

О.Б. Родимова

Контур спектральных линий CO₂ при самоуширении от центра до далекого крыла

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.

Выражение для контура спектральной линии, полученное на основе теории крыльев линий, использовано, чтобы с помощью нелинейного метода наименьших квадратов определить один набор параметров, описывающий совокупность экспериментальных данных, относящихся к чистому CO₂ для различных температур и спектральных интервалов. В качестве исходной спектроскопической информации использовался HITRAN-86. Полученные наборы параметров, относящиеся к квантовому и классическому потенциалам взаимодействия, обеспечивают описание экспериментальных данных по коэффициенту поглощения в крыльях полос 1,4; 2,7; 4,3 и 15 мкм CO₂ в зависимости от частоты и температуры с точностью эксперимента.

1. Теоретические подходы к описанию поглощения в далеких крыльях линий

Форма контура спектральной линии в ее центральной части достаточно хорошо изучена. При нормальных температурах и давлениях она описывается лорентцевским контуром

$$k(\omega) \sim \frac{S}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + (\omega - \omega_0)^2}, \quad (1)$$

где S – интенсивность линии; α – ее полуширина; ω_0 – частота центра линии и ω – текущая частота. Известно также, что контур в крыле спектральной линии отличен от лорентцевского, причем в близком крыле может превышать его, переходя к экспоненциальному спаду в далеком крыле. Несмотря на достаточно пристальное внимание исследователей, вплоть до последнего времени в литературе не сформировалась единая точка зрения на проблему и продолжают применяться различные теоретические варианты описания поведения контура в крыле спектральной линии.

Физическая система, которую надлежит рассматривать в задаче о поглощении света веществом, представляет собой макроскопический объем, содержащий N молекул. Она включает взаимодействие молекул с излучением и межмолекулярные взаимодействия, так что записанные для нее квантовые уравнения, хотя и простые по форме, не могут быть решены непосредственно. Традиционными являются следующие упрощения. Прежде всего разделяются активная, поглощающая свет, молекула и остальные, буферные, определяющие статистическую ситуацию, т.е. в итоге функция корреляции дипольного момента $\Phi(t)$ будет содержать статистическую часть и часть, относящуюся к взаимодействию двух молекул. Одним из возможных подходов является построение модельных корреляционных функций (см., например, [1, 2]). В рамках расчетов

функций корреляции существуют два подхода к расчету коэффициента поглощения – использование кинетических уравнений для функции корреляции дипольного момента и метод резольвенты [3–5], которые являются теоретически эквивалентными.

Следующим естественным упрощением является переход к малым или большим смещенным частотам. В первом случае предположение о мгновенности соударения приводит как раз к лорентцевскому (дисперсионному) контуру линии. Для больших смещенных частот необходимы определенные предположения о взаимодействии с буферными молекулами. В статистическом приближении молекулярное окружение рассматривается как источник стационарного возмущения уровня активной (поглощающей свет) молекулы, когда другие молекулы полагаются закрепленными на некотором расстоянии R от активной молекулы. При этом в выражении для контура линии при асимптотическом переходе к большим смещенным частотам появляется степенной множитель

$$k(\omega) \sim |\omega - \omega_0|^{-a}, \quad (2)$$

характеризующий так называемый статистический контур. Идея статистического описания (квазистатистическое приближение) в рамках метода резольвенты при классических координатах ядер была успешно применена Розенкранцем [6, 7] для описания поглощения в крыле линии применительно к окну прозрачности 8–12 мкм водяного пара. Дальнейшее развитие она получила в работах Ма и Типпинга (см., например, [8, 9] и ссылки в них). Однако переход от полной квантовой задачи к полуклассическому варианту в квазистатистическом приближении в этих работах фактически производится путем объявления межмолекулярного расстояния параметром в полном гамильтониане, что не является удовлетворительным с точки зрения последовательного теоретического описания.

Более строгий вариант перехода к полуклассическому описанию, когда движения центров масс молекул рассматриваются классически, в то время как бинарная задача остается квантовой, реализован в теории крыльев линий [10–13] с использованием метода полуклассического представления [14] в формализме кинетических уравнений. Было получено кинетическое уравнение для функции корреляции дипольного момента, такое, что асимптотические случаи для больших и малых смещенных частот разделяются в самом уравнении [13, 15]. Аналитическое выражение для контура линии поглощения, единое для всех смещенных частот $\Delta\omega$, получить ab initio не удается. Поэтому два асимптотических варианта – центр линии (малые $\Delta\omega$) и крыло линии (большие $\Delta\omega$) – снова рассматриваются отдельно.

В теории крыльев линий общее кинетическое уравнение записывается для больших $\Delta\omega$ и фигурирующая в нем временная квантовая задача для взаимодействующих активной и буферной молекул рассматривается при классическом движении центров масс. Спектральный коэффициент поглощения выражается через решение кинетического уравнения с точностью до множителя следующим образом:

$$\kappa(\omega) = \text{Re Tr}_x M Q = \sum_{n,n'} M_{n'n} \text{Re} Q_{nm'}, \quad (3)$$

где M – дипольный момент активной (взаимодействующей с полем) молекулы; Tr_x – операция «шпур» по ее внутримолекулярным переменным x ; в матричных элементах $(\dots)_{nm'} \equiv \langle n | \dots | n' \rangle$ фигурируют собственные функции $|n\rangle$ гамильтониана $H_1(x)$ активной молекулы. Кинетическое уравнение относительно $Q_{nm'}$ для асимптотического случая «большие смещенные частоты» имеет вид

$$i(\omega - \omega_{nm'}) Q_{nm'} + M_{nm'} \rho_n^{(1)} = (\omega - \omega_{nm'})^2 (\hat{Y} Q)_{nm'} \quad (4)$$

с супероператором \hat{Y} , включающим описание взаимодействия активной молекулы с окружением. В (4) $\omega_{nm'} = (W_n^{(1)} - W_{n'}^{(1)})/\hbar$, $W_n^{(1)}$ – собственные значения H_1 ; $\rho_n^{(1)} \equiv \langle n | \rho^{(1)} | n \rangle$ для гиббсовской матрицы плотности $\rho^{(1)}$ активной молекулы:

$$\text{Re} Q_{nm'} = (\omega - \omega_{nm'}) \sum_{n_1, n_2} (\text{Re} Y_{nm', n_1 n_2}) \frac{M_{n_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{\omega - \omega_{nm'}}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{Re} Y_{nm', n_1 n_2} &= \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \times \\ &\times \sum_{\alpha\alpha'} \langle \langle n\alpha | \hat{S} | n_1\alpha' \rangle \rho_\alpha^{(2)} \langle n_2\alpha' | \hat{S}^{-1} | n'\alpha \rangle \rangle_{st}; \quad (6) \\ i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} &= \{H_1(x) + H_2(y) + U[x, y(\mathbf{r}(t))]\} \hat{S}. \quad (7) \end{aligned}$$

