

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342:539.196

Поглощение в крыльях полос водяного пара и нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул

Ю.В. Богданова, Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 14.07.2016 г.

Представлено дальнейшее развитие асимптотической теории крыльев линий, использующее отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул и приводящее к появлению «длинных» траекторий, выходящих за пределы элементарного объема при нерезонансном поглощении света. Присутствие длинных траекторий свидетельствует о некоем упорядочении молекулярного хаоса. Последнее может быть описано с помощью модификации полуклассического представления, что в дальнейшем позволит оценить взаимосвязи между смещением и скоростью. Полученное при этом выражение для коэффициента поглощения позволяет избежать неоднозначности определения параметров потенциалов и описать температурную зависимость коэффициента поглощения в крыльях линий. Ранее был проведен расчет коэффициента поглощения с отказом от длинноволнового приближения для центров масс молекул для молекулы H_2O в интервале 8–12 мкм в рамках диффузионной модели. Здесь на основе этой модели проведен расчет коэффициента поглощения H_2O в области окна 3–5 мкм и CO_2 в области крыла полосы 4,3 мкм. Показано, что учет длинных траекторий, существенный для областей 8–12 и 3–5 мкм H_2O , практически не имеет значения для крыла полосы 4,3 мкм CO_2 .

Ключевые слова: теория крыльев линий, потенциал межмолекулярного взаимодействия, отказ от длинноволнового приближения, H_2O , CO_2 , континуальное поглощение; line wing theory, intermolecular interaction potential, violation of the long-wave approximation, H_2O , CO_2 , continuum absorption.

Введение

Изучение спектров молекул является одним из основных источников сведений о строении молекул и об их взаимодействиях. Характеристики спектральных линий (положения центров линий, полуширины, сдвиги и интенсивности, контур) в разной степени зависят от межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Сама форма контура спектральной линии есть следствие наличия межмолекулярных взаимодействий, причем зависимость от них возрастает с увеличением смещенной частоты (расстояния от центра линии до рассматриваемой частоты). Благодаря наличию контура поглощение света может происходить не только в пределах колебательно-вращательных полос молекул, но и в интервалах между ними. Первые измерения такого поглощения водяного пара, получившего название континуального, в области 8–12 мкм были проведены около 100 лет назад [1].

Отсутствие характерных спектральных черт явилось причиной возникновения большого числа гипотез, претендующих на теоретическое описание

континуального поглощения. Наиболее распространенными среди них являются гипотеза о крыльях сильных линий вращательной полосы H_2O [2–4], гипотезы о димерах водяного пара [5] и о поглощении, индуцированном столкновениями [6, 7]. Дискуссии о природе континуального поглощения длятся с переменной интенсивностью уже несколько десятилетий. Как правило, очередной виток в теоретических исследованиях бывает стимулирован появлением новых экспериментальных данных. В проблеме континуального поглощения это происходит в настоящее время. В литературе наблюдается всплеск дискуссий о природе континуального поглощения. Он последовал за появлением в последнее время обширных данных лабораторных измерений континуального поглощения, вполне достаточных по точности, чтобы можно было использовать их в качестве пробного камня для различных теоретических подходов. Среди них отметим данные по поглощению водяным паром Baranov et al. [8–10], полученные на Фурье-спектрометре для интервалов 8–12 и 3–5 мкм для случаев самоуширения и уширения азотом. Экспериментальная программа по масштабному измерению коэффициента поглощения водяного пара, CAVIAR, осуществлялась в университете Ридинга (Великобритания). Опубликованные данные относятся в основном к полосам водяного пара

* Юлия Вячеславовна Богданова (bogdanovaju@tpu.ru);
Татьяна Еремеевна Климешина (klimeshina@sibmail.com);
Ольга Борисовна Родимова (rod.@iao.ru).

в коротковолновой области спектра [11–15]. Измерения с помощью Фурье-спектрометров, произведенные на разных установках [8–15] (CAVIAR, NIST и ИОА СО РАН), находятся в хорошем согласии друг с другом. Отдельные измерения были сделаны с помощью калориметрического интерферометра [16] в окнах 1,6 и 2,1 мкм и с помощью RDS [17] в окне 1,6 мкм. Поглощение, измеренное на Фурье-спектрометре в окнах 1,6 и 2,1 мкм, примерно на порядок выше, чем полученное другими методами [16, 17]. Нужно отметить, что в окне 3–5 мкм Фурье-измерения при комнатной температуре значительно выше, чем известные данные Burch [18, 19]. Значительное различие между экспериментальными результатами, полученными разными методами, требует дополнительных измерений и теоретических исследований.

Причиной континуального поглощения могут быть все три упомянутых выше механизма и, возможно, еще некоторые другие. Вопрос заключается в выяснении их относительной роли в поглощении. В последнее время появилось несколько обширных статей, содержащих теоретическое описание упомянутых экспериментальных данных [12–17]. Расчеты индуцированного столкновениями поглощения были выполнены в [14, 17] для $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ от 0 до 3000 см^{-1} . Согласно этим расчетам индуцированное поглощение пренебрежимо по сравнению с другими вкладами в окне 8–12 мкм и может быть заметным в случае $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ на частотах около 2500 см^{-1} . Оценки поглощения димерами водяного пара, сделанные в [6], свидетельствуют о возможной роли димерного поглощения в миллиметровой области спектра и о минимальной его роли в окнах прозрачности. Качественная картина, рисуемая авторами димерной гипотезы ([15] и ссылки в ней) относительно вклада бимолекулярных состояний (метастабильных, стабильных и свободных) в полное поглощение, основана на статистическом разбиении состояний молекулярных пар в фазовом пространстве. На основе анализа этих разбиений авторами димерной гипотезы делается вывод о преобладающем вкладе в континуум поглощения связанными и квазисвязанными димерами, соотношение между которыми меняется с температурой и частотой, причем именно этими вкладами объясняется практически все континуальное поглощение. Однако подробных расчетов, позволяющих сравнение с экспериментальными данными [12–17], не проводилось. В то же время теория крыльев линий и в квазистатистическом [12], и в асимптотическом [13, 16] вариантах верно передает характер как частотной, так и температурной зависимости измеренного коэффициента континуального поглощения.

Следует подчеркнуть, что в теории крыльев линий и в других подходах, явно или фактически, варьируемыми параметрами являются параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия. Расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия и соотнесение потенциалов, полученных при рассмотрении различных физических свойств, до сих пор остаются сложной проблемой [20–22].

Определяющая роль потенциала межмолекулярного взаимодействия при расчете континуального поглощения приводит к тому, что у различных подходов в ряде случаев возникают общие черты. Так, потенциальная энергия в функции распределения автоматически учитывает все возможные парные взаимодействия без обязательного их явного введения [23]. При этом оказывается возможным в асимптотическом варианте теории крыльев линий (АТКЛ) проследить возникновение характеристик, обычно рассматриваемых только в димерной гипотезе [24].

