

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

**О ПОВЕДЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ
В КРЫЛЕ ПОЛОСЫ 4,3 мкм CO₂**

Коэффициент поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO₂ при давлениях до 80 Амага рассчитан на основе теории крыльев линий. Данные расчета хорошо согласуются с измеренными значениями. Отмечены сходство и различие использованного в работе теоретического подхода и метода, основанного на расчете матричных элементов оператора релаксации.

1. Введение

Высокочастотное крыло полосы 4,3 мкм CO₂ является классическим объектом, на котором было замечено и до сих пор изучается отклонение измеренного коэффициента поглощения от рассчитанного как сумма лорентцевских линий [1, 2]. Теоретическое описание подобных отклонений обычно связывают с обращением к детальному рассмотрению столкновений молекул при поглощении излучения. Такое рассмотрение оказалось достаточно сложным и до сих пор не привело к установившейся точке зрения на процессы, формирующие крылья линий. Это обстоятельство, а также очевидное значение изучения нерезонансного ИК-поглощения для приложений поддерживают постоянный интерес к экспериментальным исследованиям деталей поведения коэффициента поглощения в различных термодинамических ситуациях. Предметом настоящей статьи является обсуждение интересных экспериментальных результатов, полученных в работах Хартмана с сотрудниками [3, 4], с позиций теории крыльев линий.

В [3] представлены измерения поглощения в смеси CO₂–N₂ в промежутке между линиями P₆₆ и P₆₈ полосы 4,3 мкм CO₂ для давлений 1–7 атм и температур 296 и 370 К. Измерения в крыльях этой же полосы для чистого CO₂ при нормальной температуре и высоких плотностях (1–80 Амага) приведены в [4]. Как отмечают авторы [3, 4], расчеты с использованием лорентцевского контура сильно переоценивают поглощение в рассмотренных случаях. Возможность правильного описания этих экспериментальных результатов авторы [3, 4] видят в учете эффекта перекрывания спектральных линий. Версия о решающей роли интерференции в формировании поглощения в крыльях ИК-спектральных линий получила довольно широкое распространение [5–8], см. также [9]. При обосновании этой версии, как правило, исходят из выражения для коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$ через оператор резольвенты (см., например, [4]):

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) &\sim \Phi(\omega), \\ \Phi(\omega) &= \sum_{v_i J_i v_j J_j} \rho_{v_i J_i} \langle v_i J_i | M | v_j J_j \rangle \sum_{v_i' J_i' v_j' J_j'} \langle v_i' J_i' | M | v_j' J_j' \rangle \otimes \\ &\otimes \text{Im} \{ \langle v_i J_i v_j J_j | \{ \omega - \omega_{v_i J_i v_j J_j} - iW \}^{-1} | v_i' J_i' v_j' J_j' \rangle \}. \end{aligned} \quad (1)$$

В (1) v_i, J_i нумеруют состояния поглощающей молекулы; $\langle v_i J_i | M | v_j J_j \rangle$ – матричные элементы оператора дипольного момента; $\rho_{v_i J_i}$ – плотность состояний, W в операторе резольвенты $\{ \}^{-1}$ есть оператор релаксации. В ударном приближении W не зависит от частоты [10, 11]. Диагональные элементы W связаны с полуширинами и сдвигами линий:

$$\langle v_i J_i v_j J_j | W | v_i J_i v_j J_j \rangle = \gamma_{v_i J_i v_j J_j} - i\Delta_{v_i J_i v_j J_j}. \quad (2)$$

Недиагональные элементы W отвечают за смешивание линий. Для их вычисления обычно используются различные аппроксимации, а также правила сумм, связывающие между собой диагональные и недиагональные матричные элементы W . Отметим, что эти расчеты справедливы для частот, близких к центрам линий.