Уравнение (7) – временное бинарное уравнение Шредингера относительно квантовых состояний активной и буферной (y – внутримолекулярные степени

свободы последней) молекул при классическом движении центров масс ($\mathbf{r}(t)$ – вектор, соединяющий центры масс); $H_2(y)$ – гамильтониан буферной молекулы; $\rho^{(2)}$ – ее гиббсовская матрица плотности; \hat{S} – оператор эволюции; $|\alpha\rangle$ – собственные функции H_2 ; $U(x, y | \mathbf{r}(t))$ – кулоновская энергия межмолекулярного взаимодействия. Далее следует решение временной бинарной задачи (7) через собственные функции и собственные значения стационарной задачи, в которую время входит как параметр

$$(H_1 + H_2 + U) \chi_{n\alpha}(t) = W_{n\alpha}(t) \chi_{n\alpha}(t). \quad (8)$$

В решении присутствует величина разности энергий взаимодействующих молекул. Когда решение подставляется в выражение для коэффициента поглощения, появляется интеграл, который оценивается асимптотически при больших смещенных частотах, давая δ -функцию из-за наличия этой разности:

$$\begin{aligned} \int_0^{t^*} dt \exp \left[i\omega t + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [W_{n'\alpha'}(t') - W_{n\alpha}(t')] dt' \xi(t) \right] \rightarrow \\ \rightarrow \delta(\omega - \omega_{n_1 n_2} - \omega_{n_1 n_2 \alpha'}), \quad (9) \\ \omega_{n_1 n_2 \alpha'} = (1/i\hbar) (\tilde{W}_{n_1 \alpha} - \tilde{W}_{n_2 \alpha}). \end{aligned}$$

В результате классическую задачу надо рассматривать лишь в окрестности именно этой точки. Операция статистического усреднения дает экспоненту с потенциалом классической задачи. До настоящего момента расчет точный. Далее вводятся следующие приближения.

В окрестности точки, где происходит поглощение, действительная траектория аппроксимируется прямолинейным участком

$$r(t) = \sqrt{r^2 + v^2} |t - t_0|^2. \quad (10)$$

Квантовая задача относительно $W_{n\alpha}$ не решается, а параметризуется, причем возникают постоянные $C_{jv_j'v'\alpha}$ и a :

$$\omega_{jv_j'v'\alpha} = \frac{C_{jv_j'v'\alpha}}{r^a}. \quad (11)$$

Через постоянную D обозначены комбинации матричных элементов квантовой задачи о внутримолекулярных взаимодействиях:

$$\begin{aligned} D &= 32 \frac{\pi^2}{a} \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{m_1 + m_2} \times \\ &\times \sum_{v'v'} \sum_{\alpha} \rho_\alpha^{(2)} \frac{|M_{jv_j'v'}|^2}{\sum_{v'} |M_{jv_j'v'}|^2} (|C_{jv_j'v'\alpha}|^{3/a} + \\ &+ \sum_{v_1} |C_{jv_1 j'v'\alpha}|^{3/a} \frac{|M_{jv_1 j'v'}|^2}{|M_{jv_j'v'}|^2} \frac{\langle jv\alpha | U \tilde{Q}_+ | jv_1\alpha \rangle}{V} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{v_2} |C_{jv_2}|^{3/a} \left| \frac{M_{jv_2}}{M_{jv_2'}} \right|^2 \frac{\langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v_2'\alpha \rangle}{V} + \\
& + \sum_{v_1v_2} |C_{jv_1j'v_2\alpha}|^{3/a} \left| \frac{M_{jv_1j'v_2}}{M_{jv_1j'v_2'}} \right|^2 \times \\
& \times \frac{\langle jv\alpha | U \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle \langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v_2'\alpha \rangle}{V^2}. \quad (12)
\end{aligned}$$

В (12) $n \rightarrow jv$, где j нумерует энергетические уровни, v – индекс вырождения; $\tilde{\Omega}_+, \tilde{\Omega}_+^*$ – операторы Меллера, связывающие начальное и конечное состояние в процессе взаимодействия молекул; V – классический потенциал межмолекулярного взаимодействия; $\frac{mv_0^2}{2} - \frac{mv'^2}{2} = V(\mathbf{r}_{\min})$, $\mathbf{v}_0, \mathbf{v}'$ – начальная скорость

центра масс и скорость в точке \mathbf{r}_{\min} – точке максимального сближения молекул на классической траектории; m_1 и m_2 – массы активной и буферной молекул.

В окончательное выражение для коэффициента поглощения входят, таким образом, известные физические величины. Это квантовый потенциал межмолекулярного взаимодействия, который аппроксимируется на различных участках потенциальной кривой обратной степенью расстояния $\sim C_a/R^a$, и так называемый классический потенциал межмолекулярного взаимодействия $V(R)$, который получается из первого с помощью определенной процедуры усреднения.

2. Выражение для контура в теории крыльев линий

Коэффициент поглощения на частоте ω , обусловленный поглощением отдельной j -й линией с центром ω_j на расстояниях между молекулами, отвечающих аппроксимации C_a/R^a квантового потенциала межмолекулярного взаимодействия, имеет вид

$$\begin{aligned}
\kappa_a(\omega) & \sim S_j G_W(\omega, \omega_j, T, P) = \\
& = S_j D_{aj} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a}} \frac{1}{r_j} \int_0^{r_j} \frac{e^{-V(r,T)/kT}}{\sqrt{r_j^2 - r^2}} r dr = \\
& = S_j D_{aj} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a}} F(r_j), \quad (13)
\end{aligned}$$

где

$$r_j = \frac{C_a}{|\omega - \omega_j|^{1/a}}; \quad D_{aj} = D_a \gamma_j; \quad (14)$$

$$F(r_j) = \frac{1}{r_j} \int_0^{r_j} \frac{e^{-V(r,T)/kT}}{\sqrt{r_j^2 - r^2}} r dr; \quad (15)$$

j нумерует отдельные линии; S_j – интенсивность отдельной линии. Расчетное выражение для контура