Формулировка основных положений АТКЛ, основанная на методе полуклассического представления квантовой теории [25], обеспечивает дальнейшее развитие теории, приводящее к интересным физическим следствиям. Напомним, что при этом в расчете возникают два потенциала межмолекулярного взаимодействия: привычный квантовый потенциал взаимодействия молекул и классический потенциал, управляющий движением центров масс. Классический потенциал в принципе может быть получен из квантового с помощью определенной процедуры усреднения. Этот классический потенциал оказывается тождественным с потенциалом, фигурирующим в определении второго вириального коэффициента. Таким образом, появляется возможность обсуждать связь спектроскопических и термодинамических величин через потенциал межмолекулярного взаимодействия, сопоставляя результаты независимых экспериментов из разных областей физики [26].

В проблеме контура спектральных линий обычно считается, что события, ведущие к уширению линии, происходят в одном элементарном объеме ΔV . Традиционным является длинноволновое приближение для всех степеней свободы молекул, а именно, считается, что размеры ΔV существенно меньше длины световой волны λ . Для внутримолекулярных степеней свободы длинноволновое приближение бесспорно, хотя для центров масс молекул оно может и не выполняться. Так как движение центров масс начинает играть существенную роль именно в крыльях линий, казалось естественным исследовать возможность отказа от длинноволнового приближения для центров масс молекул [27]. Нарушение длинноволнового приближения для центров масс означает, что молекулы при своем движении могут покидать элементарный объем. Физической причиной нарушения длинноволнового приближения в обычном газе может быть наличие «длинных» траекторий активных, поглощающих свет, молекул, выходящих за пределы элементарного объема, т.е. сравнимых с длиной волны или больше ее. Длинные траектории активных молекул могут появиться из-за специфики процесса поглощения крыльями линий.

Раздел 1 содержит описание схем расчета в АТКЛ и неоднозначностей, возникающих в определении потенциалов ММВ. В разделе 2 рассмотрены нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул и появление пространственной дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости на частотах, отвечающих крыльям линий.

В разделе 3 обсуждаются затруднения, возникающие при описании вторых вириальных коэффициентов с потенциалами, полученными при рассмотрении поглощения в крыльях линий, и предлагается диффузионная модель для учета нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул. Раздел 4 содержит расчет температурной зависимости второго вириального коэффициента и результаты расчетов коэффициента поглощения водяного пара в интервалах 8–12 и 3–5 мкм. В разделе 5 рассматриваются некоторые физические характеристики процесса поглощения в крыльях линий на примере молекул H_2O и CO_2 . В заключении обсуждается возможность возникновения направленного движения молекул в результате поглощения в крыльях линий.

1. Расчет коэффициента поглощения в АТКЛ

Наиболее разработанными являются два варианта теории крыльев линий, развиваемые в России и за рубежом, которые можно охарактеризовать, согласно основным используемым в них приближениям, как «асимптотический» [28, 29] и «квазистатический» [2, 30] (см. ссылки в этих работах). В обоих подходах задача поглощения света в молекулярной среде в объеме ΔV решается в рамках полуклассической электродинамики в первом порядке теории возмущений по оператору взаимодействия поля и вещества H_{0R} . Следующим приближением является длинноволновое приближение, учитывающее, что размеры элементарного объема ΔV много меньше длины волны λ .

Квазистатическая версия, как известно, опирается на две акции: во-первых, координаты относительного движения центров масс \mathbf{r} объявляются параметрами (а не аргументами гамильтониана) и, во-вторых, фактически игнорируется коммутатор между гамильтонианом свободной молекулы и кулоновской энергией межмолекулярного взаимодействия. Из-за «динамически замороженной» ситуации описание движения центров масс отсутствует в квазистатическом варианте. Имеет место факторизация матрицы плотности, в качестве потенциала в которой берется изотропная часть потенциала ММВ. Квантовая задача взаимодействия двух молекул рассматривается с анизотропной частью потенциала ММВ в качестве их взаимодействия. Энергия такой системы полагается приближенно равной сумме энергий изолированных молекул и собственного значения оператора их взаимодействия, т.е. анизотропной части потенциала ММВ.

Асимптотическая версия, как уже говорилось выше, использует метод полуклассического представления, в котором движение центров масс считается классическим. Их движение описывается уравнением с классическим потенциалом ММВ. Матрица плотности системы при этом естественным образом разделяется на квантовую и классическую части с соответствующими потенциалами. Классическое дви-

жение центров масс описывается приближенно, а именно: участок траектории в окрестности точки, в которой выполняется закон сохранения энергии, аппроксимируется прямой линией. В результате классический потенциал ММВ наряду с квантовым появляется в выражении для коэффициента поглощения. Далее получается кинетическое уравнение для произвольных смещенных частот [31], которое может быть решено для случаев больших и малых смещенных частот.

Обе версии – асимптотическая и квазистатическая – имеют совпадающие элементы, связанные с главными физическими особенностями задачи. Сопоставление асимптотического и квазистатического вариантов подробно обсуждается в [32].

Опишем кратко схему подбора параметров потенциалов в АТКЛ и сложности, которые при этом возникают. Классический потенциал $V(\Theta)$ в классической задаче движения центров масс молекул берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами $\epsilon(\Theta)$, $\sigma(\Theta)$, зависящими от температуры. С квантовой задачей связан набор параметров (a_i, C_{a_i}, D_{a_i}) . Параметры (a_i, C_{a_i}) возникают при аппроксимации разности энергий взаимодействия в состояниях, между которыми совершается переход, одночленами с обратной степенью межмолекулярного расстояния:

$$|\omega - \omega_j| = (C_{a_i}/r_{a_i})^{a_i}, \quad (1)$$

где r_{a_i} – межмолекулярное расстояние. Параметр D_{a_i} входит как множитель в выражение для коэффициента отдельной линии и представляет собой сложную комбинацию колебательно-вращательных матричных элементов операторов межмолекулярного взаимодействия (см., например, [29]). Для удовлетворительной аппроксимации бывает достаточно двух–трех одночленов, аппроксимирующих разность энергий в различных интервалах межмолекулярных расстояний и переходящих один в другой по мере их преобладания. Индекс i в выражении (1) означает номер одночлена. Из (1) следует, что определенным интервалам межмолекулярных расстояний отвечают определенные интервалы смещенных частот в контуре спектральной линии.

Параметры классического и квантового потенциалов находятся из подгонки вычисленных коэффициентов к экспериментальным значениям. При нормальной температуре Θ_0 с заданным классическим потенциалом $V(\epsilon_0, \sigma_0, \Theta_0)$ из сопоставления расчетных данных с экспериментальными при этой же температуре Θ_0 находятся параметры квантового потенциала. Из сравнения расчетных данных с экспериментальными при другой температуре Θ могут быть найдены параметры классического потенциала при этой температуре $V(\epsilon(\Theta), \sigma(\Theta), \Theta)$. Так, из измерений коэффициента поглощения в крыльях линий получается зависимость классического потенциала от температуры. Эта схема расчета хорошо оправдала себя при применении к ряду молекул (в том числе H_2O и CO_2) в спектральных интервалах, отвечающих крыльям полос. Температурная зависимость поглощения в крыльях полос определялась

в основном температурной зависимостью классического потенциала $V(\Theta)$.

