

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535. 342:539. 196

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

**К ВОПРОСУ О ФИЗИЧЕСКОЙ КАРТИНЕ ПЕРИФЕРИИ
КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ**

Обсуждены некоторые аспекты появления тезиса об определяющей роли потенциала межмолекулярного взаимодействия в формировании крыльев спектральных линий.

Крыло спектральной линии, его зависимость от смещенной частоты и термодинамических параметров определяются свойствами потенциала межмолекулярного взаимодействия на малых расстояниях. Это утверждение относится ныне к числу <достаточно очевидных>, и авторы своей заметкой лишь хотели бы обратить внимание на некоторые детали его становления.

В наших работах [1 – 10] этот вывод оказался следствием анализа задачи из <первых принципов> и главное – итогом интерпретации широкого круга экспериментальных результатов по поглощению света в крыльях линий и полос. Сами эмпирические данные, извлекаемые из текущей литературы, касались различных газовых смесей, спектральных интервалов и термодинамических условий. (Подробности такого описания ситуаций $H_2O - H_2O$, $H_2O - N_2$ есть в [1, 2]; $NH_3 - H_2$ – в [1]; $HCl - CO_2$ – в [1]; CO_2 и CO при самоуширении и уширении посторонними газами – в [1, 9, 10]. Роль межмолекулярного взаимодействия в формировании крыльев линий столь значительна, что оказалось возможным решать обратную задачу о восстановлении потенциала по спектроскопическим данным [1, 3].

Позднее к аналогичному выводу о существенной роли потенциала межмолекулярного взаимодействия пришли и другие авторы. Например, весьма модная ныне идея *mixing line* (кстати, возникшая изначально как даже некая альтернатива нашей интерпретации) приводит к адекватному описанию экспериментальных результатов для далеких крыльев лишь при непременном учете межмолекулярного взаимодействия [11, 12]. Определяющую роль потенциала межмолекулярного взаимодействия в описании периферии контура настойчиво подчеркивают авторы статей [13 – 16], и это совершенно естественно – идейное содержание этих работ близко к [1], и в цитированных работах даже отчасти просто повторены формальные результаты [1].

Согласно теории крыльев спектральных линий [1] в коэффициент поглощения, кроме множителя статистической теории контура, интенсивности линии и учитывающего пространственную дисперсию фактора, входит сомножитель

$$F = (1/R') \int_0^{R'} R (R'^2 - R^2)^{-1} \exp(-V(R, T)/kT) dR, R' = C/|\omega - \omega_j|^{1/a},$$

где $|\omega - \omega_j|$ – смещенная частота (ω и ω_j – частота поля и центр линии; j – соответствующие квантовые индексы); C , a и k – постоянные, потенциал межмолекулярного взаимодействия V – функция межмолекулярного расстояния R и температуры T . Как показано в [1], V есть квантовое среднее вида $Spp H_{12}$, где H_{12} – кулоновская энергия взаимодействия молекул; ρ – гиббсовская матрица плотности с гамильтонианом $H_1 + H_2 + H_{12}$, в котором H_1 и H_2 – гамильтонианы сталкивающихся молекул.

Собственно, $F(V(R, T))$ и определяет все многообразие спектральных и термодинамических закономерностей в крыле спектральной линии.

Впервые эти результаты были выписаны в [1, 2] и применены для расчета коэффициента поглощения водяным паром (самоуширение и уширение молекулами N_2) в области $500 - 1000 \text{ см}^{-1}$ и $5 - 36 \text{ см}^{-1}$. О точности вычислений свидетельствует рис. 1, и здесь же для сравнения приве-

дены итоги расчетов [13]. (Хотелось бы обратить внимание на даты – аналогичные сопоставления для других ситуаций есть в нашей статье [9]). Тогда же был сделан вывод об определяющей роли F в формировании крыла линии и, как следствие этого, о зависимости коэффициента самоуширения $B = k_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2}$ (через k обозначен коэффициент поглощения для соответствующей смеси) от частоты и температуры – см. рис. 2. Значения B по [1] представлены на рис. 3 вместе с рассчитанными в значительно более поздней (см. даты на рис. 3) работе [16]. (В расчете [1] не было учтено крыло полосы 6,3 мкм H_2O , что привело к заниженным B для частот 900 и 1000 см^{-1}).

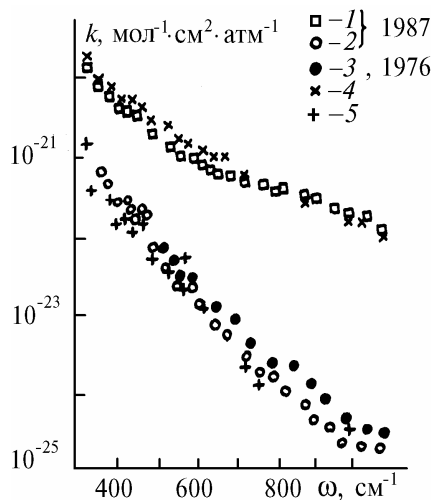


Рис. 1. Коэффициент поглощения водяным паром. Экспериментальные данные Берча, приведенные в [13]: 4 – $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$. Расчет [13]: кривая 1 – $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$. Вычисление по [1] – 3, для смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$

