

ТЕОРИЯ КОНТУРА
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ГАЗАХ*М. В. Тонков и Н. Н. Филиппов*

Предложена теория контура колебательно-вращательных линий в газах, развитая в рамках теории линейного отклика. При вычислении автокорреляционной функции дипольного момента учтены различия в ее поведении на временах, близких к длительности отдельного столкновения, и временах, значительно превышающих ее. Вид этой функции на больших временах определяется в основном статистикой столкновений, а на малых временах — динамикой отдельного соударения. Контур линии может быть описан произведением функции Лоренца на функцию, вид которой зависит от механизма взаимодействия молекул.

Контур колебательно-вращательных линий в спектрах умеренно сжатых газов можно условно разбить на три участка. Центральная часть охватывает частоты, по порядку величины сравнимые с полушириной линии. Многочисленными теоретическими и экспериментальными работами установлено, что в пренебрежении доплеровским уширением контур в этой области описывается кривой Лоренца [1]. В периферийной части линии принято выделять ближнее крыло, захватывающее частоты порядка расстояния между линиями, и дальнее крыло — область, лежащую за кантом полосы.

Совокупность экспериментальных данных позволяет высказать только качественные суждения о форме линии на периферийном участке. Далекое крыло лежит гораздо ниже крыла, рассчитанного по формуле Лоренца, и спадает по закону, близкому к экспоненциальному [2, 3]. Форма ближнего крыла существенно зависит от механизма возмущения. В отдельных случаях [4, 5] поглощение в этой области превышает рассчитанное по формуле Лоренца, в других случаях оказывается меньшим [6].

Теоретические расчеты поглощения в крыльях используют, как правило, асимптотические методы, основанные на больших значениях смещения частоты от центра линии. Среди них можно отметить работы, выполненные в адиабатическом приближении и приводящие к так называемому статистическому крылу. Наиболее полное выражение этого подхода получил в [7]. В работах [8, 9], где вращательное движение молекул предполагается классическим, показано, что форма далеких крыльев линий должна быть близка к экспоненциальной. Поглощение в этой области определяется процессами, имеющими длительность, сравнимую с длительностью отдельного столкновения.

Основным недостатком существующих теорий является их неспособность единым образом описать особенности поведения контура в далеком и ближнем крыле, а также отсутствие непротиворечивой количественной связи между формой крыла и центральной части линии. В настоящей работе предлагается единый подход к задаче вычисления контура линий, учитывающий особенности формирования как центральной части линии, так и ее крыльев.

О п р е д е л е н и е к о э ф ф и ц и е н т а п о г л о щ е н и я

Согласно теории линейного отклика [10], частотная зависимость коэффициента поглощения $A(\omega)$ связана с Фурье-компонентами автокорреляционной функции дипольного момента $\langle M(t)M(0) \rangle$. Если не учитывать корреляцию между дипольными моментами различных молекул и доплеровское уширение, то

$$A(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar c} [1 - e^{-\beta\hbar\omega}] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle M(t)M(0) \rangle, \quad (1)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$, а $M(t)$ — дипольный момент молекулы в представлении Гейзенберга.

При вычислении корреляционной функции будем считать, что молекулы движутся по классическим траекториям, форма которых зависит от изотропной части потенциала межмолекулярного взаимодействия. В таком приближении анизотропная часть потенциала V оказывается зависящей от времени функцией и приводит к появлению в полном гамильтониане системы H слагаемого $H'(t)$, которое мы будем в дальнейшем называть возмущением;

$$H = H_0 + H'(t),$$

где H_0 — не зависящая от времени часть гамильтониана.

Возмущение отлично от нуля только при столкновениях молекул между собой или с посторонними возмущающими частицами. Поскольку процесс межмолекулярных столкновений носит случайный характер, $H'(t)$ и связанные с ним величины будут стохастическими функциями времени, а при вычислении корреляционной функции потребуется провести усреднение по всем возможным траекториям поглощающей молекулы.