Полученный таким образом классический потенциал $V(\Theta)$ для CO_2 обеспечивает температурную зависимость второго вириального коэффициента $B(\Theta)$, близкую с экспериментальной [26]. Выяснилось, однако, что в случае водяного пара полученный классический потенциал не дает приемлемого поведения второго вириального коэффициента с температурой. Если использовать в качестве классического потенциал, описывающий температурное поведение второго вириального коэффициента H_2O , то с этим потенциалом не получается хорошего согласия с экспериментом по поглощению в крыльях. В то же время классический потенциал должен быть один и тот же и для вириальных коэффициентов, и для крыльев.

Нужно учесть еще и следующее обстоятельство. В литературе имеются измерения излучательной способности и коэффициента поглощения водяного пара [33, 34]. Если предположить, что имеет место локальное термодинамическое равновесие, то из одной характеристики можно извлечь другую, и наоборот. Излучательная способность газов η при высоких температурах в случае тонких оптических слоев обычно рассчитывается, исходя из закона Кирхгофа при известном поглощении $\eta = \kappa B$, где κ – коэффициент поглощения; B – функция Планка. Соответствующие кривые вполне удовлетворительно согласуются между собой в разных спектральных интервалах, за исключением интервала 8–12 мкм. Подчеркнем, что речь идет о сопоставлении независимых экспериментальных данных по излучению и по поглощению. Упомянутые факты требуют объяснения. Это также явилось одним из свидетельств в пользу предположения, что в выражении для коэффициента поглощения пропущен фактор, существенный для крыльев линий.

2. Длинноволновое приближение для центров масс молекул

Как уже говорилось во введении, в проблеме контура спектральных линий обычно считается, что все события, ведущие к уширению линии, происходят в одном элементарном объеме ΔV , размер которого существенно меньше длины световой волны λ . Проследим, к каким изменениям в выражении для коэффициента поглощения приведет отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул.

Выражение для коэффициента поглощения может быть получено в результате вычисления количества тепла, поглощенного в элементарном объеме ΔV [28], с точностью до множителя $\kappa_0(\omega) = (4\pi\omega/c\hbar) \times (1 - \exp(-\hbar\omega/k\Theta))$:

$$\kappa(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Tr} \rho S^{-1}(t) \sum_\beta P_\beta \exp\left(-\frac{i\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_\beta)\right) \times \times \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta) S(t) \sum_\alpha P_\alpha \exp\left(\frac{i\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_\alpha)\right). \quad (2)$$

Оператор S в (2) удовлетворяет уравнению Шредингера $i\hbar(\partial S(t)/\partial t) = HS(t)$, где H – гамильтониан системы взаимодействующих частиц в элементарном объеме; ρ – равновесная матрица плотности; e_α и \mathbf{r}_α – заряд и координата частицы с соответствующим индексом; \mathbf{e} – орт поляризации поля. Операция Tr означает интегрирование по аргументам волновых функций \mathbf{r}_α ; $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha e_\alpha \mathbf{r}_\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$ – дипольный

момент единицы объема; $P_\alpha = e_\alpha(\mathbf{e} \mathbf{r}_\alpha)$ – проекция дипольного момента поглощающей свет молекулы на орт поляризации поля. Выражение (2) является наиболее общим для коэффициента поглощения для квантовой системы взаимодействующих частиц в элементарном объеме при описании взаимодействия системы частиц с электромагнитным полем в рамках полуклассической электродинамики.

В качестве частиц, нумеруемых индексом α , фигурируют электроны и ядра. Ясно, что

$$\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r}_\mu + \mathbf{r}_{\lambda_\mu}, \quad \sum_\alpha = \sum_\mu \sum_{\lambda_\mu}, \quad (3)$$

где \mathbf{r}_μ – координата частицы из молекулы μ относительно \mathbf{r}_μ .

Пусть размеры молекулы существенно меньше длины световой волны $\lambda = 2\pi c/\omega$. Если применять длинноволновое приближение ко всем координатам частиц, выражение для коэффициента поглощения сведется к виду

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Tr} M S(t) \rho M S^{-1}(t), \quad (4)$$

который и является каноническим в задаче о контуре линии. Здесь M – проекция дипольного момента активной молекулы на орт поляризации поля.

Если длинноволновое приближение не применять к центрам масс молекул, в (2) останутся экспоненциальные члены, относящиеся к координатам центров масс молекул, и выражение для коэффициента поглощения примет вид

$$\kappa(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Tr} S(t) M D \rho S^{-1}(t) M D^{-1} A. \quad (5)$$

Следствием отказа от длинноволнового приближения для центров масс оказываются операторы

$$D = \exp\left[i\frac{\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})\right], \quad A = \int_{(\Delta V)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (6)$$

с пространственной переменной \mathbf{x} и ортом \mathbf{k}_0 волнового вектора поля. Для координат центров масс, таким образом, доступен объем $\Delta V'$, превышающий элементарный объем ΔV .

Переход к традиционному варианту обеспечивают приближения

$$D = 1, \quad A = 1, \quad (\omega/c)|(\mathbf{k}_0 - \mathbf{r})| \ll 1. \quad (7)$$

Известно, что в приближении (4) для коэффициентов поглощения существуют так называемые правила сумм [35]:

$$\sum_{n,m} \kappa_{nm}^{(0)}(\omega)(\omega - \omega_{nm}) = 0, \quad (8)$$

которые, при положительности коэффициента поглощения, вряд ли могут выполняться для крыла полосы. В то же время использование выражения (5) с операторами (6) приводит к ненулевой правой части в (8), снимая это и некоторые другие противоречия [27].

Итак, в случае (5) фигурирует объем $\Delta V'$, превышающий элементарный объем ΔV . Это означает наличие пространственной дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ . Причиной обсуждаемой пространственной дисперсии может быть появление длинных траекторий активных молекул, по крайней мере сравнимых с длиной световой волны [27, 36], а одним из следствий — нарушение локального термодинамического равновесия в крыльях полос.

Длинные траектории активных молекул могут появиться из-за специфики процесса поглощения крыльями линий. При поглощении в крыле частота, которая может быть поглощена, сильно отличается от резонансной частоты. Это может произойти в результате близкого столкновения, когда сталкивающиеся молекулы сильно взаимодействуют между собой, т.е. в процессе столкновения. На участке же свободного пробега при поглощении в крыле молекула с полем не взаимодействует. Причем в данном столкновении происходит поглощение кванта какой-то одной частоты, определяемой энергией взаимодействия молекул. Поглотив во время столкновения нерезонансный квант, молекула окажется в некотором возбужденном состоянии $|nm\rangle$, не являющимся собственным для ее гамильтониана, и нужен ряд последовательных столкновений (дрейф), который приведет молекулу в некоторое собственное состояние $|m\rangle$, что и завершит начатый поглощением света квантовый переход $n \rightarrow m$. Во время дрейфа молекула не может снова поглотить квант той же частоты, т.е. на время дрейфа она как бы выбывает из числа активных молекул в единице объема. Очевидно, что время между столкновениями определенного типа, т.е. отвечающими поглощению одной и той же частоты, будет значительно больше, чем среднее время между столкновениями. За время дрейфа молекула может переместиться из одного элементарного объема в другой, что и означает появление длинных траекторий.