отдельной линии представляет собой кусочно-непрерывную функцию согласно аппроксимации квантового потенциала, каждый участок которой отвечает определенному значению a :

$$\begin{aligned}
\kappa(\omega) & = \\
& = \begin{cases} \kappa_{\text{Lor}}(\omega), & \Delta\omega < \Delta\omega_{\min 1} \\ \left. \begin{array}{l} \kappa_{\text{Lor}}(\omega), \kappa_{\text{Lor}}(\omega) > \kappa_{a_1}(\omega) \\ \kappa_{a_1}(\omega), \kappa_{\text{Lor}}(\omega) < \kappa_{a_1}(\omega) \end{array} \right\} & \Delta\omega_{\min 1} < \Delta\omega < \Delta\omega_{\min 2} \\ \left. \begin{array}{l} \kappa_{a_1}(\omega), \kappa_{a_1}(\omega) > \kappa_{a_2}(\omega) \\ \kappa_{a_2}(\omega), \kappa_{a_1}(\omega) < \kappa_{a_2}(\omega) \end{array} \right\} & \Delta\omega_{\min 2} < \Delta\omega < \Delta\omega_{\min 3} \\ \left. \begin{array}{l} \kappa_{a_2}(\omega), \kappa_{a_2}(\omega) > \kappa_{a_3}(\omega) \\ \kappa_{a_3}(\omega), \kappa_{a_2}(\omega) < \kappa_{a_3}(\omega) \end{array} \right\} & \Delta\omega > \Delta\omega_{\min 3} \end{cases} \quad (16)
\end{aligned}$$

Параметры такого составного контура находятся из сравнения экспериментальных и расчетных данных. Как правило, экспериментальным данным в определенных интервалах частот сопоставляются определенные слагаемые C_a/R^a , так что соответствующие параметры могут быть в ряде случаев найдены независимо для разных спектральных интервалов. Типичный вид контура отдельной линии с учетом его поведения в крыле приведен на рис. 1.

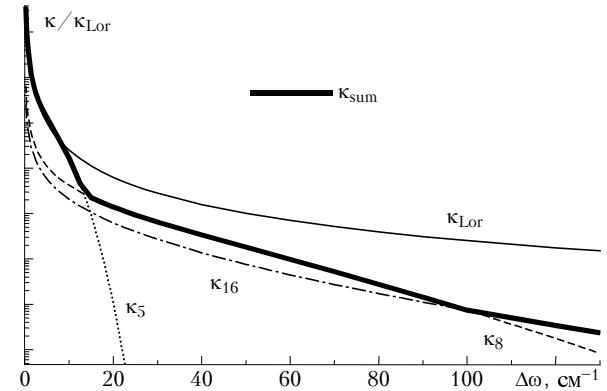


Рис. 1. Составной контур для полосы 4,3 мкм CO_2 при самоуширении

Как видно, отдельные составные части крыла сменяют друг друга по мере того, как одна из них начинает превышать другую.

Классический потенциал $V(R, T)$ межмолекулярного взаимодействия по своей природе зависит от температуры и, как правило, в расчетах берется в виде потенциала Леннарда–Джонса. Он входит в функцию $F(R)$, которая является множителем в коэффициенте поглощения и в большой степени определяет спектральную и температурную зависимости коэффициента поглощения.

Теория крыльев спектральных линий разрабатывается авторами и применяется для интерпретации экспериментальных данных по поглощению в крыльях линий и полос уже более 25 лет. Подчеркнем еще раз, что параметры в выражении для контура линии связаны лишь с потенциалом межмолекулярного взаимодействия и находятся при минимизации отклонений рассчитанных значений коэффициента поглощения от экспериментальных. С помощью этой теории были интерпретированы, по мере их появления, эксперимен-

тальные данные по поглощению в крыльях различными газами, в различных спектральных интервалах и при разных температурах. Наибольшее внимание было уделено поглощению CO_2 , а в нем – полосе 4,3 мкм CO_2 , так как крыло этой полосы подробнее других исследовано экспериментально. Параметры контура (т.е. потенциала) ранее находились с помощью ручной подгонки и с учетом ограниченного числа линий в полосе. В настоящее время состояние дел в спектроскопии предполагает использование спектроскопических баз данных. Поэтому в последнее время была предпринята попытка использовать имеющиеся данные по поглощению, чтобы с помощью нелинейного метода наименьших квадратов определить один набор параметров, описывающий всю совокупность экспериментальных данных, относящихся к определенной газовой смеси в рассматриваемой полосе поглощения. В качестве исходной спектроскопической информации использовался банк спектральных данных HITRAN [18].

Коэффициент поглощения на частоте ω , обусловленный поглощением всеми линиями, находящимися в пределах $\pm \Delta\omega_{\text{lim}}$ от центра каждой линии, можно записать как

$$\kappa(\omega, T, P) = \sum_j \frac{\omega}{\omega_j} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})}{(1 - e^{-\hbar\omega_j/kT})} \times S_j(T) G(\omega, \omega_j, T, P). \quad (17)$$

В банках спектральных данных приводятся характеристики спектральных линий при определенной температуре T_0 . В банке HITRAN [18] $T_0 = 296$ К. Тогда интенсивность j -й линии при произвольной температуре T есть

$$S_j(T) = S_j(T_0) \frac{(1 - e^{-\hbar\omega_j/kT})}{(1 - e^{-\hbar\omega_j/kT_0})} \times \exp\left[-C_2 E_j \frac{(T_0 - T)}{T_0 T}\right] \frac{Q_v(T_0) Q_R(T_0)}{Q_v(T) Q_R(T)}, \quad (18)$$

где Q_v и Q_R – колебательная и вращательная статистические суммы соответственно; E_j (см^{-1}) – энергия нижнего уровня, с которого осуществляется переход; $S = \text{см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{мол})$; $C_2 = hc/k = 1,439$ $\text{см} \cdot \text{град}$. Для CO_2 $Q_R(T_0)/Q_R(T) \sim (T_0/T)$ и коэффициент поглощения κ ($\text{см}^2 \cdot \text{мол}^{-1}$) имеет вид

$$\kappa(\omega, T, P) = \sum_j \frac{\omega}{\omega_j} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})}{(1 - e^{-\hbar\omega_j/kT_0})} S_j(T_0) \times \exp\left[-C_2 E_j \frac{(T_0 - T)}{T_0 T}\right] \frac{Q_v(T_0)}{Q_v(T)} \left(\frac{T_0}{T}\right) G(\omega, \omega_j, T, P).$$

При достаточно малых ω_j , когда частота центра линии становится сравнимой со смещенной частотой, в выражении для контура линии нужно учитывать член с суммой частот, т.е.

$$G(\omega, \omega_j, T, P) = G^-(\omega, \omega_j, T, P) + e^{-\hbar\omega_j/kT} G^+(\omega, \omega_j, T, P). \quad (20)$$

Это необходимо делать, например, для полосы 15 мкм CO_2 . В иных случаях в (19) предполагается

$$G(\omega, \omega_j, T, P) = G^-(\omega, \omega_j, T, P).$$

Ниже приведены результаты расчета коэффициентов поглощения CO_2 в случае самоуширения с использованием формул (13)–(20) при минимизации параметров a , C_a , D_a для полос 1,4; 2,7; 4,3 и 15 мкм.

