

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

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ  
В ПОЛОСЕ 4.3 МКМ СО<sub>2</sub> В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ**

Экспериментальные результаты ряда авторов по коэффициенту поглощения углекислого газа при самоуширении и уширении азотом в микроокнах и за кантом полосы 4,3 мкм СО<sub>2</sub> в интервале температур 193–771 К и при давлениях от нормального до 60 Амага рассматриваются с точки зрения теории крыльев линий. Показывается, что вся эта совокупность данных может быть описана с высокой степенью точности в рамках этой теории с учетом зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия от температуры. Обсуждаются достоинства и недостатки других теоретических подходов к описанию крыльев спектральных линий.

Проводимые в последнее время детальные измерения коэффициента поглощения в пределах полосы 4,3 мкм СО<sub>2</sub> и за ее кантом [1–6] предоставляют обширную информацию для теоретического анализа механизмов формирования контура спектральных линий при различных температурах и давлениях. Авторы настоящей статьи придерживаются точки зрения, что коэффициент поглощения в крыльях линий является суммой коэффициентов поглощения отдельных линий с контуром, температурное и спектральное поведение которого определяется межмолекулярным взаимодействием при пренебрежимой роли интерференции в крыле. Аргументы математического характера, свидетельствующие в пользу высказанной точки зрения, были приведены в ряде работ, например, в [7–10].

В настоящей статье мы кратко поясним место нашего подхода, который мы называем теорией крыльев спектральных линий, и место «интерференционных» подходов в общей теории контура и приведем результаты расчетов коэффициента поглощения в полосе 4,3 мкм СО<sub>2</sub> для смесей СО<sub>2</sub>–СО<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> в диапазоне температур от 193 до 770 К и для давлений от 1 до ≈ 40 атм, что соответствует условиям измерений в [1–6].

При рассмотрении спектральной линии естественным образом выделяются два асимптотических случая: малые смещенные частоты (центр линии) и большие смещенные частоты (крыло линии). Центральная часть линии описывается при отсутствии интерференции дисперсионным контуром. Крылу линии, как мы считаем, отвечает контур, полученный в теории крыльев линий (см. [7–10] и ранее [11] и цитированные там работы). В теоретических работах по контуру линии используются, в основном, два метода – метод кинетических уравнений и метод резольвенты Фано. Упомянутые асимптотики естественным образом возникают в обоих методах, что и будет показано ниже.

Введем необходимые обозначения. Исходным для описания контура спектральной линии является общеизвестное выражение

$$F(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp(i\omega t) \Phi(t) dt, \quad (1)$$

где функция корреляции дипольного момента ( $x$  – оператор дипольного момента)

$$\Phi(t) = \operatorname{Tr} x e^{(t/i\hbar)H} \rho e^{-(t/i\hbar)H}, \quad (2)$$

$H$  – гамильтониан рассматриваемой системы

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + U = H^{(0)} + U, \quad (3)$$

$$\rho = Z^{-1} e^{-H/kT}, \quad (4)$$

$H_1(\xi_1)$  – гамильтониан поглощающей свет молекулы (динамическая подсистема),  $H_2(\xi_2)$  – гамильтониан внутримолекулярных движений буферных молекул,  $H_3(\xi_3)$  – оператор кинетической энергии центров масс молекул ( $H_2+H_3$  – диссипативная подсистема),  $U(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$  – межмолекулярное взаимодействие (взаимодействие динамической и диссипативной подсистем). Далее  $S(t) = e^{(t/i\hbar)H}$  – оператор эволюции и операцию  $\operatorname{Tr}_2\operatorname{Tr}_3$  из  $\operatorname{Tr}$  в (2) можно трактовать как усреднение по столкновениям.