В работе [3] для аппроксимации матричных элементов W выбрана их экспоненциальная зависимость от разности энергий соответствующих уровней. В [4] для нахождения матричных элементов W используется их связь с вращательными сечениями. Описание коэффициента поглощения с этими W

удовлетворительно для экспериментальных данных [3], но обнаруживает расхождение с экспериментами [4], которое увеличивается с ростом давления и по мере удаления от центров линий. Справедливо усматривая в этом проявление неадекватности ударного приближения для описания крыльев линий, авторы [3, 4] видят возможность прогресса в прямых расчетах W , в частности в учете его зависимости от частоты. Основу для такого оптимизма им дают работы [12, 7], где получено частотное поведение матричных элементов оператора релаксации $W(\omega)$ для системы $\text{CO}_2\text{—Ar}$ на основе определенного теоретического подхода. Оставляя обсуждение этого способа расчета до §3, отметим здесь следующее.

При изучении спектров пропускания в [4] авторы сравнивают свои экспериментальные результаты с различными расчетами, в том числе и с расчетами, использующими так называемый «модифицированный» лорентцевский контур:

$$\chi^{ML}(\omega) = \sum_{\nu_i \nu_j} \chi_{\nu_i \nu_j}^L(\omega) \chi(\omega - \omega_{\nu_i \nu_j}) \quad (3)$$

с параметрами для χ , взятыми из [13]. Согласие расчетов, использующих контур (3), с экспериментом характеризуется в [4] как очень удовлетворительное. Тем не менее после признания успеха контура (3) и неудачи приближенного учета смешивания линий авторы [4] продолжают считать, что эта неудача связана лишь с недостаточно точным расчетом оператора релаксации, и не подвергают сомнению важность интерференции в крыльях линий. Между тем успешное применение контура (3) можно рассматривать и как свидетельство важности использования правильной формы контура линии в крыле при отсутствии интерференции. При этом, правда, остается вопрос, не вбирают ли в себя параметры в χ интерференционные эффекты. Однако в случае крыльев линий в ИК-спектрах молекул теория крыльев спектральных линий и ее применения [14–17] дают основание считать, что именно адекватная форма линии в крыле имеет решающее значение. В §2 результаты экспериментов [3, 4] описаны в рамках этой теории.

2. Результаты расчета

Приведем сначала одно соображение общего характера, которое кажется нам существенным для понимания проблемы крыльев линий. Известно, что в асимптотическом случае малых $\Delta\omega$, вблизи от центра линии, контур линии имеет простую форму — дисперсионную. Переход к большим $\Delta\omega$ приводит к отказу от ударного приближения, что обычно трактуется как необходимость учета динамики столкновения и, естественно, приводит к усложнению математической задачи вычисления контура. Сделав этот шаг в сторону от асимптотики центра, большинство теоретических подходов к описанию крыла линии так и остается в рамках упомянутых сложностей. Это может быть оправдано, когда в задаче важны промежуточные частоты. Но когда речь идет о значительном удалении от центра, имеет место другая асимптотика — большие смещенные частоты. Это снова должно привести к достаточно простому выражению для контура, в котором окажутся несущественными детали столкновения, хотя уже по другим причинам, чем в центре линии. Именно такая альтернативная асимптотика рассматривается в теории крыльев спектральных линий [14–17].

В [15–16] при достаточно общих предположениях получено кинетическое уравнение для описания контура линии, содержащее сумму двух членов, каждый из которых становится преобладающим в одном из асимптотических случаев:

$$i(\omega - \omega_{mn}) Q_{mn} + (M\rho_1)_{mn} = (\omega - \omega_{mn})^2 I_{mn} + J_{mn},$$

$$\chi(\omega) = (1/\pi) \text{ReSp}_1 M Q(\omega). \quad (4)$$

В (4) M — оператор дипольного момента; ρ_1 — матрица плотности поглощающей молекулы; I_{mn} , J_{mn} — довольно сложные интегралы, содержащие оператор Q . В случае малых $\Delta\omega$ первый член в правой части (4) пренебрежим и получается обычное дисперсионное выражение для χ . В случае больших $\Delta\omega$ пренебрежим второй член и мы получаем следующее выражение для χ , описывающее далекое крыло i -й линии:

$$\chi = D_a \sum S_i \Delta\omega^{-1-3/a} F(R_i(\Delta\omega), T) = D_a \sum S_i \Delta\omega_i^{-1-3/a} \frac{1}{R_i} \int_0^{R_i} dR e^{-V(R)/kT} R (R_i^2 - R^2)^{-1/2}. \quad (5)$$