3. Поглощение CO_2 при самоуширении для различных температур в крыле полосы 4,3 мкм

Спектральный интервал в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 играет особую роль в исследованиях крыльев молекулярных ИК-спектров. Именно здесь впервые было обнаружено экспоненциальное поведение $\kappa(\omega)$ в далеком крыле. При этом спектральный ход $\kappa(\omega)$ известен достаточно хорошо, исследована также зависимость $\kappa(\omega)$ от вида уширяющего газа, а в последнее время активно изучается и температурная зависимость $\kappa(\omega, T)$ (см., например, [19–22]). Упомянем также и некоторые из многочисленных расчетов поглощения в этом спектральном интервале [9, 22]. Подробный обзор экспериментальных и теоретических работ, относящихся к крылу полосы 4,3 мкм CO_2 , представлен в [23].

Применение теории крыльев линий к изучению поглощения водяного пара в интервале 8–12 мкм и углекислого газа в крыле полосы 4,3 мкм началось с работы [10], которая уже, в сущности, заложила основы понимания физики процесса и не утратила своего значения до сих пор. Далее, в ряде работ (см. [13, 16, 17, 23] и ссылки в них) уточнялись теоретические положения, смысл употребляемых параметров и их численные значения. Существенными положениями явились представления о решающей роли в рассматриваемом поглощении отталкивательной ветви квантового потенциала межмолекулярного взаимодействия, о возможности его аппроксимации набором членов с обратной зависимостью от расстояния и о зависимости классического потенциала от температуры. Параметры были ранее найдены нами в случае полосы 4,3 мкм CO_2 для разных спектральных участков и для разных температур с помощью ручной подгонки. В рамках изложенной схемы всегда удавалось подобрать параметры контура так, чтобы обеспечить согласие с экспериментальными данными в пределах их точности. Некоторое неудовлетворение оставалось, однако, из-за трудностей подгонки параметров одновременно для крыла и микроокон при разных температурах. В настоящей статье была предпринята попытка использовать имеющиеся данные по поглощению, чтобы с помощью нелинейного метода наименьших квадратов определить один набор параметров, описывающий совокупность известных нам результатов измерений поглощения, относящихся к определенной газовой смеси.

Отметим прежде всего роль функции $F(R)$ в описании поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 . На рис. 2 показаны отношения экспериментальных коэффициентов различных смесей [22, 26] и отношения соответствующих функций $F(R)$. Их качественное подобие позволяет утверждать, что именно эти функции отражают наиболее существенные черты, присущие поглощению в разных газовых смесях.

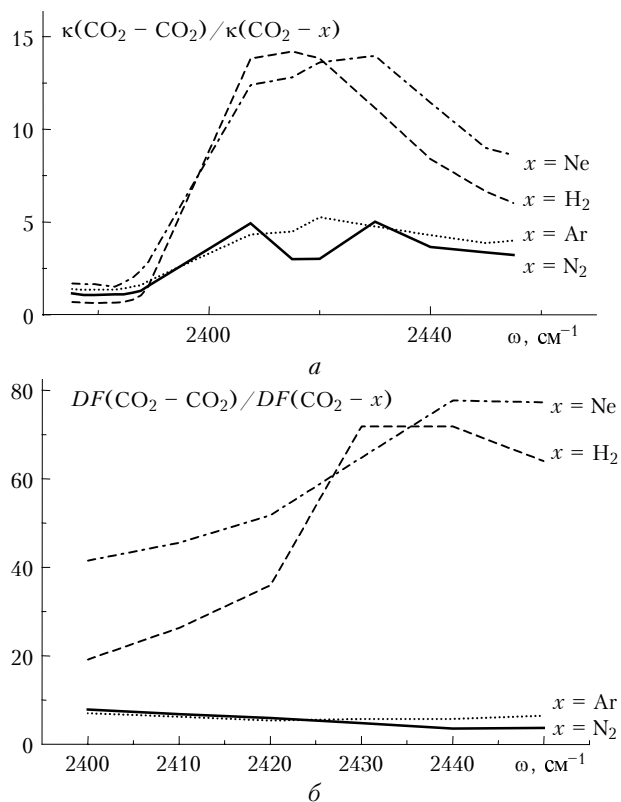


Рис. 2. Отношения экспериментальных коэффициентов поглощения CO_2 в крыле полосы 4,3 мкм при различных уширяющих газах. Экспериментальные данные для самоуширения взяты из [26], для остальных смесей из [22, 26] (а); отношения функций F в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 при различных уширяющих газах, оцененных для $a = 10$ (б)

Кроме того, отметим, что температурная зависимость коэффициента поглощения, помимо температурной зависимости интенсивности линии, в основном определяется классическим потенциалом $V(R)$ межмолекулярного взаимодействия, взятого в расчетах в виде потенциала Леннарда-Джонса, входящего в функцию $F(R)$, параметры которого и зависят от температуры (рис. 3).

Нахождение параметров квантового потенциала производится поэтапно. Описание данных в крыле полосы 2400–2500 cm^{-1} при нормальной температуре

требует, в основном, знания параметров далекого крыла ($a = 8$ и 16), и именно они находятся в процессе минимизации при некоторых заданных C_5 , D_5 и при ϵ , σ в потенциале Леннарда-Джонса, взятых из

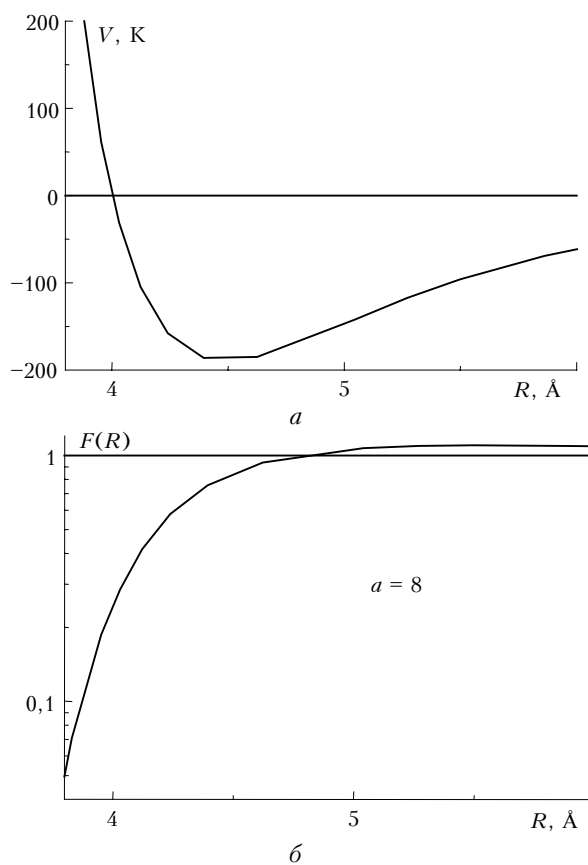


Рис. 3. Классический потенциал межмолекулярного взаимодействия, взятый для CO_2 в виде потенциала Леннарда-Джонса, $4\epsilon/k = 760$ К, $\sigma = 4,0$ Å (а); функция $F(R)$, определяющая поведение контура линии в крыле (б)

термодинамических измерений. Следующим этапом является нахождение C_5 , D_5 с использованием данных по поглощению в микроокнах в пределах полосы 2350–2400 cm^{-1} при полученных C_8 , D_8 , C_{16} , D_{16} . Константы $\Delta\omega_{\min 2}$, $\Delta\omega_{\min 3}$ введены для того, чтобы избежать лишних сравнений, константа $\Delta\omega_{\min 1}$ определяет переход от лорентцевского центра к близкому крылу и может зависеть от давления. Данные по поглощению в далеком крыле полосы при различных температурах служат для нахождения параметров классического потенциала ϵ , σ , которые таким образом оказываются зависящими от температуры.