**Кинетическое уравнение.** Кинетическое уравнение в теории контура есть уравнение, решением которого является оператор  $Q(t)$ :

$$Q(t) = \operatorname{Tr}_2 \operatorname{Tr}_3 S \rho x S^{-1}(t), \quad (5)$$

$$F(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \operatorname{Tr}_1 x Q(\omega), \quad Q(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} Q(t). \quad (6)$$

Кинетическое уравнение записывается в виде

$$-\rho_1 x - i\omega Q(\omega) = (i\hbar)^{-1} \hat{L}_1 Q(\omega) + \hat{\Gamma}(\omega) Q(\omega), \quad (7)$$

где  $\hat{\Gamma}(\omega)$  есть так называемый оператор релаксации.

Можно показать [7–10], что кинетическое уравнение для спектральных компонент матричных элементов  $Q_{nm}$  записывается в виде суммы двух членов в правой части

$$i(\omega - \omega_{nm}) Q_{nm} + x_{nm} \rho_{nm} = Y_{nm} + (\omega - \omega_{nm})^2 Z_{nm}, \quad (8)$$

где

$$Y_{nm} = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left( \operatorname{Tr}_2 C \left[ \frac{\partial U}{\partial t}, \rho_2 Q \right] C^{-1} \right)_{av}, \quad (9)$$

$$Z_{nm} = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left( \operatorname{Tr}_2 C \rho_2 Q C^{-1} \right)_{av}. \quad (10)$$

Оператор  $C$  после перехода к полуклассическому представлению удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} = (H_1(\xi_1) + H_2(\xi_2) + U(\xi_1, \xi_2, \mathbf{R}(t))) C, \quad (11)$$

где  $\mathbf{R}(t)$  — классическая траектория движения центров масс молекул.

Как оказывается, два члена в правой части уравнения (8) описывают контур линии в альтернативных асимптотиках [7, 11]. Уравнение с первым членом приводит к дисперсионному контуру. Уравнение со вторым членом  $(\omega - \omega_{nm})^2 Z_{nm}$ , отвечающее асимптотике больших смещенных частот, при пренебрежении интерференцией квантовых состояний приводит к выражению для коэффициента поглощения отдельной линии, традиционному для теории крыльев линий:

$$F(\omega) \sim \Delta\omega^{-1-3/a} \frac{1}{R'} \int_0^{R'} \frac{R e^{-V(R)/kT} dR}{\sqrt{R'^2 - R^2}}. \quad (12)$$

Величина  $R'$  в (12) есть корень уравнения, отвечающего закону сохранения энергии при поглощении:

$$\Delta E(R) = \Delta\omega, \quad (13)$$

а  $V(R)$  — так называемый «классический потенциал ММВ», связанный с  $U(\xi_1, \xi_2, \mathbf{R}(t))$  соотношением

$$V(\mathbf{R}) = \operatorname{Tr}_1 \operatorname{Tr}_2 C^{-1} \rho_1 \rho_2 C U. \quad (14)$$

**Резольвента Фано.** Если в (6) выразить  $Q(t)$  через супероператор  $\hat{L}$

$$\hat{L}y = [H, y] \quad (15)$$

$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 + \hat{L}_3 + \hat{L}' = \hat{L}^{(0)} + \hat{L}'$ , что отвечает разбиению (3) гамильтониана  $H$ , то появляется возможность в общем виде произвести интегрирование по  $t$ .

$$F(\omega) = -\pi^{-1} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} x \frac{1}{\omega - \hat{L}} \rho x, \quad (16)$$

и оператор резольвенты выражается через оператор  $\hat{M}(\omega)$ , для которого существует уравнение

$$\hat{M}(\omega) = \hat{L}'/\hbar + (\hat{L}'/\hbar) (\omega - \hat{L}^{(0)}/\hbar)^{-1} \hat{M}(\omega). \quad (17)$$

Решение уравнения (17) может быть выражено через амплитуды перехода  $T$  между квантовыми состояниями, удовлетворяющими уравнению Липпмана – Швингера ( $\hat{M} = \hat{N} \langle m \rangle$ ):

$$\hat{m}(\omega) = [T(\omega + H^{(0)} - T^*(H^{(0)} - \omega))] + (2\pi i)^{-1} \int_{-\infty+i\eta}^{\infty+i\eta} dz \left( \frac{1}{z - H^{(0)}} - \frac{1}{z - \omega - H^{(0)*}} \right) T(z) T^*(z - \omega) \times \left( \frac{1}{z - H^{(0)}} - \frac{1}{z - \omega - H^{(0)}} \right). \quad (18)$$