3. Диффузионная модель поглощения в крыле линии

Расчет коэффициента поглощения для данной молекулы согласно схеме АТКЛ до сих пор не давал возможности однозначно определить параметры классического и квантового потенциалов ММВ при-

менительно к различным спектральным интервалам, хотя в пределах одного спектрального интервала можно было хорошо воспроизвести температурную зависимость коэффициента поглощения. В случае молекулы CO_2 данные по коэффициенту поглощения в крыльях разных полос при разных температурах могли быть описаны с использованием одного и того же классического потенциала в прежней схеме, причем тот же классический потенциал воспроизводит и температурную зависимость второго вириального коэффициента [36]. Однако рассмотрение поглощения водяным паром в интервалах 8–12 [3] и 3–5 мкм [4] в рамках АТКЛ показывает, что для правильного воспроизведения температурной зависимости коэффициента поглощения классический потенциал должен быть различен для этих двух спектральных интервалов. Кроме того, эти классические потенциалы не дают верной температурной зависимости второго вириального коэффициента [36]. Эти несоответствия могут быть разрешены, если принять во внимание возможность нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул при поглощении света в крыльях линий.

Как упоминалось в конце предыдущего раздела, специфика поглощения света с большой смещенной частотой $\Delta\omega$, т.е. в крыле линии, предполагает, что после поглощения кванта во время столкновения молекула проведет некоторое время $\tau(\Delta\omega)$, сталкиваясь с другими молекулами без поглощения, переходя постепенно из состояния $|nm\rangle$ в состояние $|m\rangle$. Этот отрезок ее траектории назван дрейфом. Вероятность смещения молекулы $B(\mathbf{l}, \mathbf{v}, \tau)$ за время τ на расстояние \mathbf{l} при начальной скорости \mathbf{v} подсчитывается обычными статистическими средствами. Однако здесь нужно иметь в виду, что из-за специфики дрейфа среди N столкновений, которые произойдут за время дрейфа $\tau(\Delta\omega)$, не должно быть ни одного столкновения определенного типа, т.е. такого, которое бы вело к поглощению света рассматриваемой частоты ω с большой смещенной частотой $\Delta\omega$. Поэтому состояние R между молекулами не должно быть меньше некоторого $R(\Delta\omega)$, отвечающего смещенной частоте в крыле линии (чем больше смещенная частота, тем меньше расстояние между молекулами). Соответственно, время между столкновениями определенного типа $\tau(\Delta\omega)$ и искомая вероятность $W(\mathbf{l}, \mathbf{v}, \tau(\Delta\omega)|\Delta\omega)$ также зависят от смещенной частоты. Полная вероятность дрейфа с учетом этого обстоятельства имеет вид

$$\begin{aligned} W(\mathbf{l}, \mathbf{v}, \tau(\Delta\omega)|\Delta\omega) &= \\ &= (\tau(\Delta\omega))^{-1} \int_0^{\tau(\Delta\omega)} d\tau \sum_{N=1}^{\infty} \left(\prod_{j=1}^N f(\bar{v}_j) d\bar{v}_j \right) \times \\ &\times \prod_{j=1}^N \int_{R_j > R(\Delta\omega)}^N \Omega(R_j) dR_j \tau^{-N} \exp\left(-\frac{\tau}{\langle \tau \rangle}\right) \times \\ &\times \int_0^{\tau} dt_1 \int_{t_1}^{\tau} dt_2 \dots \int_{t_{N-1}}^{\tau} dt_N \delta(\bar{l} - \bar{l}_N), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\langle \tau \rangle$ – среднее время между столкновениями; $f(\mathbf{v})$ – распределение молекул по скоростям; $\Omega(R_j)$ – вероятность расположения молекул на расстоянии R_j , связанная с гиббсовским множителем $\exp(-V(R)/k\Theta)$ [28]. Вертикальная черта в обозначении $W(\mathbf{l}, \mathbf{v}, \tau(\Delta\omega)|\Delta\omega)$ введена, чтобы подчеркнуть ключевую роль величины смещенной частоты в этом выражении.

Далее следовало бы искать уравнение, решением которого является выражение (9). К сожалению, нельзя воспользоваться уравнениями типа Фоккера–Планка, так как при их получении исходят из условия, что τ существенно превосходит время между столкновениями. Продолжительность же дрейфа по своему смыслу сравнима со временем между столкновениями. На пути поисков описания дрейфа было к настоящему времени сделано следующее. На основе теории рассеяния с использованием операторов Меллера было получено выражение для функции «приготовленного» состояния $|nm\rangle$ [37], в котором оказывается молекула в результате однофотонного поглощения нерезонансного кванта. Построена соответствующая неравновесная матрица плотности. При переходе к полуклассическому представлению неравновесность оказывается присущей классической подсистеме центров масс. При этом выяснилась необходимость уточнения схемы полуклассического представления, приводящего к учету квантовых флуктуаций. В конечном итоге это должно привести к взаимосвязи между смещением и скоростью. Однако уравнение для вероятности дрейфа в приемлемом для расчетов виде получить пока не удалось. Хотелось тем не менее понять, к каким следствиям мог бы привести упомянутый учет нарушения длинноволнового приближения.

Поэтому была предпринята попытка рассчитать вероятность дрейфа, используя ее модельное представление в виде процесса диффузии. Мы использовали для расчета коэффициента поглощения с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул упрощенную модель эволюции молекулы при поглощении излучения с большой смещенной частотой, которая сводит эту эволюцию к процессу диффузии и оперирует временем между столкновениями определенного типа (временем дрейфа). Иными словами, описание поглощения света с большой смещенной частотой было упрощено, предполагая, что учет дрейфа приводит лишь к умножению коэффициента поглощения на вероятность смещения [28], отвечающую процессу диффузии [38]:

$$\kappa^{(d)} = K_d \kappa^{(0)}, \quad (10)$$

где

$$K_d = \exp\left(D' \tau(\Delta\omega) \frac{\omega^2}{c^2}\right). \quad (11)$$

Следует только учесть, что в данном случае время дрейфа есть фактически время между столкновениями определенного типа, т.е. интегрирование по R включает $R < R(\Delta\omega)$:

$$\tau(\Delta\omega) = \left[2\pi v \int_0^{R(\Delta\omega, \alpha)} R_b \exp(-V(R_b, \Theta)/k\Theta) dR_b \right]. \quad (12)$$

Здесь D' – коэффициент диффузии; v – средняя относительная скорость; $\tau(\Delta\omega)$ – время между столкновениями определенного типа; $\kappa^{(0)}$ – коэффициент поглощения, вычисленный без учета нарушения длинноволнового приближения для центров линий. Нужно понимать, что из-за приближенности модели фигурирующий здесь коэффициент диффузии не должен, вообще говоря, совпадать с действительным коэффициентом диффузии, он может включать в себя специфику процесса поглощения. Таким образом, в расчетной схеме имеются параметры – D' и α .