В первой строке табл. 1 приведены значения параметров контура для линий в полосе 4,3 мкм CO_2 ,

Таблица 1

Параметры квантового потенциала для различных полос CO_2								
Полоса, мкм	C_5	D_5	C_8	D_8	C_{16}	D_{16}	C_{20}	D_{20}
4,3	6,5	0,2	6,73	0,015	5,0601	0,0053	–	–
»	6,5906	0,18468	6,722	0,011222	5,0368	0,005509	–	–
1,4	–	–	6,722	0,022	5,0369	0,005486	–	–
2,7	–	–	6,722	0,014	5,0369	0,009	4,88	0,005
15	6,5	0,0005	7,6	0,00000665	–	–	–	–

полученные с помощью ручной подгонки [24] (см. также [13, 25]), а далее – в рамках описанной выше процедуры с помощью нелинейного метода наименьших квадратов для рассмотренных полос.

На рис. 4 приведены отклонения рассчитанных коэффициентов поглощения от экспериментальных

для микроокон [27] и крыла [26] полосы 4,3 мкм CO_2 при нормальной и пониженной температурах. Рис. 5 представляет отклонения рассчитанных коэффициентов поглощения от экспериментальных [28, 29] для крыла полосы 4,3 мкм CO_2 при повышенных температурах. Квантовый потенциал взаимодействия,

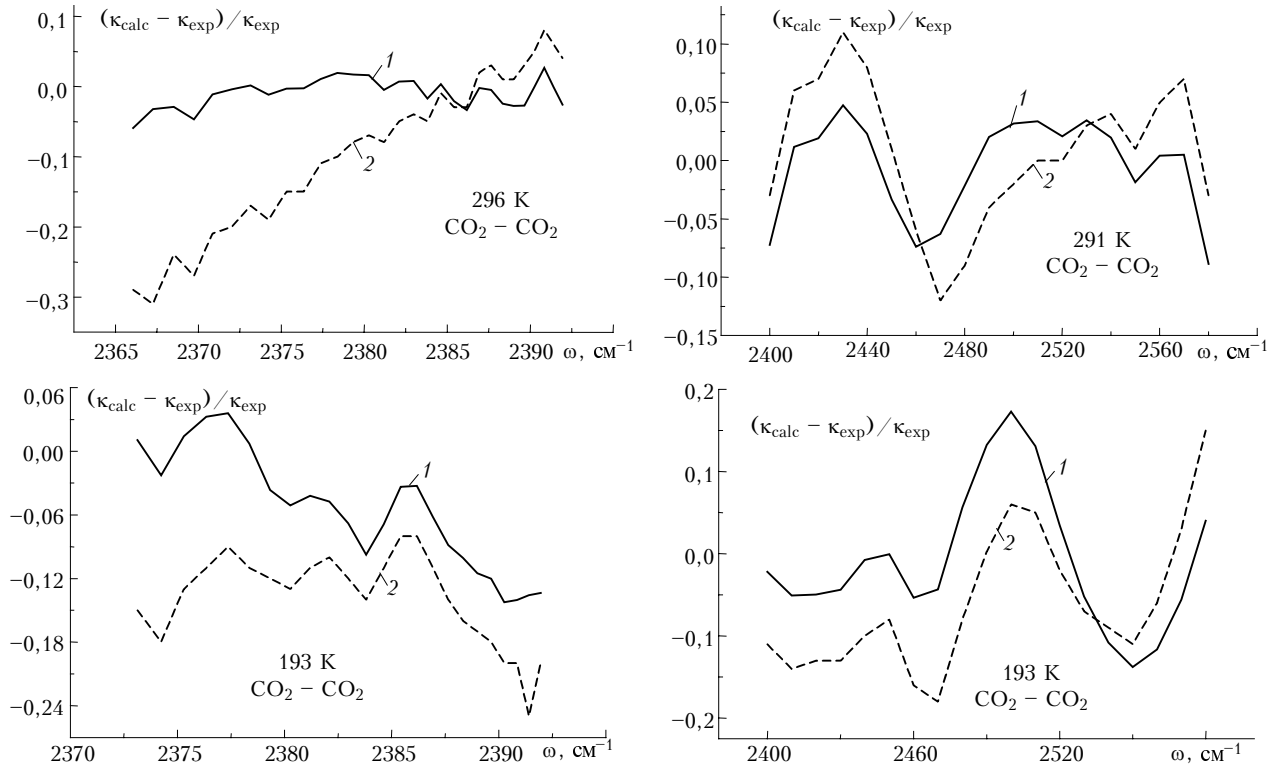


Рис. 4. Отклонения рассчитанных коэффициентов поглощения от экспериментальных в полосе 4,3 мкм CO_2 : слева – в микроокнах; справа – в крыле полосы. Кривые 1 – расчет методом наименьших квадратов; кривые 2 – ручная подгонка