Выражение  $\hat{M}$  через матрицу рассеяния (первое слагаемое в (18)) характерно для многих уравнений, написанных специально для изучения резонансных взаимодействий, т. е. для центра линии. Что касается второго слагаемого, оно, насколько нам известно, не использовалось в конкретных расчетах. Можно показать, что для его расчета существенны малые межмолекулярные расстояния, где молекулы активно взаимодействуют между собой, и поэтому его роль должна быть велика для периферии контура. Таким образом, в методе Фано фактически также наблюдается разделение асимптотик.

Следует отметить, что оба метода – и кинетические уравнения, и резольвента Фано, как оказалось, имеют глубокую внутреннюю связь (что, вообще говоря, естественно, так как они представляют собой решение одной и той же физической задачи), а именно, оператор  $\hat{M}_c$  в методе резольвенты

$$\langle \hat{M}_c \rangle = \langle \hat{M} \rangle \left( 1 - \left( \omega - \frac{1}{\hbar} \hat{L}_1 \right)^{-1} \langle \hat{M} \rangle \right)^{-1} \quad (19)$$

является оператором релаксации из кинетического уравнения

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

Итак, существуют две асимптотики в теории контура, возникающие при вполне определенных математических приближениях. Им отвечают и физически различные картины взаимодействия света с молекулярными системами, см., например, [7, 12]. Здесь мы только отметим, что наличие в (8) двух в определенном смысле альтернативных слагаемых, в сущности, означает, что матричные элементы оператора релаксации, или, что то же ввиду (20), оператора резольвенты являются суммой двух членов, каждый из которых преобладает в своей асимптотике. Эта ситуация схематически изображена на рис. 1.

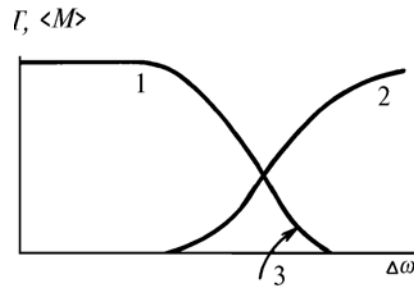


Рис. 1. Схематическое изображение спектрального поведения матричных элементов оператора релаксации: 1 – асимптотика центра; 2 – асимптотика крыла; 3 – статистический контур

Когда отбрасывается второе слагаемое в уравнении (8) или интегральный член в (18), мы остаемся только с оператором релаксации, относящимся к асимптотике центра линии. Если в рамках этого слагаемого совершить предельный переход к большим  $\Delta\omega$ , при пренебрежении  $\exp(-V/kT)$ , то получится широко известный статистический контур, см. [10]. Однако к действительному крылу, как видно из схемы рис. 1, он может не иметь никакого отношения. Понятно также, что если действовать в рамках этого слагаемого, то даже если диагональные и недиагональные матричные элементы оператора резольвенты будут одного порядка, если уточнять способы их расчета, учитывать конечную длительность столкновения и т.п., то это никаким образом не будет говорить о решающей роли интерференции в крыле, так как к действительному крылу при соответствующих смещенных частотах это также может не иметь отношения.

**Об интерференции спектральных линий.** На наш взгляд, работы, посвященные рассмотрению интерференции в рамках метода резольвенты (см., например, [4, 13–16]), не выходят за пределы