В представлении взаимодействия [11] корреляционная функция дипольного момента будет иметь вид

$$\langle M(t)M(0) \rangle = \sum_{\gamma} \text{Sp} \{ \rho S(0, t) M_D^{\gamma}(t) S(t, 0) M^{\gamma*} \}, \quad (2)$$

где горизонтальной чертой обозначено усреднение по траекториям. $S(t_1, t_2) = S^+(t_2, t_1)$ — унитарный оператор преобразования, удовлетворяющий уравнениям

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} S(t_1, t_2) &= H'_D(t_1) S(t_1, t_2), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} S(t_1, t_2) &= -S(t_1, t_2) H'_D(t_2) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

и условию $S(t, t) = 1$. Операторы $M_D^{\gamma}(t)$ и $H'_D(t)$ определяются соотношениями

$$M_D^{\gamma}(t) = \exp(iH_0 t/\hbar) M^{\gamma} \exp(-iH_0 t/\hbar), \quad (4)$$

$$H'_D(t) = \exp(iH_0 t/\hbar) H'(t) \exp(-iH_0 t/\hbar), \quad (5)$$

M^{γ} — циклические компоненты вектора дипольного момента ($\gamma = 0, \pm 1$), ρ — статистический оператор системы.

В случае газов не слишком высокой плотности ρ мало отличается от равновесного статистического оператора $\rho_0 = Z^{-1} \exp(-\beta H_0)$, где $Z = \text{Sp} \{ \exp(-\beta H_0) \}$ — статистическая сумма. Это следует, в частности, из анализа распределения интенсивности по отдельным колебательно-вращательным линиям внутри полосы.

Для простоты будем считать возмущающие частицы сферически симметричными, а поглощающие молекулы линейными. Все последующие рассуждения легко могут быть обобщены на случай более сложной формы сталкивающихся частиц.

Введем, следуя [1], функцию $F_{j_1 j_2}(t)$, нормированную на единицу при $t=0$ и определяемую соотношением

$$E_{j_1 j_2}(t) = \sum_{\substack{j'_1 j'_2 m'_1 m'_2 \\ v_{m_1 m_2}}} \frac{\langle j'_1 m'_1 | M_{v_1 v_2}^y | j'_2 m'_2 \rangle \langle j_1 m_1 | M_{v_1 v_2}^y | j_2 m_2 \rangle^*}{|M_{v_1 v_2}|^2 (2j_1 + 1) (j_1 100 | j_2 0)^2} \langle j_1 m_1 | S(0, t) | j'_1 m'_1 \rangle \times \\ \times \langle j'_2 m'_2 | S(t, 0) | j_2 m_2 \rangle e^{i(\omega_{j_2 j_1} - \omega_{j'_2 j'_1})t}, \quad (6)$$

где $(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)$ — коэффициенты Клебша—Гордана, $|jm\rangle$ — волновые функции свободного вращательного движения линейной молекулы, а $M_{v_1 v_2}$ — колебательный матричный элемент дипольного момента.

Тогда, пренебрегая колебательно-вращательным взаимодействием, (2) можно записать в виде

$$\langle M(t) M(0) \rangle = \sum_{\substack{v_1 v_2 \\ j_1 j_2}} \frac{(2j_1 + 1) e^{-\beta(E_{v_1} + E_{j_1})}}{Z} \times \\ \times (j_1 100 | j_2 0)^2 |M_{v_1 v_2}|^2 \overline{F_{j_1 j_2}(t)} e^{-i(\omega_{v_2 v_1} + \omega_{j_2 j_1})t}; \quad (7)$$

коэффициент поглощения (1) будет равен

$$A(\omega) = \frac{4\pi\omega}{3\hbar c} [1 - e^{-\beta\hbar\omega}] \sum_{\substack{v_1 v_2 \\ j_1 j_2}} \frac{(2j_1 + 1) e^{-\beta(E_{v_1} + E_{j_1})}}{Z} \times \\ \times (j_1 100 | j_2 0)^2 |M_{v_1 v_2}|^2 \Phi_{j_1 j_2}(\omega - \omega_{v_2 v_1} - \omega_{j_2 j_1}), \quad (8)$$

где

$$\Phi_{j_1 j_2}(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \overline{F_{j_1 j_2}(t)}. \quad (9)$$

В (9) и далее под ω будем понимать смещение частоты от центра колебательно-вращательной линии.

