

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.14; 535.342; 539.196

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АСИМПТОТИЧЕСКОЙ  
ТЕОРИИ КРЫЛЬЕВ ЛИНИЙ<sup>1</sup>

© 2024 г. О. Б. Родимова

*Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*  
*e-mail: rod@iao.ru*

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Описано получение формул для коэффициента поглощения в асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) в спектральных интервалах, удаленных от центров сильных линий. Разделение на квантовую и классическую задачи происходит с применением метода полуклассического представления. Классический потенциал, описывающий движение центров масс молекул, входит также в определение второго вириального коэффициента. Показано, что температурная зависимость второго вириального коэффициента определяет через классический потенциал температурную зависимость коэффициента поглощения. Отмечено, что параметры квантового потенциала межмолекулярного взаимодействия (ММВ), подгоняемые для соответствия экспериментальным данным по поглощению, аппроксимируют разность квантовых энергий взаимодействия сталкивающихся молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Проанализированы квантово-механические расчеты разностей таких энергий для систем CO–Ar, CO<sub>2</sub>–Ar, CO<sub>2</sub>–He. Сравнение результатов с аппроксимациями, полученными при расчете коэффициентов поглощения, показывает, что формы кривых в зависимости от расстояния между центрами масс воспроизводятся, отличаясь лишь на постоянные. Таким образом, параметры потенциалов, используемые в АТКЛ, согласуются с термодинамическими данными (классический потенциал) и с квантово-механическими расчетами потенциальных поверхностей (квантовый потенциал), что подтверждает их физический смысл.

*Ключевые слова:* континуум, потенциал ММВ, крылья спектральных линий, коэффициент поглощения, второй вириальный коэффициент, поверхности потенциальной энергии

DOI: 10.31857/S0044453724050061, EDN: PKAYKU

## ВВЕДЕНИЕ

Континуальным поглощением называют, как правило, поглощение, существующее между полосами поглощения молекул, не имеющее выраженной спектральной структуры. Наиболее широко известно континуальное поглощение водяным паром в области 8–12 микрон, играющее большую роль в радиационном балансе земной атмосферы. Количество работ, посвященных измерениям и расчетам континуального поглощения, насчитывает многие десятки наименований и продолжает расти. В [1] приведен ряд основных ссылок, характеризующих развитие экспериментальных и теоретических исследований этого феномена за более чем 100 лет его существования.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию континуального поглощения, вопрос о его природе до сих пор является дискуссионным. В числе гипотез относительно теоретического описания континуального поглощения водяного пара стоят упоминания гипотезы о димерах водяного пара, о крыльях сильных линий вращательной полосы H<sub>2</sub>O и об индуцированном поглощении. Проблема выбора между этими гипотезами до недавнего времени упиралась в отсутствие измерений континуального поглощения в контролируемых условиях с необходимой точностью. Эта проблема уже казалась близкой к своему решению, если бы не различие почти на порядок между результатами измерений, проведенных на разных экспериментальных установках [2]. Что же касается теоретических работ, то в течение длительного времени сторонники той или иной точки зрения старались объяснить закономерности

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

континуального поглощения, оставаясь в рамках принятой гипотезы. В последнее время стало превалять мнение, что все упомянутые механизмы могут играть свою роль в поглощении, и вопрос сместился к оценке величины их относительного вклада.

Напомним, какие физические предпосылки лежат в основе упомянутых гипотез. Отметим прежде всего, что по оценкам [3], по крайней мере в интервале  $0-1150\text{ см}^{-1}$  спектра  $\text{H}_2\text{O}$ , индуцированное столкновениями поглощение пренебрежимо. Предположение о роли димеров в поглощении ведет начало с работы [4], в которой температурная зависимость поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в области  $600-1000\text{ см}^{-1}$  объяснялась наличием водородных связей в водяном паре из-за наличия жидкой воды. Наличие димерной составляющей в экспериментальном континуальном поглощении  $\text{H}_2\text{O}$  в близкой ИК-области спектра обсуждалось в [5]. Новый импульс оценке димерного поглощения дали работы, развивающие статистический подход к разбиению парных состояний в фазовом пространстве многоатомных молекул [6, 7], основанные на идеях работы [8]. Это привело к многочисленным расчетам доли стабильных и квазисвязанных димеров в континуальном поглощении  $\text{H}_2\text{O}$  [9, 10]. При этом выяснилось, что вклад стабильных и квазисвязанных димеров в континуальное поглощение  $\text{H}_2\text{O}$  недостаточен для объяснения экспериментального поглощения, так что для понимания могут быть важны крылья линий мономера, причем как далекие, так и более близкие к центру линии [2, 11, 12].