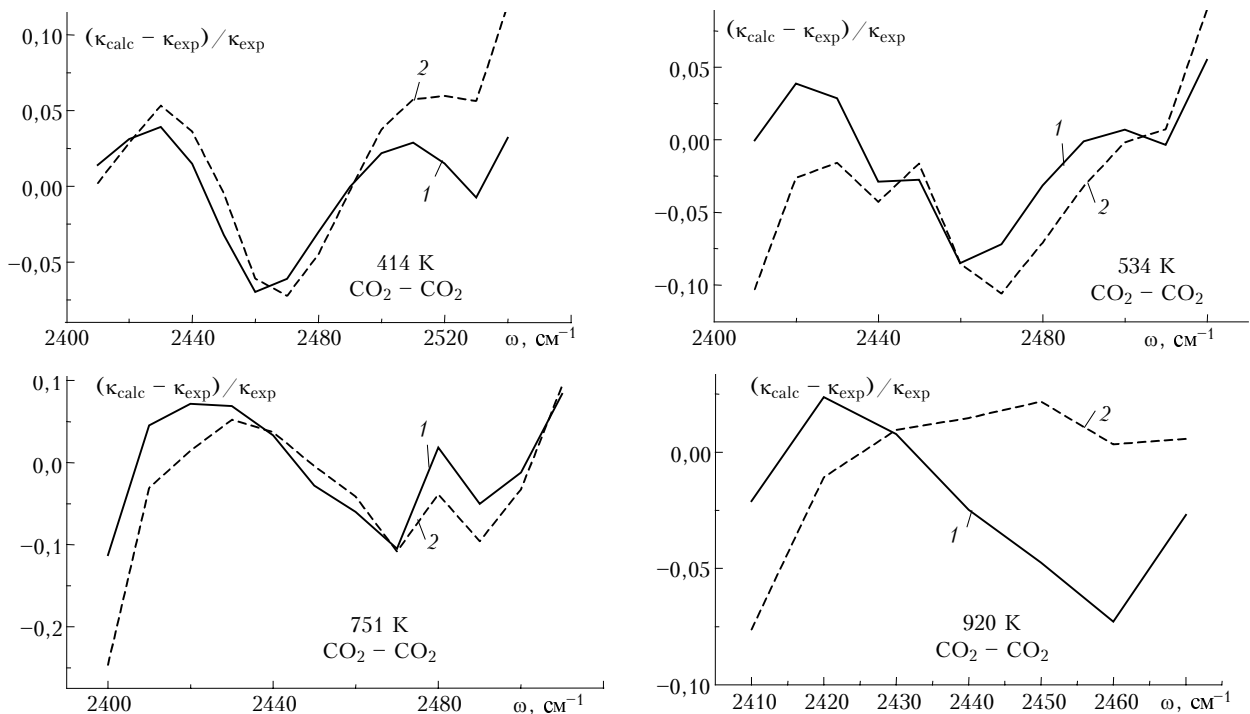


Рис. 5. Отклонения рассчитанных коэффициентов поглощения от экспериментальных при повышенных температурах в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 . Кривые 1 – расчет методом наименьших квадратов; кривые 2 – ручная подгонка

аппроксимированный с помощью обратных степеней расстояния $\Delta E_a \sim \Delta \omega_a = (C_a/R)^a$, с использованными в расчете параметрами приведен на рис. 6.

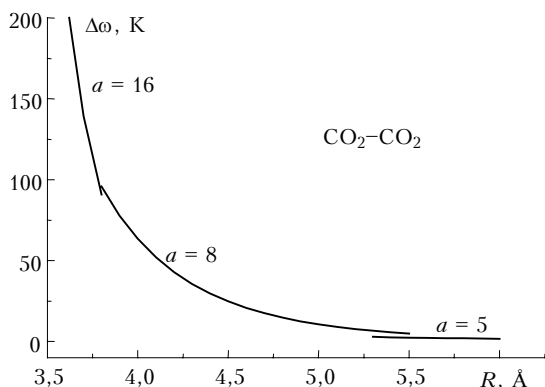


Рис. 6. Аппроксимации квантового потенциала взаимодействия $\Delta E \sim \Delta \omega = (C/R)^a$, использованные в расчете

В масштабах рисунка он практически совпадает с полученным ранее при ручной подгонке. Поведение параметров классического потенциала ϵ , σ в зависимости от температуры показано на рис. 7.

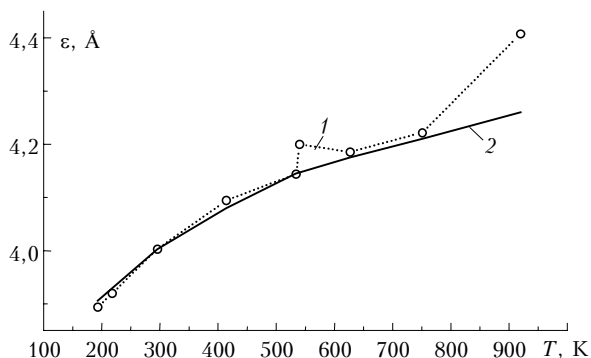
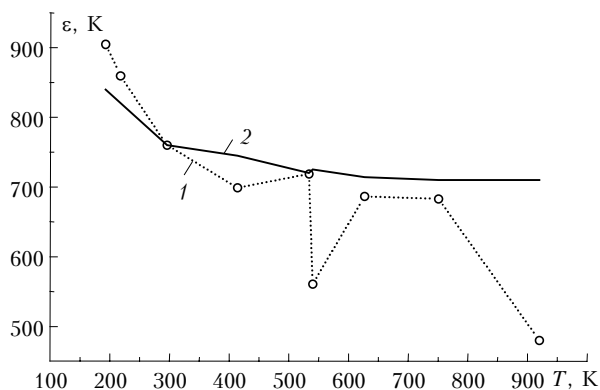


Рис. 7. Параметры классического потенциала межмолекулярного взаимодействия ϵ , σ в зависимости от температуры: кривые 1 – расчет методом наименьших квадратов; кривые 2 – ручная подгонка

Сравнительно гладкие кривые в случае ручной подгонки обнаруживают выбросы при некоторых значениях температуры при минимизации по нелинейному методу наименьших квадратов. Это объясняется

тем, что поверхность суммы квадратов погрешностей в координатах ϵ , σ , минимум которой определяет искомые параметры, является почти постоянной в довольно широкой области изменений параметров (рис. 8).

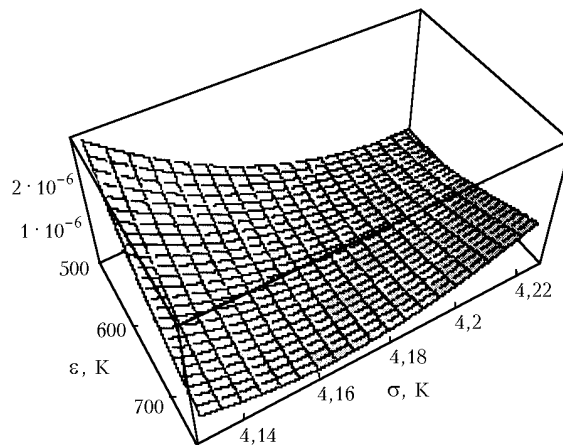


Рис. 8. Поверхность суммы квадратов погрешностей в координатах ϵ , σ для $T = 540$ К

Иными словами, фактически определяется лишь некоторый интервал значений параметров, в котором можно снова выбрать гладкую кривую. В этом случае для произвольных температур из исследованного интервала их значений могут быть выбраны соответствующие параметры потенциала, как это было сделано для температуры $T = 920$ К (см. [30]), когда соответствующие экспериментальные данные [29] еще не были известны.