4. Расчет коэффициента поглощения H_2O в области 3–5 мкм

Как и в предыдущих расчетах по АТКЛ, классический потенциал $V(\Theta)$ был взят в виде потенциала Леннарда-Джонса. Его параметры $\epsilon(\Theta)$, $\sigma(\Theta)$ были подобраны так, чтобы описать температурную зависимость второго вириального коэффициента (табл. 1) [36]. Тем самым фиксировались классический потенциал межмолекулярного взаимодействия и его температурная зависимость. Отметим, что ранее в работе [39] была сделана попытка описать температурную зависимость второго вириального коэффициента $B(\Theta)$ с помощью потенциала Леннарда-Джонса с параметрами, зависящими от температуры. Однако дальнейшего развития это направление не получило.

Таблица 1
Температурная зависимость классического потенциала взаимодействия

Θ , К	B_{exp} [35], $\text{см}^3 \cdot \text{молек.}^{-1}$	ϵ/k , К	σ , Å	B_{cal} , $\text{см}^3 \cdot \text{молек.}^{-1}$
284,0	–1640	1058	3,240	–1642,85
296,0	–1278	1008	3,250	–1274,77
310,8	–974	987	3,170	–978,54
328,0	–770	970	3,110	–770,27
363,6	–502	927,5	3,037	–507,07
430,0	–275	857	2,930	–273,31

На рис. 1 представлено температурное поведение второго вириального коэффициента водяного пара: экспериментальные данные [40], которые были использованы нами при подгонке параметров классического потенциала, наш расчет и расчет [39] вместе с экспериментальными данными [41], на которые опирались в работе [39].

Таким образом, при описании коэффициента поглощения в крыльях полос H_2O классический потенциал был фиксирован, и оставалось варьировать параметры, относящиеся к квантовому потенциалу межмолекулярного взаимодействия, и величины D , α , определяющие $\tau(\Delta\omega)$ – время между столкнове-

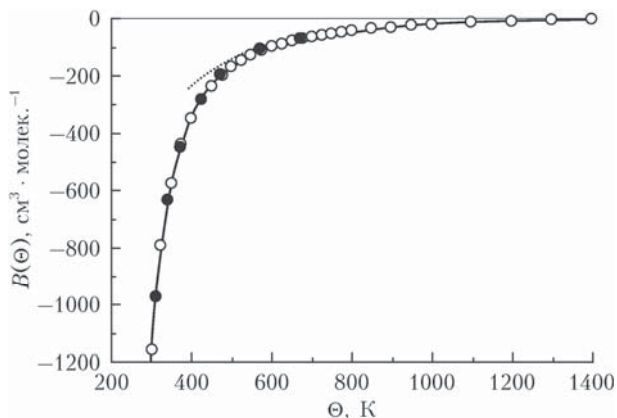


Рис. 1. Температурная зависимость второго вириального коэффициента H_2O . Экспериментальные данные: белые кружки [40], черные кружки [41]; расчетные данные: черная кривая – настоящий расчет, пунктирная кривая – расчет [39]

ниями определенного типа. В работе [36] удалось с помощью принятой модели описать температурную зависимость коэффициента поглощения H_2O в интервале 8–12 мкм, измеренную в [5]. В настоящей работе (см. также [42]) мы рассмотрели с помощью той же модели температурную зависимость коэффициента поглощения H_2O в интервале 3–5 мкм, измеренную в [9, 13].

Данные измерений в [10] получены в более широком диапазоне температур, чем в [9]. На рис. 2 показаны данные измерений [13] вместе с результатами расчета для температур 296–472 К. Расчет выполнен для отдельных частот с шагом 10 см^{-1} . Видно, что температурная зависимость непрерывного поглощения в крыле полосы 6 мкм H_2O воспроизводится хорошо. Подчеркнем, что классический потенциал одинаков для окон 8–12 и 3–5 мкм и описывает температурную зависимость второго вириального коэффициента H_2O . Квантовый потенциал различен для интервалов 8–12 и 3–5 мкм, что естественно, так как поглощение в этих интервалах формируется переходами между различными квантовыми состояниями. При описании температурной зависимости поглощения квантовый потенциал не меняется в пределах рассматриваемого спектрального интервала.

5. Характеристики процесса поглощения в крыльях линий

Параметры диффузионной модели D' , α меняются с температурой довольно регулярным образом (рис. 3). Их значения несколько варьируются в зависимости от того, какой квантовый потенциал используется в расчете. Поэтому возможно, что результаты подгонки могут быть лучше, чем достигнутые на настоящий момент (см. рис. 2).

С полученными параметрами время между столкновениями определенного типа (12) для различных расстояний между молекулами меняется в пределах 10^{-7} – 10^{-8} с и несколько растет с ростом температуры.

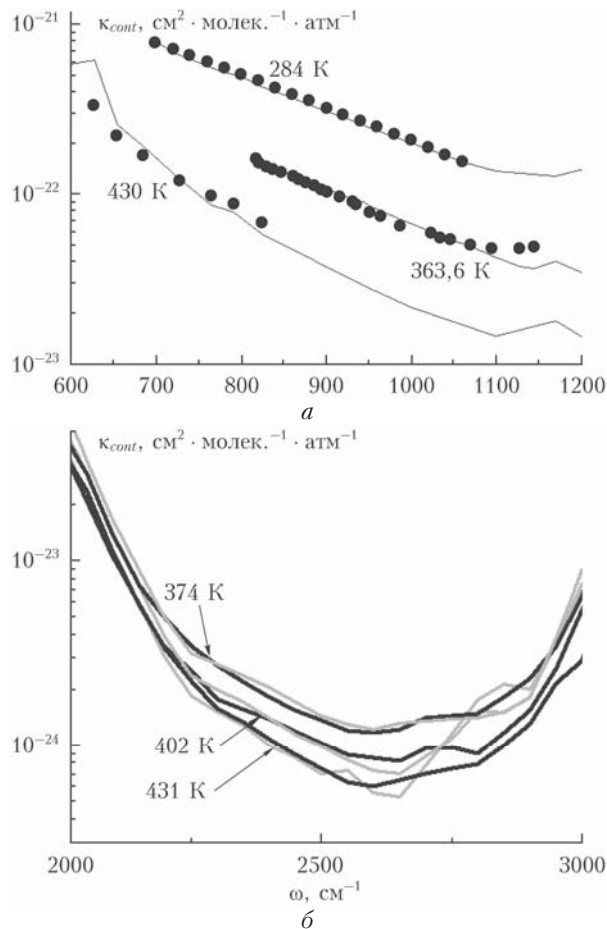


Рис. 2. Коэффициент непрерывного поглощения в окнах прозрачности 8–12 и 3–5 мкм H_2O для разных температур; цифры на рисунке обозначают температуру (К): точки – эксперимент для $\Theta = 284$ и 430 [18], $363,6$ К [8]; кривые – расчет [36] (а); черные кривые – эксперимент [13], серые кривые – настоящий расчет, см. также [42] (б)

Для сравнения – среднее время между столкновениями τ_i для водяного пара при $P = 1 \text{ атм}$, $T = 284$ – 430 К равно $\sim 2,2$ – $2,8 \cdot 10^{-12}$ с. Можно видеть, что время между столкновениями определенного типа на несколько порядков больше, чем среднее время между столкновениями, что свидетельствует о правдоподобности модели.