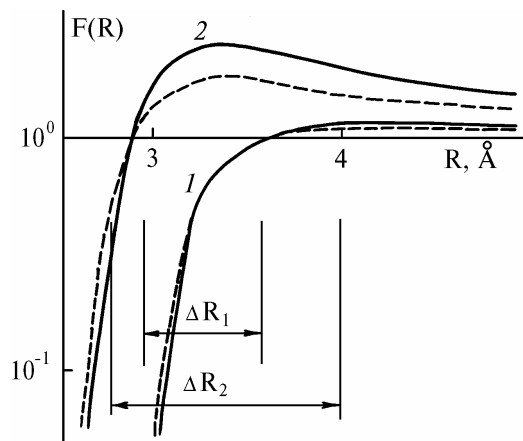


Рис. 2. Множитель F как функция R ; $\epsilon/k, \sigma$ – постоянные потенциала Леннарда – Джонса; ΔR соответствует рассматриваемому интервалу частот. Кривая 1 – $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$, $\epsilon/k = 217 \text{ K}$, $\sigma = 3,19$; 2 – $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\epsilon/k = 506 \text{ K}$, $\sigma = 2,71 \text{ \AA}$; сплошная линия – 300 К, штриховая – 400 К

Разумеется, спектр паров воды – отнюдь не единственный пример подобного рода, и мы приводили достаточно иллюстраций столь же успешного описания спектров иных газов. Добавим только, что обсуждаемые здесь числовые данные относятся к «окну прозрачности» атмосферы, где были испробованы разные варианты (крылья линий мономеров, димеры, ионные кластеры и даже эффекты квантовой оптики) интерпретации континуума (неселективного поглощения водяным паром). В сущности, можно утверждать, что решение проблемы фактически было найдено еще в [1]. Стоит отметить также, что уже в [1] хорошо воспроизведены результаты обстоятельных экспериментальных измерений [17].

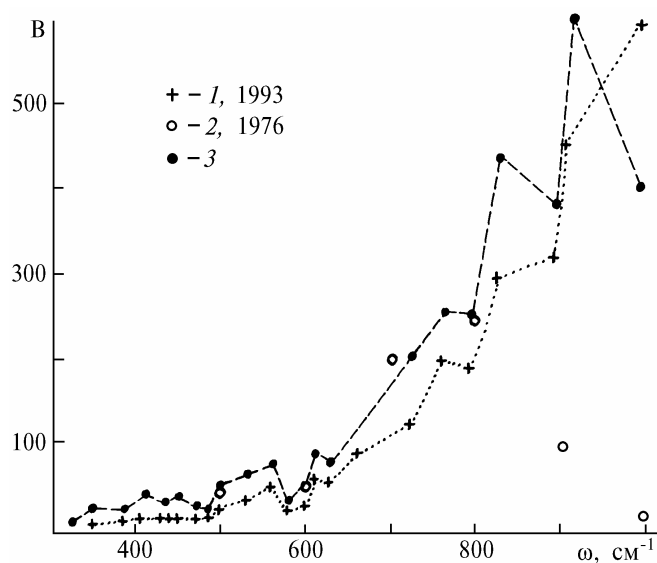


Рис. 3. Коэффициент самоуширения по расчетам [16] и [1] (1, 2) и по экспериментальным данным Д.Е. Берча (3)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. (Код проекта 93 – 05 – 9394).

1. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
2. Творогов С.Д., Несмелова Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1976. Т. 12. №6. С. 627–633.
3. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
4. Творогов С.Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. №1. С. 13–26.
5. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Изв. вузов. Физика. 1980. №10. С. 106–107.
6. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. №1. С. 68–71.
7. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Statistical approximation in the Line Shape Theory, in: Proceedings of Tenth All-Union Symp. and School of High Resolution Molecular Spectroscopy. Omsk, 1991. SPIE Volume 1811. 1992. P. 260–271.
8. 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 Application Workshop. Moscow, 1990, 6–8 June.
9. Творогов С.Д., Родимова О.Б., Несмелова Л.И. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. №5. С. 468–484.
10. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. №4. С. 36–44.
11. Bulanin M.O., Dokuchaev A.V., Tonkov M.V., Filippov N.N. // JQSRT. 1984. V. 31. №6. P. 521–541.
12. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. // JQSRT. 1986. V. 36. №6. P. 531–538.
13. Rosenkranz P. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 163–181.
14. Ma Q., Tipping R.H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. №9. P. 6290–6301.
15. Ma Q., Tipping R.H. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. №12. P. 8655–8663.
16. Ma Q., Tipping R.H. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. №2. P. 818–828.
17. Арефьев В.Н., Дианов-Клоков В.И., Сизов Н.И. // Труды ИЭМ, 1976. Вып. 4. С. 61.

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
26 ноября 1993 г.

L.I. Nesmelova., O.B. Rodimova., S.D. Tvorogov. **On a Problem of Physical Picture of the Spectral Line Wings.**

Some aspect of emergence of concept of vital importance of the intermolecular interaction potential in formation of spectral line wings are discussed.