асимптотики центра и, таким образом, имеют лишь ограниченную область применимости, недалеко от центра, где асимптотика крыла еще не стала преобладающей. В самом деле, для применения аналитической теории возмущений (см., например, [19]), используемой в [4, 16], необходимо, чтобы частота  $\omega$ , на которой происходит поглощение, находилась вне пределов полуширины линии  $\omega_j$ , вносящей вклад в поглощение на частоте  $\omega$ , и отсутствовали другие линии в пределах смещенной частоты  $\Delta\omega = |\omega - \omega_j|$ . Эти условия явно нарушаются для частот за кантом полосы, но, вообще говоря, могут выполняться для частот в микроокнах при не очень больших давлениях. Однако и в случае микроокон смещенные частоты уже настолько велики ( $\Delta\omega \geq 5\alpha$  для полосы 4,3 мкм), что находятся фактически в пределах асимптотики крыла. Это означает, что матричные элементы оператора релаксации, находимые в рамках асимптотики центра ( $\Gamma_{mm}(\Delta\omega) \sim \text{const}$ ), вообще говоря, не могут быть здесь использованы и их зависимость от частоты должна быть принята во внимание.

Другая серия работ [13–15] представляет собой обобщение подхода [20], т. е. далекое крыло линии рассматривается с точки зрения идей, приводящих к статистическому контуру, см. [10], а значит, в рамках асимптотики центра, применимой при не очень больших смещенных частотах. Поэтому и важность спектрального обмена, подчеркиваемая в указанных работах, относится к этой же области смещенных частот. Оценка же роли интерференции в далеком крыле должна исходить из асимптотики крыла. Ее существование в далеком крыле определяется другими критериями и, как показано в [7], не является существенным фактором в формировании контура.

Имеющиеся в литературе расчеты с учетом интерференции подтверждают сказанное выше. Так, приемлемые результаты в интерференционном подходе получаются для микроокон при нормальной температуре [4, 16], в то время как, например, за кантом полосы 4,3 мкм  $\text{CO}_2$  их результаты нельзя назвать успешными (см., например, [17]), не говоря уж о том, что зависимость поглощения от температуры не передается теориями интерференции. Более того, там, где численное совпадение расчетов с экспериментами неплохое, роль интерференции, по-видимому, требует дополнительных исследований, так как для этих случаев вклад обеих асимптотик может быть сравним по величине.

**Результаты расчета.** Рассмотрим сейчас ситуации, когда поведение коэффициента поглощения определяется асимптотикой крыла и описывается теорией крыльев линий. Это, прежде всего, данные, относящиеся к области за кантом полосы 4,3 мкм  $\text{CO}_2$ .

Напомним, что асимптотику крыла описывает выражение (12), где  $R'$  – корень уравнения (13). Величина  $\Delta E(R)$  в (13) представляет собой разность квантовых энергий взаимодействия молекул, относящихся к состояниям, между которыми происходит переход. Мы аппроксимируем эту разность набором одночленов с обратной зависимостью от расстояния

$$\Delta\omega = (C_a/R)^a, \quad (21)$$

так что каждый из них отвечает определенному интервалу смещенных частот. Соответствующие кулоновские аппроксимации для  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  приведены на рис. 2.

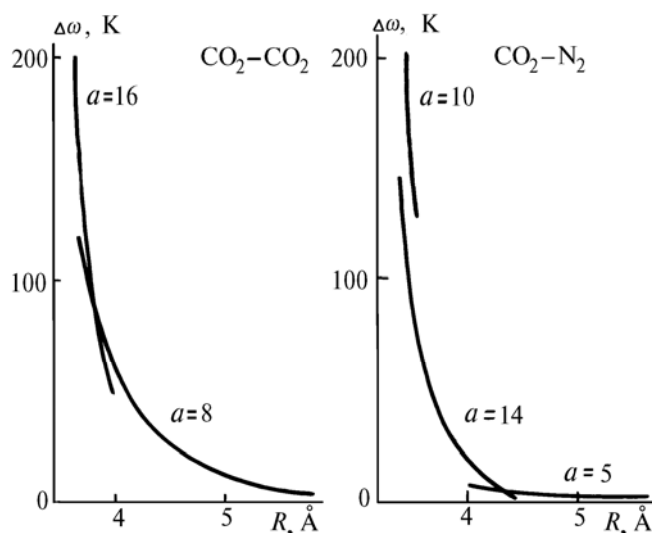


Рис. 2. Аппроксимации квантового потенциала взаимодействия  $\Delta E \sim \Delta\omega = (C/R)^a$ , использованные в расчете

Так называемый «классический потенциал ММВ» (уравнение (14)) аппроксимируется потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами, взятыми из термодинамических измерений при нормальной температуре. Именно этот потенциал определяет в значительной степени спектральную зависимость коэффициента поглощения, давая экспоненциальный спад в крыле и приводя к нетривиальной температурной зависимости коэффициента поглощения, так как по своему смыслу  $V(R)$  зависит от температуры [21].