4. Поглощение CO_2 при самоуширении в крыльях полос 1,4 и 2,7 мкм

Коэффициенты поглощения в сравнении с экспериментальными [20] при нормальной температуре показаны на рис. 9 и 10 для крыльев полос 1,4 и 2,7 мкм CO_2 . Соответствующие параметры квантового потенциала приведены в табл. 1. Отметим, что в случае полосы 2,7 мкм пришлось продлить аппроксимацию потенциала на большие расстояния (C_{20} , D_{20}). Можно видеть, что параметры, относящиеся к крыльям линий (C_8 , C_{16}), одинаковы для полос 4,3; 2,7; 1,4 мкм. Эти три полосы имеют начальным состоянием основное состояние $(0, 0^0, 0)$ и разные конечные состояния (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики полос поглощения CO_2		
Полоса, мкм	Спектральный интервал, см^{-1}	Переход
15	800	$(1, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_2} (0, 1^1, 0)$
4,3	2400	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_3} (0, 0^0, 1)$
2,7	3800	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_1+\nu_3} (1, 0^0, 1)$
1,4	7000	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{3\nu_3} (0, 0^0, 3)$

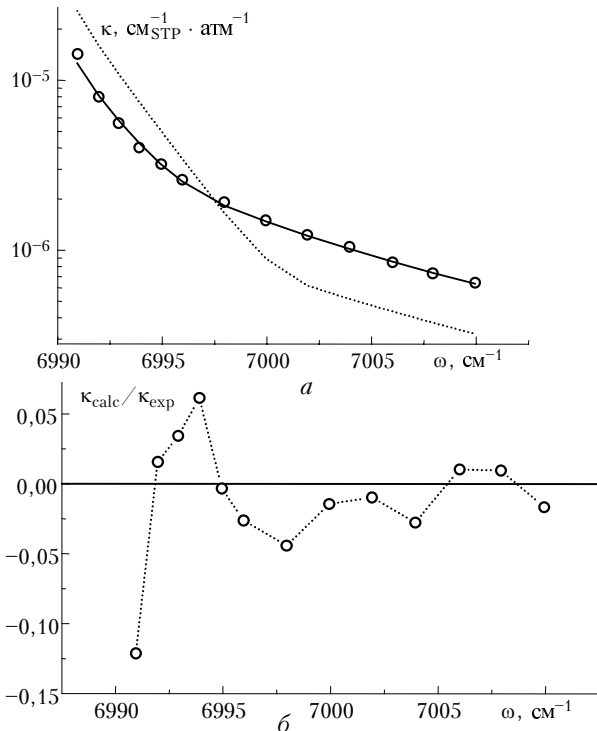


Рис. 9. Поглощение в крыле полосы 1,4 мкм CO_2 при $T = 296$ К: a – коэффициент поглощения: кружки – экспериментальные данные [20]; пунктир – коэффициент поглощения, вычисленный с контуром для полосы 4,3 мкм; сплошная кривая – расчет с контуром для полосы 1,4 мкм; b – отклонения рассчитанных коэффициентов поглощения от экспериментальных

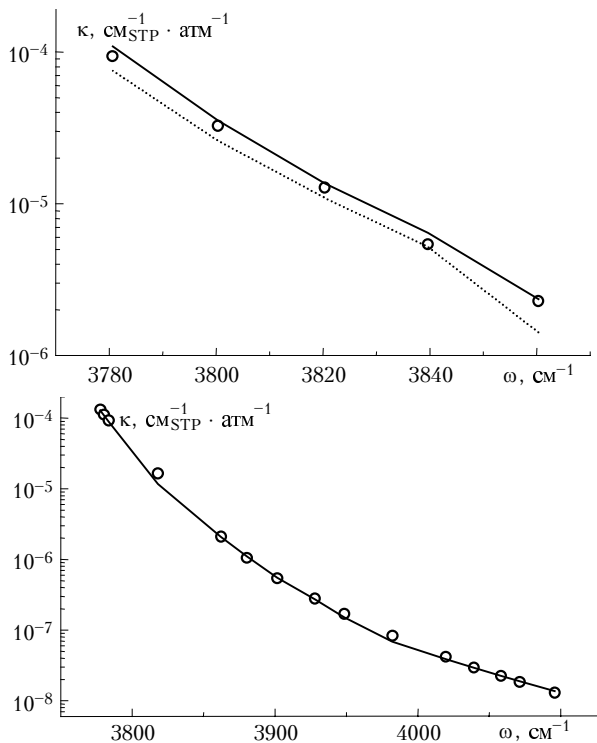


Рис. 10. Поглощение в крыле полосы 2,7 мкм CO_2 при $T = 296$ К для разных спектральных интервалов: кружки – экспериментальные данные [20]; пунктир – коэффициент поглощения, вычисленный с контуром для полосы 4,3 мкм; сплошная кривая – расчет с контуром для полосы 2,7 мкм

Константа контура C_a в выражении $\omega_{n_1 n_2 \alpha} = C_{n_1 n_2 \alpha} / r^a$ отвечает разности энергий взаимодействующих молекул [см. (9), где энергия взаимодействия поглощающей свет молекулы в состоянии n_1 с буферной молекулой в состоянии α есть $\tilde{W}_{n_1 \alpha}$]. Равенство констант C_a для разных полос означает, что соответствующие разности энергий таковы, что поглощение кванта происходит примерно на одинаковых расстояниях между взаимодействующими молекулами. Константа D_a представляет собой сложную комбинацию матричных элементов (12), которая в случае отсутствия интерференции и для бесструктурной буферной молекулы сводится к выражению

$$D_a \propto (32\pi^2/a) \sqrt{m_1 m_2} (m_1 + m_2)^{-1} C^{3/a} \left| \frac{\langle M \rangle}{\sum \langle M \rangle} \right|^2.$$

Отношение матричных элементов дипольного момента как раз может приводить к различию в константах D_a . Поведение D_a от полосы к полосе (см. табл. 1) имеет тенденцию к росту с увеличением энергии перехода.

5. Поглощение CO_2 при самоуширении при различных температурах в крыле полосы 15 мкм

Данные сравнения рассчитанного и экспериментального [31] коэффициентов поглощения в крыле полосы 15 мкм CO_2 можно видеть на рис. 11.

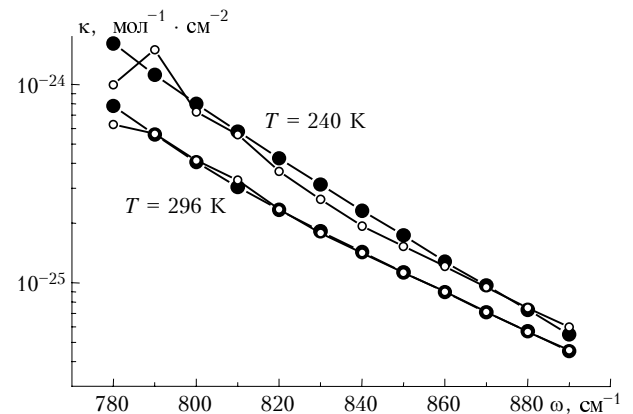


Рис. 11. Коэффициент поглощения в крыле полосы 15 мкм CO_2 : светлые кружки – расчет, темные – экспериментальные данные [31]

Параметры соответствующего квантового потенциала имеются в табл. 1. Полоса 15 мкм относится к иному колебательному состоянию, чем вышерассмотренные, поэтому можно лишь ожидать, что из-за малой энергии перехода постоянные D_i будут малыми, что и оправдывается на практике.