Гипотеза о природе континуума как о суммарном эффекте далеких крыльев сильных спектральных линий мономера была высказана в [13] и долгое время являлась единственной физически обоснованной гипотезой. Однако в 60-е годы стало ясно, что расчеты континуума с использованием общепринятого контура Лорентца не обеспечивают нужного согласия с экспериментом.

Теория контура спектральных линий была сформулирована достаточно давно, см., например, [13–15]. Основным приближением, позволяющим получить относительно простые и хорошо интерпретируемые выражения, было резонансное приближение, то есть рассмотрение контура на частотах, не слишком удаленных от центров линий. Применение этих результатов в разных разделах физики было настолько успешным, что вопрос о границах применимости резонансного приближения, приводящего к контуру Лорентца, не казался актуальным. Однако при рассмотрении континуума такой вопрос возник, и первой естественной попыткой его разрешения стало предположение, что контур в крыльях линий отличен от Лорентцевского. Наиболее известны два подхода к расчетам в этом направлении. Это квазистатическая теория

крыльев линий [16, 17], являющаяся развитием работ [18] и объявляющая координаты центров масс сталкивающихся молекул параметрами. Эти работы чаще всего цитируются при рассмотрении роли далеких крыльев в континуальном поглощении. Менее известна работа [19], в которой были проведены расчеты поглощения в интервале  $8-12\text{ мкм}$   $\text{H}_2\text{O}$  и в крыле полосы  $4.3\text{ мкм}$   $\text{CO}_2$  и названы основные факторы, влияющие на поглощение в крыльях полос ИК-спектров газов. Представления о них, сначала, может быть, интуитивные, оформились позднее в стройную теорию, известную как асимптотическая теория крыльев линий (АТКЛ) и изложенную в монографиях [20–22]. Стоит отметить, что название теории появилось, когда основным ее применением было описание именно далеких крыльев линий. В своем настоящем виде она охватывает гораздо более широкий круг явлений. Одним из основных результатов теории было получение кинетического уравнения для произвольных смещенных частот [20–23], что стало возможным при использовании идей Фано [24], Цванцига [25] и метода полуклассического представления [26]. При переходе к асимптотическому случаю малых смещенных это уравнение преобразуется в уравнение, приводящее к Лорентцевскому контуру. Контур из уравнения в асимптотическом случае больших смещенных частот имеет вид, являющийся специфическим для далеких крыльев линий. Анализ процессов поглощения в этих двух асимптотических случаях показывает, что они различаются физически и не сводимы один к другому, см., например, их описание в [1]. Это позволяет говорить о разных разделах спектроскопии – о поглощении при малых и больших смещенных частотах. Если первый раздел разработан очень детально – в сущности, до недавнего времени все работы представляли собой его применения, то второй раздел еще ждет своих подробных исследований.

Подчеркнем некоторые важные моменты, относящиеся к поглощению при больших смещенных частотах. Если при малых смещенных частотах взаимодействие между молекулами при столкновении практически мгновенно, то есть важен лишь сам факт его наличия, прерывающего излучение, то при больших смещенных частотах необходимо гораздо более детальное его описание. В далеких крыльях линий именно потенциал межмолекулярного взаимодействия является физической величиной, определяющей спектральное и температурное поведение коэффициента поглощения. Расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия (ММВ) представляет собой отдельную сложную физическую задачу, решение которой *ab initio* доступно сейчас далеко не для всех пар сталкивающихся молекул. Проблема согласования потенциалов ММВ, полученных при описании различных физических свойств, также, в общем, не является

решенной [27–30]. Метод полуклассического представления, используемый в асимптотическом варианте теории крыльев линий, позволяет рассмотреть отдельные черты потенциала ММВ, характерные для проблемы поглощения.