Используя принятые аппроксимации, мы получаем коэффициенты поглощения, отклонения которых от эксперимента изображены на рис. 3. Помимо традиционного для теории крыльев линий рассмотрения больших смещенных частот, соответствующих измерениям за кантом, большое внимание было уделено «сшиванию» дисперсионного контура с контуром крыла и, соответственно, рассмотрению поглощения в пределах полосы, в частности, в промежутках между линиями. Один из вариантов отклонений рассчитанных коэффициентов поглощения от экспериментальных в микроокнах полосы 4,3 мкм приведен на рис. 4.

Параметры контура, связанные с квантовым потенциалом ММВ, остаются неизменными в рассматриваемых интервалах температур и давлений. Как параметры квантового потенциала, так и температурная зависимость «классического» потенциала ММВ имеют характер, описанный в более ранних работах (см. для ссылок [7]). Температурная зависимость  $V(R)$  учитывается через температурную зависимость параметров соответствующего потенциала Лепшарда–Джонса. Полученные зависимости  $\epsilon$  и  $\sigma$  от температуры приведены на рис. 5. Для  $\text{CO}_2\text{--N}_2$  глубина потенциальной ямы остается неизменной. Поведение  $\sigma$  имеет некоторые особенности. Оказывается, что экспериментальные данные  $\kappa(\omega)$  в микроокнах при низких температурах могут быть описаны, если только принять, что при изменении температуры меняются не просто параметры потенциала Леннарда–Джонса, но и его функциональная форма, то есть нужный потенциал при низких температурах оказывается как бы «уже», чем потенциал Леннарда–Джонса (рис. 6).

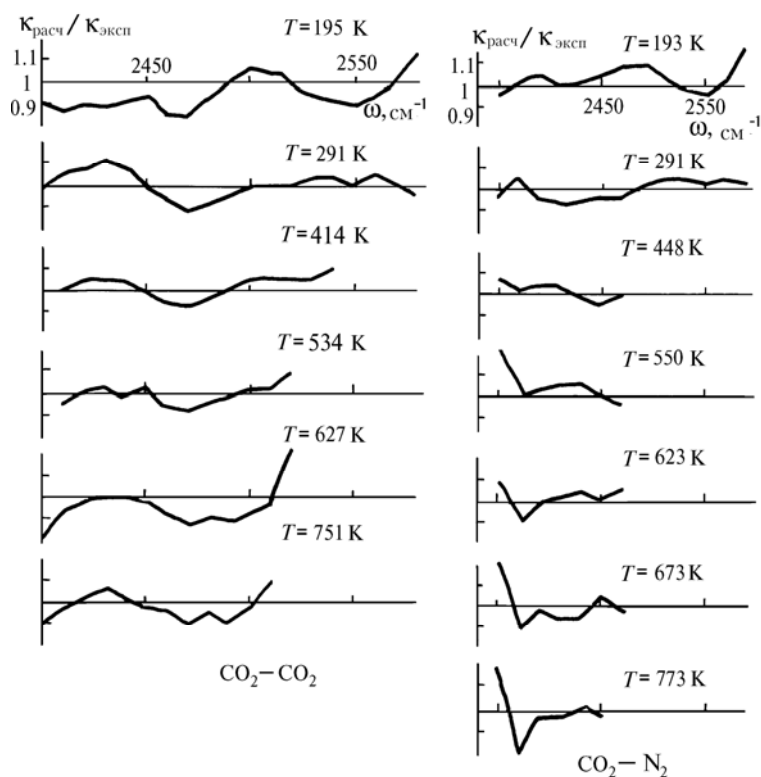


Рис. 3. Отклонения рассчитанного коэффициента поглощения от экспериментального для  $\text{CO}_2\text{--CO}_2$  и  $\text{CO}_2\text{--N}_2$  при различных температурах та кантом полосы 4,3 мкм  $\text{CO}_2$