Как уже упоминалось выше, основные проблемы при описании поглощения в крыльях линий в рамках АТКЛ в ее традиционном варианте возникли при рассмотрении поглощения H_2O в окнах прозрачности. Это проблема соотношения поглощательной и излучательной способностей (см., например, [28]) и проблема неоднозначности выбора параметров потенциалов ММВ при описании поглощения в окнах прозрачности H_2O . Как показано выше, эти проблемы удастся решить путем отказа от длинноволнового приближения для центров масс молекул. Интересно, однако, что в случае поглощения CO_2 в крыльях полос аналогичных проблем не возникает. С целью понять разное влияние пространственной дисперсии на коэффициент поглощения H_2O и CO_2 было рассмотрено поглощение углекислым

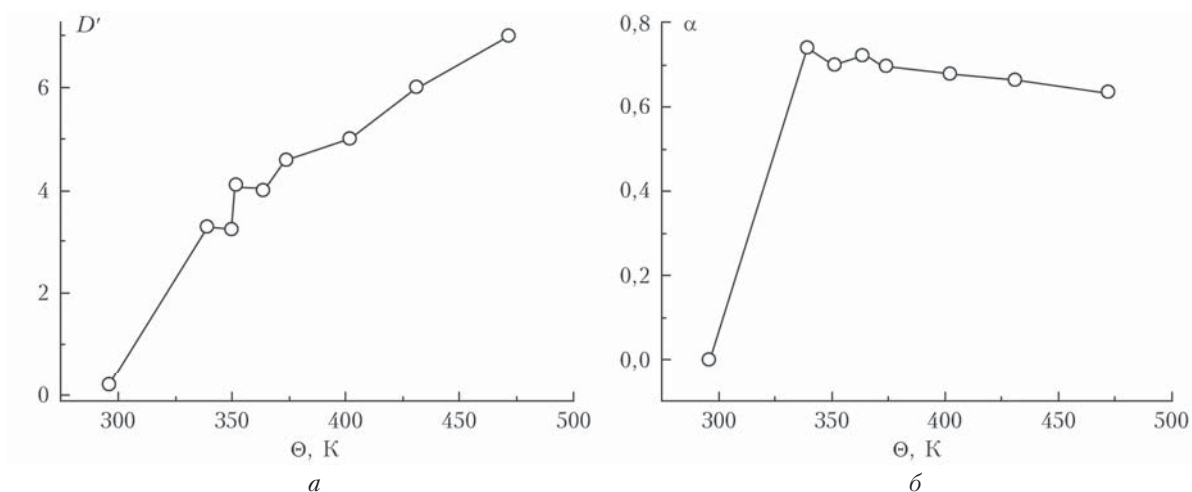


Рис. 3. Изменение параметров диффузионной модели с температурой: D' (а), α (б)

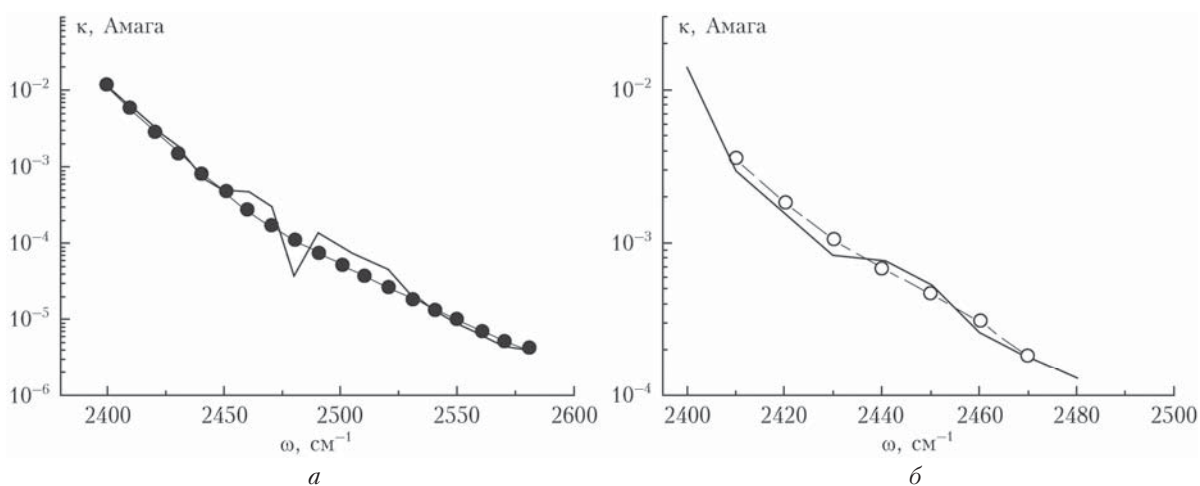


Рис. 4. Коэффициент поглощения углекислого газа в области $2400\text{--}2580\text{ cm}^{-1}$ в случае самоуширения при разных температурах. Кружки – эксперимент [44, 45]; сплошные кривые – настоящий расчет, пунктир – расчет без нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул [46]; $\Theta = 296$ (а), 920 K (б)

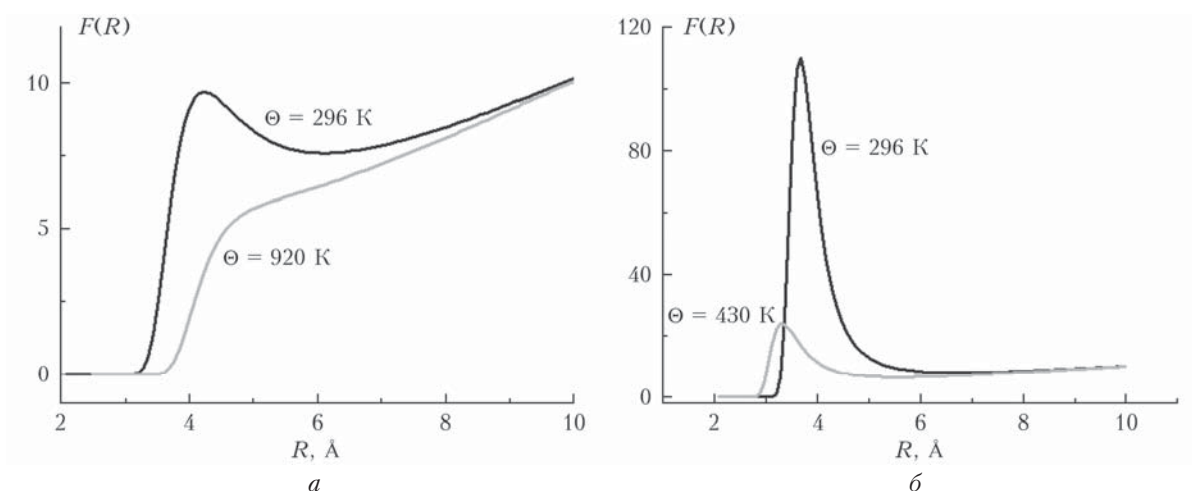


Рис. 5. Подынтегральная функция в выражении интеграла (12), определяющего время между столкновениями определенного типа $\tau(\Delta\omega)$, для разных температур и разных газов: CO_2 (а), H_2O (б)

