependence of the water-vapor continuum absorption in the 3–5 μm spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 119. P. 77–83.
 53. *Bogdanova Yu.V., Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* A description of the H_2O absorption in the 3–5 μm spectral region in violation of the long-wave approximation in line wings // *Proc. SPIE.* 2014. V. 9292. 0G. 6 p.
 54. *Bogdanova Yu.V., Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* On the role of line wings of the water monomer in formation of the continuum in the 3–5 μm transparency window // *Proc. XVII Int. Sympos. HighRuss-2012.* Zelenogorsk, St. Petersburg, July, 2012. (Electronic source). Tomsk: IAO SB RAS, 2012. P. 119–127.
 55. *Броуэлл Э.В., Гроссман Б.Э., Быков А.Д., Капитанов В.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синеца Л.Н., Коротченко Е.А., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А.* Исследование сдвигов линий поглощения H_2O в видимой области спектра давлением воздуха // *Оптика атмосф. и океана.* 1990. Т. 3, № 7. С. 675–690.
 56. *Bykov A.D., Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* On the vibrational dependence of the quantum intermolecular interaction potential // *Proc. SPIE.* 2014. V. 9292. 0P. 8 p.
 57. *Климешина Т.Е., Родимова О.Б.* Изменение контура линии в крыле от полосы к полосе в случае H_2O и CO_2 // *Оптика атмосф. и океана.* 2013. Т. 26, № 1. С. 18–23.

O.B. Rodimova. Spectral line shape and absorption in atmospheric windows.

The basic concepts of the spectral line shape theory are outlined, which are essential for understanding the physical pattern of the absorption process at frequencies far from the line centers and characterize the theory as the independent part of spectroscopy. A relatively simple analytical expression for the line shape at large frequency detunings, including parameters of the classical and quantum intermolecular interaction potentials, gives a possibility to describe the spectral and temperature behavior of the absorption in band wings of different gases. It is shown that the general approach to the line shape problem underlying the asymptotical line wing theory enables the opportunity to represent the parameters, which were interpreted till now only from the viewpoint of the dimer hypothesis.