В этом выражении оказываются реализованными преимущества, которые дает асимптотика «большие смещенные частоты». Именно при его получении интеграл по времени при вычислении спектра корреляционной функции берется методом стационарной фазы, причем стационарные точки определяются законом сохранения энергии

$$\Delta E_{mn} = \hbar\omega = C_a/R_i^a, \quad (6)$$

где ΔE_{mn} — разность энергий различных состояний системы взаимодействующих молекул, между которыми происходит переход. Таким образом, квантовая задача решения соответствующего уравнения Шредингера сводится к отысканию корней уравнения (6). Классическая траектория движения центров масс важна тоже только в окрестности стационарной точки, и на этом малом участке может быть с достаточным основанием аппроксимирована прямой линией. Все это вместе с участием в усреднении гиббсовского множителя, включающего энергию взаимодействия молекул $V(R)$ и дает искомое выражение (5) для контура в крыле. Параметрами задачи являются параметры выражения, аппроксимирующего разность квантовых энергий взаимодействия молекул (6) a, C_a, D_a , которые находятся из сравнения рассчитанного и экспериментального коэффициентов поглощения. Потенциал $V(R)$ получается из потенциала E_{mn} усреднением по квантовым переменным. В качестве $V(R)$ в расчетах по теории крыльев линий обычно используется потенциал Леннарда-Джонса.

Согласно этой, ставшей для нас уже традиционной, схеме, мы действовали, рассчитывая коэффициент поглощения $\kappa(\omega, P, T)$ для условий, заданных в экспериментах [3, 4].

Контур, используемый в настоящих расчетах, был получен при анализе данных по поглощению CO_2 при разных температурах, приведенных в [18, 19]. Его параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры контура *					
$\text{CO}_2\text{—N}_2$		$\text{CO}_2\text{—CO}_2$			
C_5, D_5	C_{14}, D_{14}	C_8, D_8	C_{10}, D_{10}	C_{16}, D_{16}	
6,6 0,005494	4,8412 0,0005230	6,73 0,001245	5,891 0,00009352		
6,5 0,02418			5,0601 0,0004945		

*) $[C] = \text{см}^{-1-1/a}$; $[D_a] = \text{см}^{-3/a} \text{ Амага}^{-1}$

Простая аппроксимация разности энергий одночленом (6), конечно, не может быть удовлетворительной в широком диапазоне расстояний. Мы выбирали способ «кусочной» аппроксимации ΔE различными одночленами, что находит отражение в форме контура. Различные наборы C_a, D_a относятся к разным интервалам $\Delta\omega$. На рис. 1 показаны составляющие «составного» контура. Построенный таким образом контур, за исключением центральной части, не зависит от γ . Поэтому для сравнения составного и эмпирического контуров [18, 19] на рис. 1 приведены значения $\kappa^L\chi/S$ в случае $\text{CO}_2\text{—N}_2$ для диапазона значений γ от 0,055 до 0,115 $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при $T = 296^\circ\text{К}$. Этот контур позволил воспроизвести температурные вариации отклонений от дисперсионного контура для $\text{CO}_2\text{—CO}_2$ и $\text{CO}_2\text{—N}_2$ (см. [20]), экспериментально полученные в [5].