Статистические характеристики газов H₂O и CO₂

Характеристика	H ₂ O, окно 8–12 мкм		CO ₂ , крыло полосы 4,3 мкм	
λ_{rad} , м	2,5 · 10 ⁻⁵ – 1,25 · 10 ⁻⁵		2,5 · 10 ⁻⁴ – 4,5 · 10 ⁻⁵	
$\Delta\omega$, см ⁻¹	400–800		40–220	
Θ , К	296,0	430,0	296,0	920,0
Средняя скорость, м/с	589,7	710,9	377,6	665,1
Время между столкновениями определенного типа τ_i , с	4 · 10 ⁻⁸ – 4,5 · 10 ⁻⁸	4,3 · 10 ⁻⁸ – 5,6 · 10 ⁻⁸	3,7 · 10 ⁻⁸ – 4,5 · 10 ⁻⁸	3,5 · 10 ⁻⁸ – 4,1 · 10 ⁻⁸
Путь между столкновениями определенного типа S_i , м	(2,4–2,6) · 10 ⁻⁵	(3,1–4,0) · 10 ⁻⁵	(1,4–1,7) · 10 ⁻⁵	(2,3–2,8) · 10 ⁻⁵
Средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda}$, м	1,3 · 10 ⁻⁷	2,0 · 10 ⁻⁷	5,7 · 10 ⁻⁸	1,8 · 10 ⁻⁷

газом в крыле полосы 4,3 мкм на основе диффузионной модели пространственной дисперсии [43]. Рис. 4 показывает, что включение в расчет пространственной дисперсии в случае CO₂ практически не влияет на температурную зависимость, т.е. коэффициент K_d от температуры не зависит.

В связи с этим возникает вопрос о причинах разного поведения K_d с температурой для H₂O и CO₂. На рис. 5 приведены графики подынтегральных функций в выражении интеграла, входящего в определение времени между столкновениями определенного типа, играющих важную роль для оценки K_d .

В табл. 2 собраны характерные термодинамические величины для молекул H₂O и CO₂. Мы видим, что с ростом температуры увеличивается величина пути между столкновениями определенного типа для водяного пара в большей степени, чем для CO₂, и это, в принципе, может свидетельствовать о возможности выхода траектории за пределы элементарного объема. Хотя мы видим качественные различия в поведении подынтегральных функций в (27) и статистических характеристик для газов H₂O и CO₂, пока нельзя назвать единственную причину, приводящую к их различному поведению в отношении нарушения длинноволнового приближения для центров масс.

Ясно, однако, что и в случае H₂O, и в случае CO₂ время между столкновениями, приводящими к поглощению в далеком крыле, на порядки превышает среднее время между столкновениями при данной температуре и путь, проходимый молекулой между такими столкновениями, значительно превосходит среднюю длину свободного пробега.

Заключение

Предложен метод расчета коэффициента поглощения в крыльях спектральных линий, включающий отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул. Метод представляет собой дальнейшее развитие асимптотической теории крыльев линий и учитывает отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул и применение диффузионной модели. Он позволяет избежать недостатков, присущих традиционному варианту теории [3, 28, 31]. Так, в случае H₂O температурная зависимость коэффициентов поглощения в окнах

прозрачности 8–12 и 3–5 мкм описывается теперь с помощью одного и того же классического потенциала, управляющего движением центров масс. С ростом температуры уменьшаются глубина потенциальной ямы и расстояние, на котором уравновешиваются притяжение и отталкивание. С помощью того же классического потенциала воспроизводится температурная зависимость второго вириального коэффициента. Тем самым устраняется неоднозначность в выборе параметров классического и квантового потенциалов.

Помимо перечисленных прагматических результатов следует отметить и появившееся более глубокое понимание процесса поглощения света при больших смещенных частотах. Отметим, в частности, уточнение формы правил сумм для коэффициентов поглощения [27]. Отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул приводит к необходимости возникновения траекторий, «размеры» которых значительно превышают размеры элементарного объема. Как в случае H₂O, так и в случае CO₂ время между столкновениями, приводящими к поглощению в далеком крыле, на порядки превышает среднее время между столкновениями при данной температуре. При этом путь, проходимый молекулой между такими столкновениями, значительно превосходит среднюю длину свободного пробега. В то время как отказ от длинноволнового приближения для центров масс существен для окон прозрачности водяного пара, он практически не имеет значения для крыла полосы 4,3 мкм CO₂. Хотя имеется явное различие в поведении времени между столкновениями данного типа для случаев H₂O и CO₂, все же физический смысл этого различия до конца не понятен.

Следует, однако, подчеркнуть, что строгое математическое описание процесса дрейфа, характеризующегося длинными траекториями, еще предстоит найти. Термином «дрейф» обозначен этап эволюции молекулы, когда она, поглотив квант определенной нерезонансной частоты, после ряда последовательных столкновений возвращается в состояние, которое позволит снова поглотить квант той же частоты. Дрейф вызывает не перераспределение по частотам интенсивности линии (вследствие наличия контура), а уменьшение коэффициента поглощения, так как молекула на время дрейфа «выбывает» из процесса

взаимодействия с полем, т.е. возникает своего рода «эффективное» число активных молекул в единице объема.

Присутствие длинных траекторий свидетельствует о наличии направленного перемещения молекул. Если бы последнее отсутствовало, то и длинные траектории необязательно вывели бы молекулу из элементарного объема ΔV . Дрейф может появиться только из-за корреляций скорости и смещения во время релаксации приготовленного состояния $|nm\rangle$. Отсюда появляется необходимость модифицировать реализацию метода полуклассического представления в рассматриваемой задаче, чтобы принять во внимание члены разложения по переменным классической подсистемы следующего порядка малости, фактически учитывающие операторы квантовых флуктуаций координаты и импульса [45]. Это в дальнейшем позволит оценить взаимосвязи между смещением и скоростью. Другими словами, можно сказать, что нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул при нерезонансном поглощении вызывает некоторое упорядочение молекулярного хаоса.

Работа поддержана Программой П.10.3, № 01201354620.