В рамках метода полуклассического представления часть координат полностью квантовой задачи объявляется классической, для оставшихся решается квантовая задача, и обе подсистемы не являются независимыми. В настоящем варианте АТКЛ классической подсистемой являются центры масс молекул. Потенциал, управляющий движением центров масс, естественно назвать классическим. Потенциал в задаче о квантовой подсистеме является обычным квантовым потенциалом ММВ. Классический потенциал из-за связи квантовой и классической подсистем представляет собой определенным образом усредненный квантовый потенциал. Оба потенциала описываются достаточно сложными выражениями, которые ранее не представлялось возможным рассчитать квантово-механически, тем более такой расчет относился бы к области физики, далекой от проблемы поглощения. Поэтому с самого начала в АТКЛ прибегли к их параметрическому заданию, и значения параметров фиксировались, исходя из совпадения рассчитанных значений коэффициентов поглощения с экспериментальными. Это дало повод авторам некоторых работ объявить эти параметры просто подгоночными и не имеющими физического смысла, сводя тем самым всю АТКЛ чисто к вычислительной процедуре, не имеющей предсказательной силы [31, 32].

Между тем, выражения, объявляемые параметрами, демонстрируют их зависимость от величин, имеющих непосредственный физический смысл. То есть фактически надо показать, что потенциалы ММВ, получаемые в результате подгонки, коррелируют с аналогичными потенциалами ММВ, используемыми в других разделах физики. Наиболее просто дело обстоит с классическим потенциалом. Можно показать, что при применении метода полуклассического представления в задаче расчета второго вириального коэффициента получаемый классический потенциал оказывается тождественным с потенциалом, фигурирующим в определении коэффициента поглощения. Поэтому можно использовать потенциал, полученный из измерений второго вириального коэффициента, в расчете коэффициента поглощения, подтверждая тем самым общность классических потенциалов, фигурирующих в термодинамических измерениях и в теории излучения [33].

Ситуация с квантовым потенциалом, описывающим эволюцию в квантовой подсистеме, оказывается более сложной. В выражение для коэффициента поглощения входит не сам квантовый потенциал, а разность энергий взаимодействия

сталкивающихся молекул, находящихся в разных межмолекулярных колебательных состояниях. Энергии взаимодействия молекул в разных межмолекулярных колебательных состояниях до недавнего времени в литературе отсутствовали. Такие данные появились в последнее время для достаточно простых систем, например, для двухатомных молекул, взаимодействующих с благородными газами, причем для целей сравнения необходимы были также измерения поглощения, попадающие в соответствующие спектральные интервалы. Сравнения такого рода оказались возможны для системы СО–Аг [34], которые были использованы в [35] для проверки параметров, аппроксимирующих разность энергий взаимодействия при расчете поглощения СО–Аг в крыле полосы 1–0 СО. Данные расчетов СО<sub>2</sub>–Не [36] и СО<sub>2</sub>–Аг [37] позволяют произвести дополнительные сравнения. Хотя эти сравнения можно назвать лишь приблизительными, уже сейчас ясно, что параметры, относящиеся к квантовому потенциалу и получаемые при обработке данных по поглощению в крыльях полос, качественно согласуются с данными квантово-механических расчетов потенциальных поверхностей взаимодействующих молекул. Это подтверждает физический смысл параметров потенциалов в АТКЛ.

В первом разделе статьи приведены основные формулы для расчета коэффициента поглощения в АТКЛ. Второй раздел содержит сравнение разностей потенциальных энергий взаимодействия СО–Аг, когда молекула СО находится в основном и возбужденном колебательных состояниях, полученных в расчете коэффициента поглощения в крыле полосы 1–0 СО и в квантово-механическом расчете потенциальных поверхностей. Третий раздел относится к системам СО<sub>2</sub>–Не и СО<sub>2</sub>–Аг и к коэффициенту поглощения в крыле полосы 4.3 мкм СО<sub>2</sub>. Вид разностей потенциалов в зависимости от расстояния между центрами масс молекул, полученный при подгонке коэффициентов поглощения и имеющийся в квантово-механических расчетах оказываются качественно совпадающим.

#### КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ В КРЫЛЬЯХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ СОГЛАСНО АТКЛ

В АТКЛ получено кинетическое уравнение для произвольных смещенных частот [21–23], см. также [1, 38]. Введем основные обозначения. Гамильтониан системы, взаимодействующей с полем, имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + U. \quad (1)$$

Здесь  $H_1$  – гамильтониан молекулы, взаимодействующей с полем (динамическая подсистема),  $H_2$  – гамильтониан внутримолекулярного движения буферных молекул,  $H_3$  – оператор кинетической энергии центров масс молекул,

$H_2 + H_3$  – гамильтониан диссипативной подсистемы,  $U$  – межмолекулярное взаимодействие (взаимодействие между динамической и диссипативной подсистемами). Оператор эволюции полной квантовой системы (1) представляется в виде произведения операторов согласно физическому разделению подсистем

$$S = BCG, \quad (2)$$

где оператор  $B$  описывает динамику классической подсистемы с классическим потенциалом  $V(q)$ , оператор  $C$  – динамику внутримолекулярных (квантовых) степеней свободы при условии, что центры масс перемещаются по классическим траекториям,

$$i\hbar \partial C / \partial t = (H_1(x_1) + H_2(x_2) + U(x, q(t)))C, \quad (3)$$

$U(x, q(t))$  – квантовый потенциал ММВ.

Оператор  $G$  корректирует разделение переменных. Далее считается, что он близок к единице.

Введение полуклассического представления позволяет значительно упростить кинетическое уравнение, которое может быть приведено к виду:

$$i(\omega - \omega_{nm})Q_{nm} + D_{nm}(\rho_1)_m = (\hat{X}Q)_{nm} + (\omega - \omega_{nm})^2(\hat{Y}Q)_{nm}, \quad (4)$$

где

$$\hat{X}Q = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \left( Tr_2 C \left[ \frac{\partial U}{\partial t}, \rho_2 Q \right] C^{-1} \right)_{av}, \quad (5)$$

$$\hat{Y}Q = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} (Tr_2 C \rho_2 Q C^{-1})_{av}. \quad (6)$$

В (2)–(4)  $D$  – оператор дипольного момента,  $\rho_i$ ,  $Tr_i$  – матрица плотности и след  $H_i$ ,  $\omega_{nn'} = (W_n^{(1)} - W_{n'}^{(1)}) / \hbar$ ,  $W_n^{(1)}$  – собственные значения  $H_1$ ,  $\rho_n^{(1)} \equiv \langle n | \rho^{(1)} | n \rangle$ ,  $\rho^{(1)}$  – гиббсовская матрица плотности активной молекулы.

$$Q(t) = Tr_{23} e^{\frac{t}{i\hbar} \hat{L}} \rho D, \quad (7)$$

$\hat{L}$  – оператор Лиувилля, соответствующий гамильтониану (1). Коэффициент поглощения выражается через функцию корреляции дипольного момента, для вычисления последней надо знать как раз оператор  $Q$ . Выражение для коэффициента поглощения в крыльях линий появляется из (4) при переходе к асимптотическому случаю «большие смещенные частоты», который определяется условием

$$\Delta\omega_{nn'} \equiv |\omega - \omega_{nn'}| \gg \gamma, \quad (8)$$

$\gamma$  – полуширина линии. Интеграл по времени оценивается асимптотически. Коэффициент поглощения принимает вид

$$\kappa(\omega) = \sum_{nn'} |D_{nn'}|^2 \rho_n^{(1)} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{n_1 n_2 \alpha} \times \left[ \frac{2\pi}{\left| \frac{d\omega_{n_1 n_2 \alpha'}}{dt} \right|_{t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}}} \times \left. \times \left| \left\langle n\alpha \left| \chi_{n_1 \alpha'}(t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}) \right\rangle \left\langle \chi_{n_2 \alpha'}(t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}) \right| n'\alpha \right\rangle \right|^2 \right]_{st} \times \times \left| \frac{D_{n_1 n_2}}{D_{nn'}} \frac{\rho_{n_2}^{(1)}}{\rho_{n'}^{(1)}} \frac{\omega - \omega_{nn'}}{\omega - \omega_{n_1 n_2}} \right|^2 \quad (9)$$

где  $\sum_{\sigma}$  – сумма по стационарным точкам, функции  $\chi_{n\alpha}$  – собственные функции гамильтониана в (3). Уравнение для стационарной точки имеет вид

$$\omega - \omega_{n_1 n_2} = \omega_{n_1 n_2 \alpha'}(t), \quad (10)$$

и его корень обозначен через  $t_{n_1 n_2 \alpha'}$ .