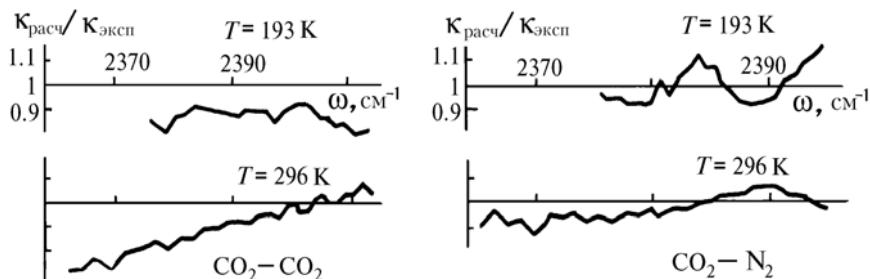


Рис. 4. Отклонения рассчитанного коэффициента поглощения от экспериментального для  $\text{CO}_2\text{--CO}_2$  и  $\text{CO}_2\text{--N}_2$  при различных температурах в микроокнах полосы 4,3 мкм  $\text{CO}_2$

Отметим, что относительная роль селективного и континуального поглощения (определяемых соответственно малыми и большими смещенными частотами) в полном коэффициенте поглощения существенно изменяется в зависимости от температуры и давления, (см., например), [22].

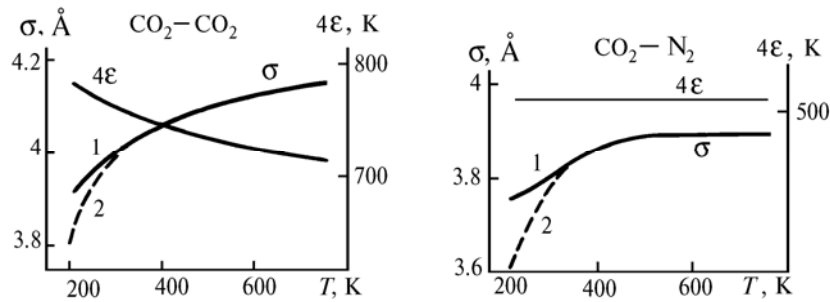


Рис. 5. Зависимость параметров «классического» потенциала  $V(R)$ : от температуры: 1 —  $\sigma$  для  $\Delta\omega < 20 \text{ см}^{-1}$ ; 2 —  $\sigma$  для  $\Delta\omega > 20 \text{ см}^{-1}$

Так, оказывается, что коэффициенты поглощения, определенные в [6] при повышенных температурах при давлениях  $\sim 40$  атм в крыле полосы, будучи примененными в расчетах при низком давлении, не согласуются с экспериментальными данными [18], где отчетливо выражено поглощение, обусловленное горячими полосами за кантом (рис. 7).

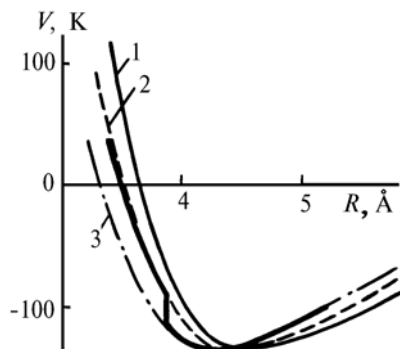


Рис. 6. Изменение формы «классического» потенциала  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  в зависимости от температуры. Параметры потенциала Леннарда-Джонса:  $4\epsilon = 528 \text{ K}$ ;  $1-\sigma = 3,8 \text{ \AA}$ ;  $2-\sigma = 3,76 \text{ \AA}$ ;  $3-\sigma = 3,6 \text{ \AA}$ ; жирная линия — потенциал, используемый в расчете