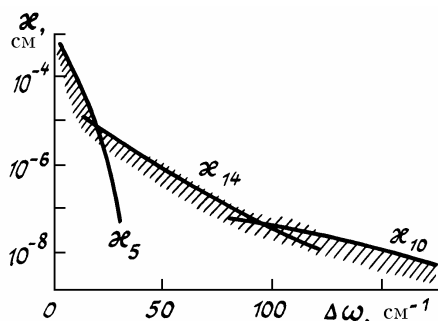


Рис. 1. Контур отдельной линии для CO_2 , уширенного азотом; $\kappa_5, \kappa_{14}, \kappa_{10}$ — части составного контура при $T = 296 \text{ К}$. Заштрихован диапазон значений контура [19] для различных полуширин

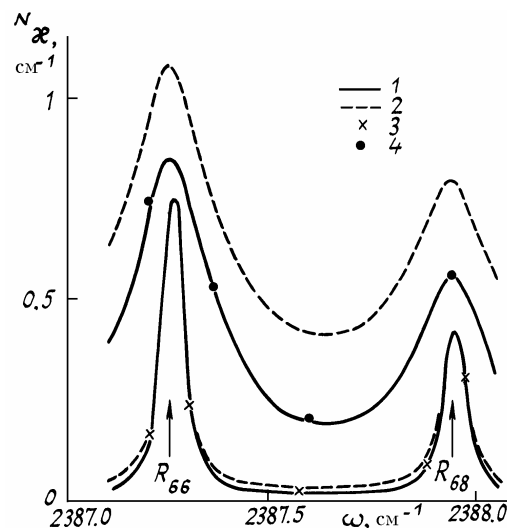


Рис. 2. Коэффициент поглощения $\text{CO}_2\text{—N}_2$, деленный на мольную долю CO_2 , при $T = 301 \text{ К}$; 1 — $N\kappa^{\text{васк}}$, 2 — $N\kappa^L$; $N\kappa^{\text{эксп}}$; 3 — $P = 0,49 \text{ атм}$, 4 — $P = 1,94 \text{ атм}$

Результаты расчета коэффициента поглощения с контуром $\text{CO}_2\text{--N}_2$ приведены на рис. 2, 3 и в табл. 2. Величина N_{χ} есть значение коэффициента поглощения $\chi(\omega, P, T)$, отнесенное к мольной доле CO_2 . Зависимость $\chi(\omega, P, T)$ от давления и температуры воспроизводится вполне удовлетворительно.

Результаты, приведенные на рис. 4, 5 в [3], представляют разделение коэффициента поглощения на составляющие, которые различным образом зависят от давления. Такое разделение является плодотворным при рассмотрении крыльев линий. Аналогичные результаты нашего расчета показаны на рис. 4. Величина $N_{\chi^{\text{сел}}}$ представляет собой ту часть коэффициента поглощения, которая считается с дисперсионным контуром и содержит главным образом вклад двух ближайших линий. Оставшееся поглощение $N_{\chi^{\text{конт}}}$ обусловлено вкладами от крыльев отдаленных линий. Мы обозначили эти части как селективное и континуальное поглощение. Их относительная роль в коэффициенте поглощения существенно зависит от термодинамических условий. Так, при повышении температуры на данной частоте и при данном давлении возрастает вклад селективного поглощения. Повышение же давления может приводить к увеличению вклада континуального поглощения, который постепенно становится все более значительным, причем тем «раньше» по частоте, чем ниже температура. При еще более высоких давлениях поглощение будет целиком определяться крыльями линий. Подобная картина наблюдается, конечно, и в случае чистого CO_2 . На рис. 5 приведены соответствующие зависимости для частоты 2450 см^{-1} за кантом полосы, где при возрастании температуры может быть существенным вклад горячих полос.