При вычислении $F_{j_1 j_2}(t)$ ограничимся в (6) учетом слагаемых, для которых $j'_1 = j_1$ и $j'_2 = j_2$, и рассмотрим вклад в $A(\omega)$ только этих членов, играющих основную роль при описании центра линии [1]. Учет недиагональных по j членов приводит к некоторой поправке; в настоящей работе она не рассматривается.

Расчет контура линии

Назовем моментом соударения t_0 момент наибольшего сближения частиц, а длительностью соударения δ_c — интервал времени от момента соударения до такого момента, когда возмущение можно будет считать равным нулю. Для газов с давлением до нескольких десятков атмосфер выполняется условие $\delta_c \ll t_c$, где t_c — среднее время свободного пробега. При этом можно учитывать только двойные соударения.

Рассмотрим поведение $F(t)$ при различных траекториях молекулы (рис. 1). Эта функция изменяется только во время соударений, в промежутке между соударениями она постоянна. Величина $F(t)$ зависит от числа и типа столкновений, произошедших на интервале $[-\delta_c, t + \delta_c]$. Удары с моментами соударения, лежащими вне этого интервала, на ее значениях не отражаются (рис. 2). Тип соударения σ определяется прицельным расстоянием b и начальной скоростью v относительного движения частиц.

Вероятность $P_N(\Delta t)$ того, что за время $\Delta t = t + 2\delta_c$ произойдет N столкновений типа σ , описывается распределением Пуассона

$$P_N(\Delta t) = \left(\frac{\Delta t}{t_\sigma}\right)^N \frac{\exp(-\Delta t/t_\sigma)}{N!},$$

где t_0 — среднее время свободного пробега между столкновениями такого типа. Усреднение функции $F(t)$ по числу столкновений на интервале Δt должно сопровождаться усреднением ее по моментам t_0 столкновений на том же промежутке и усреднением по типам столкновений.

Обратим внимание на то, что при $t \gg \delta_c$ величина $F(t)$ зависит главным образом от числа соударений, произошедших за время t , и от результата действия возмущения, вносимого каждым ударом. Факт конечной длительности столкновений роли не играет и при усреднении может не учитываться. С другой стороны, для $t \ll t_c$ можно пренебречь вероятностью того, что за рассматриваемое время произойдет более одного столкновения. При этом, однако, возникает необходимость учета особенности поведения $F(t)$ в ходе отдельного соударения.

При давлениях, не превышающих 1 атм можно выбрать величину δ , для которой выполняется соотношение $\delta_c \ll \delta \ll t_c$, и разбить промежуток интегрирования в (9) на две части: $(0, \delta)$ и (δ, ∞) .

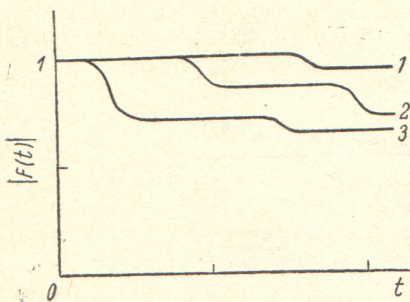


Рис. 1. Зависимость функции $F(t)$ от времени.

Кривые 1—3 — соответствуют различным траекториям молекулы.

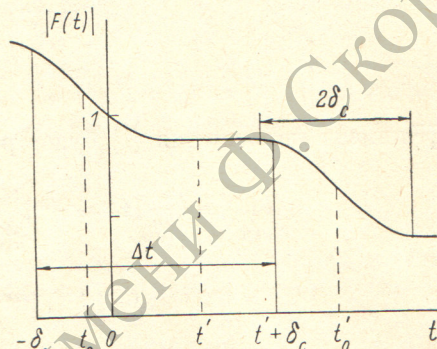


Рис. 2. Усреднение по моментам соударения.

t_0 и t_0' — моменты соударения, δ_c — длительность соударения. При вычислении $\overline{F(t)}$ учитываются только удары с моментами $t_0 \in [-\delta_c, t + \delta_c]$; удары с моментами t_0' , лежащими за пределами этого интервала, на значение $\overline{F(t)}$ не влияют.