- Hettner G. Infra-red absorption spectrum of water-vapour // *Ann. Phys.* 1918. V. 55, Heft 6. P. 476–496.
- Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: I. Far wings of allowed lines // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 124313-1–124313-17.
- Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, iss. 15. P. 2298–2307.
- Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Temperature dependence of the water vapor continuum absorption in the 3–5 μm spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 119. P. 77–83.
- Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286–1303.
- Leforestier C., Tipping R.H., Ma Q. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. II. Dimers and collision-induced absorption // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, iss. 16. P. 164302-1–164302-14.
- Brown A., Tipping R.H. Collision-induced absorption in dipolar molecule – homonuclear diatomic pairs // *Weakly interacting pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere* / Eds. by C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin. Kluwer Academic, Dordrecht. 2003. P. 93–99.
- Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. P. 2291–2302.
- Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1304–1313.
- Baranov Yu.I. The continuum absorption in $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ mixtures in the 2000–3250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 326 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 2281–2286.
- Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M. Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400 cm^{-1} : Evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34. P. L12808.
- Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R.M., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000 cm^{-1} region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. P. D21301-1–D21301-23.
- Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D163057.
- Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapour foreign-continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370, N 1968. P. 2557–2577.
- Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M. Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 23–35.
- Bicknell W.E., Cecca S.D., Griffin M.K., Swartz S.D., Flusberg A. Search for low-absorption regions in the 1.6- and 2.1- μm atmospheric windows // *J. Directed Energy.* 2006. V. 2. P. 151–161.
- Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 mm transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 381–391.
- Burch D.E. Continuum absorption by H_2O // Report AFGL-TR-81-0300. 1982. 46 p.
- Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H_2O in the 700–1200 cm^{-1} and 2400–2800 cm^{-1} windows // Report AFGL-TR-84-0128. 1984. 30 p.
- Каплан И.Г., Родимова О.Б. Межмолекулярные взаимодействия // *Успехи физ. наук.* 1978. Т. 126, вып. 3. С. 403–449.
- Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- Kaplan I.G. Intermolecular interactions: Physical picture, computational methods and model potentials. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 380 p.
- Hill T.L. Molecular clusters in imperfect gases // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23, N 4. P. 617–622.
- Rodimova O.B. Continuum water vapor absorption in the 4000–8000 cm^{-1} region // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9680. P. 968002-1–968002-7.
- Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
- Творогов С.Д., Гордов Е.П., Родимова О.Б. Межмолекулярные взаимодействия и молекулярная спектроскопия: от полуклассического представления квантовой теории к крыльям линий // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20, № 9. С. 760–763.
- Творогов С.Д. Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных траекторий // *Оптика атмосф. и океана.* 2009. Т. 22, № 5. С. 413–419; Творогов С.Д. Problem of centers of mass within the problem of the contour of spectral lines. I. Existence of long trajectories // *Atmos. Ocean. Opt.* 2009. V. 22, N 3. P. 257–263.
- Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.

29. *Творогов С.Д., Родимова О.Б.* Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 195 с.
30. *Rosenkranz P.W.* Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83, N 12. P. 6139–6144.
31. *Творогов С.Д., Родимова О.Б.* Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, N 22. P. 8736–8745.
32. *Творогов С.Д., Родимова О.Б.* Асимптотический и квазистатистический подходы в теории контура спектральной линии // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 1. С. 31–45.
33. *Ludwig C.B., Ferriso C.E., Malkmus W., Boynton T.P.* High-temperature spectra of the pure-rotational band of H₂O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1965. V. 5, N 4. P. 697–714.
34. *Varanasi P., Chou S., Penner S.S.* Absorption coefficients for water vapor in the 600–1000 cm⁻¹ region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1968. V. 8, iss. 8. P. 1537–1541.
35. *Тонков М.В., Филиппов Н.Н.* Влияние взаимодействий молекул на форму колебательно-вращательных полос в спектрах газов. Свойства спектральной функции // *Оптика и спектроскопия.* 1983. Т. 54, вып. 5. С. 801–806.
36. *Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B.* Role of diffusion in the violation of the long-wave approximation in line wings // *Int. J. Quant. Chem.* 2012. V. 112, iss. 17. P. 2924–2931.
37. *Творогов С.Д., Родимова О.Б.* Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. II. Волновая функция и матрица плотности поглощающей свет молекулы после оптически активного столкновения // *Оптика атмосфер. и океана.* 2010. Т. 23, № 8. С. 633–639.
38. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. М.: Высш. шк., 1966. 236 с.
39. *Singh O., Joshi A.W.* Effective potential for water vapour // *Pramana.* 1980. V. 15, N 5. P. 407–412.
40. *Harvey A.H., Lemmon E.W.* Correlation for the second virial coefficient of water // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2004. V. 33, N 1. P. 369–376.
41. *Rowlinson J.S.* The second virial coefficients of polar gases // *Trans. Faraday Soc.* 1949. V. 45. P. 974–984.
42. *Bogdanova Yu.V., Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Description of the H₂O absorption in the 3–5 μm region under violation of the long-wave approximation in line wings // *Proc. SPIE.* 2014. V. 9292. P. 92920G-1–92920G-6.
43. *Богданова Ю.В., Родимова О.Б.* Учет диффузии при расчете коэффициента поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO₂ // XVII Междунар. симпозиум «Оптика атмосфер. и океана. Физ. атмосфер.». Томск, 28 июня – 1 июля 2011 г. Сборник трудов [Электронный ресурс]. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011. С. А-100–А-103.
44. *Hartmann J.M., Perrin M.Y., Ma Q., Tipping R.H.* The infrared continuum of pure water vapor: Calculations and high-temperature measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1993. V. 49, N 6. P. 675–691.
45. *Cousin C., LeDoucen 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. Radiat. Transfer.* 1986. V. 36, N 6. P. 521–538.
46. *Родимова О.Б.* Контур спектральных линий CO₂ при самоуширении от центра до далекого крыла // *Оптика атмосфер. и океана.* 2002. Т. 15, № 9. С. 768–777.

Yu.V. Bogdanova, T.E. Klimeshina, O.B. Rodimova. Water vapor line wing absorption and violation of the long-wave approximation for molecular centers of mass.

Further development of the asymptotic line wing theory is presented where the long-wave approximation for the molecular centers of mass is violated. This provides long molecular trajectories going far beyond an elementary volume in the case of the nonresonance light absorption. The occurrence of long trajectories is evidence of a certain degree of ordering of molecular chaos. The latter can be described by means of a modified semiclassical representation method to establish correlation between displacement and velocity operators. An expression for the absorption coefficient is derived that allows an ambiguity concerning the estimation of the parameters of the potentials to be avoided and the temperature dependence of the absorption coefficient in line wings to be described. The calculations under consideration employ a diffusion model for H₂O absorption in the 3–5 μm window region and for CO₂ absorption in the 4.3 μm band wing to describe the temperature dependence of the absorption coefficient. It is shown that long molecular trajectories significant for the 8–12 and 3–5 μm H₂O window regions can hardly play a role in the 4.3 μm CO₂ band wing.