Таблица 2

Зависимость коэффициента поглощения $\text{CO}_2\text{--N}_2$ от давления

$T=296 \text{ K}, \omega=2387,62 \text{ см}^{-1}$				$T=370 \text{ K}, \omega=2387,64 \text{ см}^{-1}$			
$P, \text{ атм}$	$N_{\chi^{\text{эксп}}}, \text{ см}^{-1}$	$N_{\chi^{\text{расч}}}, \text{ см}^{-1}$	$\frac{N_{\chi^{\text{расч}}}}{N_{\chi^{\text{эксп}}}}$	$P, \text{ атм}$	$N_{\chi^{\text{эксп}}}, \text{ см}^{-1}$	$N_{\chi^{\text{расч}}}, \text{ см}^{-1}$	$\frac{N_{\chi^{\text{расч}}}}{N_{\chi^{\text{эксп}}}}$
1,00	—	0,490	—	1,0	0,115	0,107	0,93
1,46	0,104	0,102	0,99	2,11	0,490	0,451	0,92
2,42	0,274	0,264	0,96	2,76	0,800	0,738	0,92
3,41	0,489	0,485	0,99	3,34	1,120	1,032	0,92
4,44	0,744	0,751	1,01	3,75	1,350	1,248	0,92
5,35	0,980	1,009	1,03	4,19	1,610	1,500	0,93
6,35	1,230	1,312	1,07	4,90	2,040	1,908	0,94
8,0	—	1,858	—	8,0	—	3,763	—
10,0	—	2,609	—	10,0	—	4,981	—

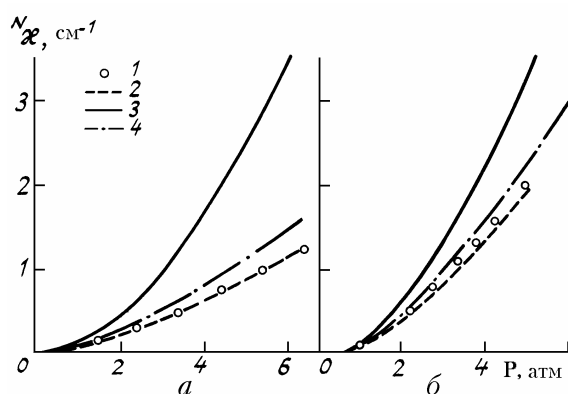


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения N_{χ} ($\text{CO}_2\text{--N}_2$) от давления при двух температурах: 1— $N_{\chi^{\text{эксп}}}$, 2— $N_{\chi^{\text{расч}}}$, 3— $N_{\chi^{\text{сел}}}$, 4— N_{χ} , рассчитанный с перекрытием линий [3]. а) $T = 296 \text{ K}$, $\omega = 2387,62 \text{ см}^{-1}$; б) $T = 370 \text{ K}$, $\omega = 2387,64 \text{ см}^{-1}$

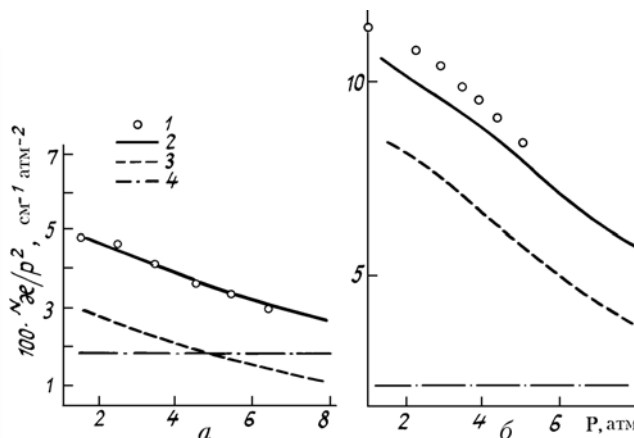


Рис. 4. Зависимость от давления различных составляющих коэффициента поглощения: 1— $N_{\chi^{\text{эксп}}}/P^2$, 2— $N_{\chi^{\text{расч}}}/P^2$, 3— $N_{\chi^{\text{сел}}}/P^2$, 4— $N_{\chi^{\text{конт}}}/P^2$. а) $T = 296 \text{ K}$, $\omega = 2387,62 \text{ см}^{-1}$; б) $T = 370 \text{ K}$, $\omega = 2387,64 \text{ см}^{-1}$