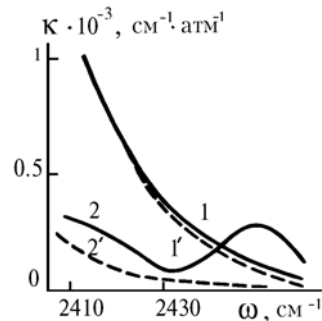


Рис. 7. Эффект горячих полос в крыле полосы  $4,3 \text{ мкм CO}_2$ .  $P = 0,2675 \text{ атм}$ ; 1, 1' —  $T = 291 \text{ K}$ ; 2, 2' —  $T = 673 \text{ K}$ . Штриховые кривые — расчет с  $\kappa$  из [6], сплошные линии — экспериментальные данные [18] и расчет по теории крыльев линий, неотличимый от них в масштабе рисунка

В целом полученные результаты позволяют сделать вывод, что теория крыльев линий дает физически последовательную и математически непротиворечивую картину формирования контура в крыле линии и обеспечивает количественное описание имеющихся измерений.

1. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. // JQSRT. 1984. V. 31. № 6. P. 521–543.
2. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. // Appl. Optics. 1985. V. 24. № 6. P. 897–906.
3. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A. // Appl. Optics. 1985. V. 24. № 22. P. 3899–3907.
4. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C. // JQSRT 1986. V. 36. № 6. P. 521–538.
5. Perrin M.Y., Hartmann J.M. // JQSRT, 1989. V. 42. № 4. P. 311–317.
6. Hartmann J.M., Perrin M.Y. // Appl. Optics. 1989. V. 28. № 13. P. 2550–2553.
7. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
8. Творогов С.Д. // Оптика атмосферы 1988. Т. 1. № 1. С. 13–26.
9. Творогов С.Д., Родимова О.Б., Несмелова Л.И. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 5. С. 468–484.
10. Tvorogov S.D., Rodimova O.B., Nesmelova L.I. Statistical Approximation in the Line Shape Theory, in: Proceedings of Tenth All-Union Symp. and School of High Resolution Molecular Spectroscopy. USSR. Omsk. 1991. SPIE Volume. 1992
11. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
12. Tvorogov S.D., Nesmelova L.I., Rodimova O.B. Far Wings of Spectral Lines: Theory, Interpretation and Application in Atmospheric Optics, in: Proc. of Atmospheric Spectroscopy Applications Workshop. USSR. Moscow. 1990. 6–8 June.
13. Boulet C., Boissoles J., Robert D. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 2. P. 625–634.
14. Boissoles J., Menoux V., Le Doucen R., Boulet C., Robert D. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 4. P. 2163–2171.

15. Boisssoles J., Boulet C., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Robert D. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 4. P. 2217–2221.
16. Boisssoles J., Boulet C., Bonamy L., Robert D. // JQSRT. 1989. V. 42. № 6. P. 509–520.
17. Hartmann J.M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 6. P. 2944–2950.
18. Кузнецова Э.С., Осипов В.М., Подкладенко М.В. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. Вып. 1. С. 36–38.
19. Мессиа А. Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука. 1979. 584 с.
20. Rosenkranz P. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 12. P. 6139–6144.
21. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Изв. вузов. Физика. 1980. № 10. С. 106–107.
22. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 7. С. 745–752

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
26 июня 1992 г.

**L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova, S.D. Tvorogov. Spectral Behaviour of the CO<sub>2</sub> Absorption Coefficient in the 4.3 μm Band within a Wide Range of Temperature and Pressure.**

Experimental data of some authors on the absorption coefficient of carbon dioxide in the cases of self-broadening and broadening by nitrogen of its spectral lines in the transmission microwindows and beyond the edge of the 4.3 μm absorption band for temperature from 193 to 771 K and from standard atmospheric pressure to 60 Amagat are analyzed from the standpoint of the line wing theory. It is shown that the whole data set can be quite accurately described within the framework of this theory and with the account for temperature behaviour of the intermolecular interaction potential. Advantages and drawbacks of other theoretical approaches to description of spectral line wings are discussed.