В первом промежутке справедливо неравенство $t \ll t_c$. Пренебрегая вероятностью двух и более столкновений и опуская в $P_0(\Delta t)$ и $P_1(\Delta t)$ члены, содержащие $\Delta t/t_c$ в степени, выше первой, получим

$$\overline{F_{j_1 j_2}(t)} = F_1(t) = 1 - a(t) \quad (t \leq \delta), \quad (10)$$

где

$$a(t) = \sum_{\sigma} \frac{P_{\sigma}}{t_{\sigma}} \int_{-\delta_c}^{t+\delta_c} dt_0 \left[1 - \sum_{\substack{\nu m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} \frac{(j_2 1 m_2 \nu | j_1 m_1) (j_2 1 m'_2 \nu | j_1 m'_1)}{2j_1 + 1} \times \right. \\ \left. \times \langle j_1 m'_1 | S_{\sigma}^{t_0}(t, 0) | j_1 m_1 \rangle^* \langle j_2 m'_2 | S_{\sigma}^{t_0}(t, 0) | j_2 m_2 \rangle \right]. \quad (11)$$

$S_{\sigma}^{t_0}(t, 0)$ — оператор преобразования, описывающий возмущение от отдельного столкновения типа σ , произошедшего в момент t_0 , и удовлетворяющий уравнениям движения, аналогичным (3). P_{σ} — доля столкновений типа σ в общем числе столкновений. При усреднении по типам столкновений используется распределение Максвелла $L(v)$

$$\sum_{\sigma} \frac{P_{\sigma}}{t_{\sigma}} f(\sigma) \equiv 2\pi n_p \int_0^{\infty} dv \int_0^{\infty} db v b L(v) f(v, b), \quad (12)$$

где n_p — концентрация возмущающих частиц. Поскольку подынтегральное выражение в (11) равно нулю за пределами области интегрирования, мы можем устремить пределы интегрирования к бесконечности.

Во втором промежутке $t \gg \delta_0$. Это позволяет пренебречь конечной длительностью соударений и воспользоваться результатами теории Андерсона [1]

$$\overline{F_{j_1 j_2}(t)} = F_2(t) = e^{-\gamma t} \quad (t \geq \delta), \quad (13)$$

где γ — усредненная по относительным скоростям столкновений величина $n_p v \sigma$ в обозначениях [1]. В наших обозначениях

$$\gamma = \sum_{\sigma} \frac{P_{\sigma}}{t_{\sigma}} \left[1 - \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1' m_2'}} \frac{(j_2 1 m_2 \nu | j_1 m_1) (j_2 1 m_2' \nu | j_1 m_1')}{2j_1 + 1} \times \right. \\ \left. \times \langle j_1 m_1' | S(\sigma) | j_1 m_1 \rangle^* \langle j_2 m_2' | S(\sigma) | j_2 m_2 \rangle \right]. \quad (14)$$

Здесь $S(\sigma) = S_{\sigma}^{t_0}(\infty, -\infty)$ — оператор рассеяния.

Рассмотрим поведение $F_1(t)$ и $F_2(t)$ в промежуточной области $t \approx \delta$, где должно быть справедливо как (10), так и (13). Если $t > 2\delta_0$ и $t_0 \in [\delta_0, t - \delta_0]$, то $S_{\sigma}^{t_0}(t, 0) = S(\sigma)$. Поэтому при $t \gg \delta_0$

$$a(t) = \gamma t. \quad (15)$$

Кроме того, поскольку $|\gamma| \approx t_0^{-1}$, то при $t \ll t_0$ экспоненту в (13) можно разложить в ряд, оставив два первых члена. Таким образом, при временах, близких к δ , получаем

$$F_1(t) = F_2(t) = 1 - \gamma t \quad (t \approx \delta). \quad (16)$$

Это показывает, что выбранный способ усреднения по траекториям позволяет вычислить функцию $\overline{F_{j_1 j_2}(t)}$, непрерывную при всех значениях t .

Перепишем (9) в виде

$$\Phi_{j_1 j_2}(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^{\delta} dt e^{i\omega t} [1 - a(t)] + \operatorname{Re} \int_{\delta}^{\infty} dt e^{i\omega t - \gamma t} \quad (17)$$

и найдем $\Phi_{j_1 j_2}(\omega)$ при $\omega \approx |\gamma|$ и $\omega \gg |\gamma|$, опуская пренебрежимо малые члены.