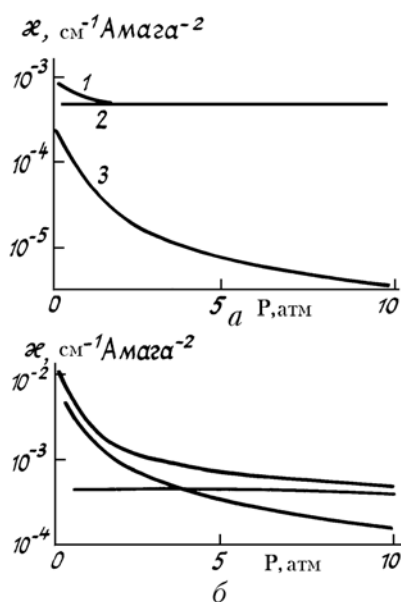


Рис. 5. Полный коэффициент поглощения CO_2 и его селективная и континуальная составляющие при различных температурах как функции давления, $\omega = 2450 \text{ см}^{-1}$; 1 — $\alpha^{\text{полн}}$, 2 — $\alpha^{\text{селе}}$, 3 — $\alpha^{\text{конт}}$. а) $T = 300^\circ\text{K}$; б) $T = 627^\circ\text{K}$

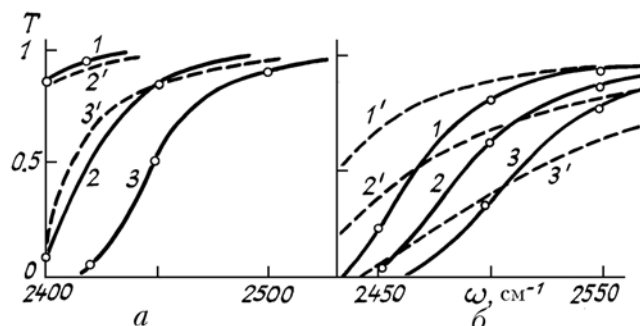


Рис. 6. Спектр пропускания. $\text{CO}_2\text{—N}_2$ при $T = 291 \text{ K}$, $l = 4,4 \text{ см}$, точки — эксперимент [4], штриховые — расчет с учетом смешивания линий [4], сплошные кривые — наш расчет: а) 1, 1' — $\rho = 1,62 \text{ Амага}$; 2, 2' — $\rho = 7,27 \text{ Амага}$; 3, 3' — $\rho = 17 \text{ Амага}$; б) 1, 1' — $\rho = 29,3 \text{ Амага}$; 2, 2' — $\rho = 51,5 \text{ Амага}$; 3, 3' — $\rho = 77,1 \text{ Амага}$

В области за кантом полосы $4,3 \text{ мкм}$ при нормальной температуре поглощение практически полностью определяется крыльями линий и представляет собой наиболее удобный объект для испытания теории крыльев линий. Как показывает рис. 6, она успешно выдерживает это испытание.

Таким образом, экспериментальные данные [3, 4] получают адекватное описание в рамках теории крыльев линий, использующей представление о $\alpha(\omega, P, T)$ в виде суммы вкладов, обусловленных отдельными линиями, имеющими крылья правильной формы.

3. Об особенностях расчета коэффициента поглощения в крыльях линий

В этом заключительном параграфе мы отметим кратко сходство и различие двух теоретических подходов к проблеме крыльев линий: через расчет матричных элементов оператора релаксации [12, 7] и через асимптотику «большие смещенные частоты» [14–16], предполагая в дальнейшем более подробное изложение такого сравнительного анализа.

1. Выражение (1) получено в работе Фано [21] с использованием факторизации матрицы плотности с условием $V = 0$. Если иметь в виду факторизацию без выбрасывания потенциала ММВ, что возможно в рамках полуклассического представления [22], то метод резольвенты Фано, использованный в [12, 7], и метод кинетических уравнений [14–16] эквивалентны.