Заключение

В настоящее время имеющиеся наборы параметров обеспечивают описание экспериментальных данных по коэффициенту поглощения в крыльях полос

1,4; 2,7; 4,3 и 15 мкм CO_2 в зависимости от частоты, температуры и типа уширяющего газа с точностью эксперимента с использованием банка данных спектроскопической информации HITRAN [18].

До сих пор в расчетах радиационных характеристик часто применяют при изучении поглощения в крыльях линий контур Бенедикта [19], полученный из анализа экспериментальных данных по коэффициенту поглощения для полосы 4,3 мкм. Подчеркнем здесь, что контур спектральной линии имеет форму, существенно меняющуюся от полосы к полосе. В качестве примера на рис. 12 приведен вид контура отдельной линии для полос 4,3 и 15 мкм.

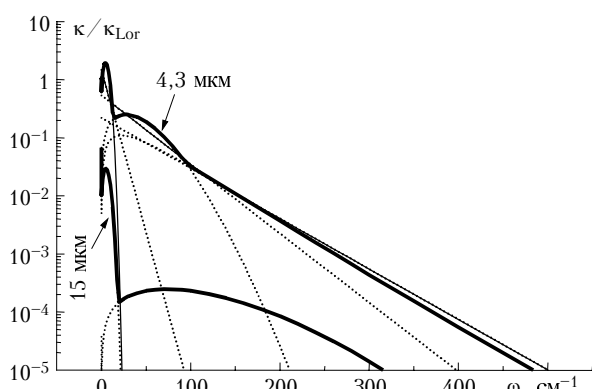


Рис. 12. Сравнение контуров спектральных линий для полос поглощения 4,3 и 15 мкм CO_2 и эмпирического контура [26] для полосы 4,3 мкм: сплошные жирные линии – контур, рассчитанный по теории крыльев линий для полос 4,3 и 15 мкм; тонкая сплошная линия – эмпирический контур для полосы 4,3 мкм

Следует также иметь в виду, что использование вместо HITRAN [18] другого банка данных может несколько изменить значения параметров потенциала. Это изменение, однако, вряд ли будет существенным, о чем можно судить по данным табл. 1 об изменении параметров при переходе от 100 основных линий полосы 4,3 мкм к использованию банка HITRAN [18].

Выражение для контура линии в асимптотическом случае больших смещенных частот представляет собой аналитическое выражение, немногим более сложное, чем лорентцевский контур для малых смещенных частот. Это позволяет использовать его при исследовании радиационного режима различных планет. Область крыла полосы 15 мкм имеет большое значение для условий атмосферы Земли и Марса, область полосы 4,3 мкм важна для расчета радиационного режима Венеры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-05-65209).

Автор благодарит С.Д. Творогова и Л.И. Несмелову за постоянное и плодотворное сотрудничество и конструктивную критику.

1. Birnbaum G. The shape of collision broadened lines from resonance to the far wing // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1979. V. 21. N 6. P. 597–607.

2. Armstrong R. Moment analysis of a model correlation function // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1982. V. 28. N 4. P. 297–304.

3. Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. P. 259–268.

4. Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 5. P. 1338–1341.

5. Соболев И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.

6. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands, I. A statistical theory // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 12. P. 6139–6144.

7. 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.

8. Ma Q., Tipping R.H. The averaged density matrix in the coordinate representation: Application to the calculation of the far-wing line shapes for H_2O // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 13. P. 5909–5921.

9. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C., Bouanich J.-P. Theoretical far-wing line shape and absorption for high-temperature CO_2 // Appl. Opt. 1999. V. 38. N 3. P. 599–604.

10. 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.

11. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фокин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.

12. Фокин В.В. Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. Новосибирск: Наука, 1986. 234 с.

13. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.

14. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.

15. 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.

16. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения света в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 // Изв. вузов. Физ. 1980. № 10. С. 106–107.

17. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения света в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 // Спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 4–16.

18. Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A., Brown L.R., Toth R.A., Pickett H.M., Poynter R.L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Barbe A., Husson N., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The HITRAN molecular database: 1986 edition // Appl. Opt. 1987. V. 26. N 19. P. 4058–4097.

19. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 μ band of CO_2 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1964. V. 4. N 4. P. 527–537.

20. 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.

21. Boissoles J., Boulet C., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Robert D. Collision-induced population transfer in infrared absorption spectra. III. Temperature dependence of absorption in the Ar-broadened wing of CO_2 ν_3 band // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 4. P. 2217–2221.

22. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filipov N.N. Influence of the line interference on the vibra-

- tio-rotation band shapes // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1984. V. 31. N 6. P. 521–543.
23. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Поглощение излучения в крыле полосы 4,3 мкм CO₂ // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1. № 5. С. 3–18.
 24. 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 атмосфер. и океана. 1992. Т. 5. № 9. С. 939–946.
 25. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения в микроокнах полос углекислого газа // Изв. вузов. Физ. 1982. № 5. С. 54–58.
 26. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 mm band of CO₂. I: Pure CO₂ case // Appl. Opt. 1985. V. 24. N 6. P. 897–906.
 27. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. Line coupling in the temperature and frequency dependence of absorption in the microwindows of the 4.3- μm CO₂ band // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1986. V. 36. N 6. P. 521–538.
 28. Hartmann J.M., Perrin M.Y. Measurements of pure CO₂ absorption beyond the ν_3 band at high temperatures // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 2550–2553.
 29. Hartmann J.M., Boulet C. Line mixing and finite duration of collision effects in pure CO₂ infrared spectra: Fitting and scaling analysis // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 10. P. 6406–6419.
 30. Творогов С.Д. Проблема периферии контура спектральных линий в атмосферной оптике // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8. № 1–2. С. 18–30.
 31. Burch D.E. Investigation of the absorption of infrared radiation by atmospheric gases // Semi-annual Technical report. Air Force Cambridge Research Lab., Publ. U-4784 under contract № F 19628-69-C-0263 (31 January 1970).

О.В. Родимова. Spectral line shape of self-broadened CO₂ from the center to the far wing.

Spectral line shape expression derived within the framework of the line shape theory is used to retrieve one set of the contour parameters on the base of the nonlinear least square method. The corresponding line shape describes the experimental data pertaining to the pure CO₂ gas at different temperatures in various spectral intervals. The database of spectral line characteristics HITRAN-86 serves as a source of the initial spectroscopic information. These sets of parameters referred to the quantum and classical intermolecular interaction potentials ensure the description of the experimental data on the spectral and temperature dependence of the absorption coefficients in the 1.4, 2.7, 4.3 and 15 μm CO₂ band wings with the accuracy of experiment.