Вблизи центра линии основной вклад в (17) дает второй интеграл

$$\Phi_{j_1 j_2}(\omega) = \Phi_0(\omega) = \frac{\gamma_r}{(\omega - \gamma_i)^2 + \gamma_r^2}, \quad (18)$$

где $\gamma_2 = \operatorname{Re} \gamma$, $\gamma_i = \operatorname{Im} \gamma$.

При $\omega \gg |\gamma|$ оба интеграла в (17) дают сравнимый, частично компенсирующий друг друга вклад. Выполнив в первом интеграле дважды интегрирование по частям и используя (15) при $t = \delta$, находим

$$\Phi_{j_1 j_2}(\omega) = \Phi_{\infty}(\omega) = \frac{\gamma(\omega)}{\omega^2}, \quad (19)$$

где

$$\gamma(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \ddot{a}(t). \quad (20)$$

Чтобы получить явный вид $\gamma(\omega)$, воспользуемся предположением о малости возмущения и разложим операторы преобразования, входящие в (11), в ряд по степеням возмущения, получаемый из соответствующих уравнений движения методом итераций

$$S_{\sigma}^{t_0}(t, 0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (i\hbar)^{-n} \int_0^t dt_1 V_{\sigma}^{t_0}(t_1) \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n V_{\sigma}^{t_0}(t_n), \quad (21)$$

Бесселя $x^p K_p(x)$, домноженные на некоторые полиномы от $x = \omega/\Delta$, где $\Delta \approx \delta_c^{-1}$. В далеком крыле при $\omega \gg \Delta$ вид $\tilde{V}_\sigma(\omega)$ будет определяться асимптотикой функций Бесселя и $\alpha(\omega) \sim \exp(-\omega/\Delta)$.

Отметим, что в используемом приближении классических траекторий не учитывается изменение относительной скорости частиц в результате столкновения. Поэтому, как показано, например, в [12], окончательный результат (25) необходимо домножить на фактор $\exp(\beta \hbar \omega/2)$. Для центра линии этот множитель не играет роли, но может оказаться существенным при рассмотрении поглощения в далеких крыльях.

Сформулируем основные результаты работы.

1. Предложен способ расчета частотной зависимости коэффициента поглощения, пригодный для описания как центральной части колебательно-вращательной линии, так и ее крыльев.

2. Контур линии является функцией Лоренца, домноженной на некоторую функцию частоты, равную единице для центральной части линии и экспоненциально спадающую в далеких крыльях.

3. В ближнем крыле контур линии может лежать выше контура Лоренца.

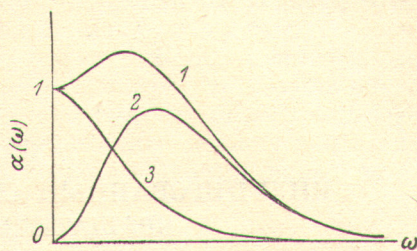


Рис. 3. Качественный вид функций $\alpha(\omega)$ (1), $\alpha_u(\omega)$ (2) и $\alpha_g(\omega)$ (3).

ω — смещение частоты от центра линии.

Литература

- [1] C. J. Tsao, B. Curnutte. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 2, 41, 1962.
- [2] B. N. Winter, S. S. Silverman, W. S. Benedict. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 4, 527, 1964.
- [3] D. E. Burch, D. A. Czugnack, R. R. Patty, Ch. E. Bartky. J. Opt. Soc. Am., 59, 267, 1969.
- [4] L. Traffton. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 13, 821, 1973.
- [5] P. Varanasi, S. K. Sarangi, G. D. E. Tejwani. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 12, 857, 1972.
- [6] W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore, S. Silverman. Astroph. J., 135, 277, 1962.
- [7] Л. И. Несмелова, С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Спектроскопия крыльев линий. «Наука», Новосибирск, 1977.
- [8] А. П. Гальцев. Опт. и спектр., 37, 420, 1974.
- [9] А. П. Гальцев. Опт. и спектр., 39, 850, 1975.
- [10] B. J. Verne, G. D. Nagr. Adv. Chem. Phys., 17, 63, 1970.
- [11] А. С. Давыдов. Квантовая механика, 147. «Наука», М., 1973.
- [12] Е. Е. Никитин. Опт. и спектр., 7, 744, 1959.

Поступило в Редакцию 4 июля 1978 г.