2. Использование в расчете в явном виде закона сохранения энергии при поглощении света и межмолекулярного взаимодействия при статистическом усреднении является главным в теории крыльев линии (см. [14] для обзора более ранних работ); эти элементы присутствуют и в работах [12, 7].

3. Факторы, упомянутые в п. 2, являются определяющими для спектрального и температурного хода коэффициента поглощения в крыльях (см. [14–16] и ссылки в них). Их влияние настолько существенно, что, например, решение уравнения Шредингера в [12], в процессе которого отбрасывались члены того же порядка, что и оставленные, тем не менее позволило получить коэффициент поглощения для системы $\text{CO}_2\text{—Ar}$ [12], практически совпадающий с экспериментом и с расчетом по теории крыльев линий [23].

4. Если иметь в виду пп. 1–3, то, на первый взгляд, кажутся неожиданными противоположные выводы о роли интерференции, сделанные на основе двух подходов. Так, авторы [12, 7] получают для диагональных и недиагональных матричных элементов матрицы релаксации величины одного порядка. По оценкам теории крыльев линий [15] интерференционный вклад в коэффициент поглощения в крыльях не превышает 15–20% и падает с ростом смещенной частоты. Как видно из пп. 1–3, исходные положения обоих подходов совпадают. Различия же возникают в процессе принятия приближений и в численной реализации.

Таким образом, оба подхода развиваются в одном русле, правда, с некоторым смещением во времени, и должны приводить к примерно одинаковым результатам. Различия, отмеченные в п. 4, будут обсуждены в следующей публикации.

1. Winter B.N., Silverman S.S., Benedict W.S. //J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1964. V. 4. № 4. P. 527–538.
2. Burch D.E., Gryvnaк D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. //J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59. № 3. P. 267–280.
3. Hartmann J.M., Rosenmann L., Taine J. //J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1988. V. 40. № 2. P. 93–99.
4. Hartmann J.M. //J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 6. P. 2944–2950.
5. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. //J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1986. V. 36. № 6. P. 521–538.
6. Boissoles J., Boulet C., Robert D., Green S. //J. Chem. Phys., 1987. V. 87. № 6. P. 3436–3446.
7. Boissoles J., Menoux V., Le Doucen R., Boulet C., Robert D. //J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 4. P. 2163–2171.
8. Spänkuch D. //AUnosph. Res. 1989. V. 23. P. 323–344.
9. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. //J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1984. V. 31. № 6. P. 521–543.
10. Smith E.W. //J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6658–6673.
11. Lam K.S. //J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1977. V. 17. № 3. P. 351–383.
12. Boulet C., Boissoles J., Robert D. //J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 2. P. 625–634.
13. Menoux V., Le Doucen R., Boulet C. //Appl. Optics. 1987. V. 26. № 3. P. 554–562.
14. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
15. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
16. Творогов С.Д. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 13–26.
17. Творогов С.Д., Родимова О.Б., Несмелова Л.И. //Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 5. С. 468–484.
18. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. //Appl. Optics 1985. V. 24. №6. P. 897–906.
19. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A. //Appl. Optics. 1985. V. 24. № 22. P. 3899–3907.
20. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 3–18.
21. Fano U. //Phys. Rev. 1963. V. 131. № 1. P. 259–268.
22. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
23. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. //Спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 4–16.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
29 апреля 1991 г.

L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova, S.D. Tvorogov. On the Pressure Dependence of Absorption Coefficient in the Wing of the CO₂ 4.3 μm Band.

The absorption coefficient in the wing of the CO₂ 4.3 μm band for the densities up to 80 Amagat is calculated using the spectral line wing theory. The calculated and measured data show a good agreement. The attention is drawn to the similarity and difference of the present theoretical approach and the approach based on the calculation of matrix elements of the relaxation operator.