Дальнейшие упрощения предполагают параметризацию классического и квантового потенциалов ММВ. О классическом потенциале  $V(q)$  уже шла речь во Введении. Рассмотрим квантовый потенциал. Используем аппроксимацию  $\omega_{jvj'v'\alpha} = C_{jvj'v'\alpha} / r^a$  с постоянными  $C_{jvj'v'\alpha}$  и  $a$ . Тогда

$$r_{jvj'v'\alpha} = \left( \frac{C_{jvj'v'\alpha}}{\omega - \omega_{jj'}} \right)^{1/a}, \quad (11)$$

и в (9) появится функция

$$F(r') = \frac{1}{r'} \int_0^{r'} \frac{e^{-\frac{V(r)}{k\Theta}} r dr}{\sqrt{r'^2 - r^2}}, \quad (12)$$

где  $\Theta$  – температура. Далее все постоянные  $C > 0$  полагаются одинаковыми, оставшаяся сумма в (9) заменяется постоянной  $\bar{D}$ . В результате коэффициент поглощения принимает вид, который неоднократно появлялся в расчетах по АТКЛ

$$\begin{aligned} \kappa_{a_n}^W(\omega) &= D_{a_j} \frac{1}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a_n} r_{a_n}} \times \\ &\times \int_0^{r_{a_n}} \frac{e^{-V(r,T)/kT}}{\sqrt{r_{a_n}^2 - r^2}} r dr = \\ &= D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a_n}} F(r_{a_n}), \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$r_{a_n} = C_{a_n} / |\omega - \omega_{jj'}|^{1/a_n} \quad (14)$$

Параметры  $a_n$  в (14) вместо  $a$  в (11) отражают факт, что одного одночлена в рассматриваемом интервале расстояний (частот) может оказаться недостаточно для аппроксимации разностей энергий, и понадобятся несколько одночленов, переходящих один в другой по мере изменения расстояния. Так, собственные значения задачи (1) имеют вид

$$E_{na}(t) = E_n^{(1)} + E_\alpha^{(2)} + \tilde{E}_{n\alpha}(t). \quad (15)$$

В нашем случае индексы  $n_1, n_2$  относятся к различным колебательно-вращательным состояниям поглощающей свет молекулы. Выражение (10) теперь представляет собой искомую разность энергий

$$\omega_{n_1 n_2 \alpha} = (1 / i\hbar)(\tilde{E}_{n_1 \alpha} - \tilde{E}_{n_2 \alpha}), \quad (16)$$

которая и подлежит аппроксимации. Аппроксимация набором одночленов с обратной зависимостью от расстояния выбрана отчасти по аналогии с мультипольным разложением, которое выражает общую тенденцию уменьшения энергии с расстоянием.

Это вряд ли является ограничением — в принципе могут быть использованы и другие зависимости от расстояния.

Как отмечалось выше, классический потенциал  $V(r, T)$  в функции  $F(r)$  описывает движение центров масс взаимодействующих молекул. Это движение в центральном поле эквивалентно одномерному движению с эффективным потенциалом, содержащим центробежную энергию. Обычно в качестве  $V(r, T)$  использовался потенциал Леннарда-Джонса с параметрами, описывающими температурную зависимость второго вириального коэффициента.

Введенная параметризация квантового и классического потенциалов успешно использовалась для интерпретации результатов измерений в крыльях полос основных атмосферных газов, выявляя при этом тенденции изменения значений получаемых параметров. В качестве примера в таблице 1 приведены значения параметров контура  $C_a, D_a$ , относящихся к разности квантовых энергий.

Мы не будем обсуждать взаимосвязь параметров классического потенциала из измерений поглощения и второго вириального коэффициента, которая достаточно очевидна и была продемонстрирована в ряде работ, посвященных расчету поглощения в рамках АТКЛ, см., например, [35, 39, 40]. Менее очевиден физический смысл параметров, аппроксимирующих разность энергий взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Такого сорта энергии естественно искать в квантово-механических расчетах поверхностной потенциальной энергии (ППЭ). Трудность заключается в том, что подавляющее большинство расчетов ППЭ относятся к случаю, когда взаимодействующие молекулы находятся в основных состояниях. В последнее время стали появляться расчеты с возбужденными состояниями для сравнительно простых систем, например «линейная молекула — атом инертного газа». Возможность сравнения

**Таблица 1.** Параметры контура в крыльях различных полос  $\text{CO}_2$

полоса	$\Delta\omega$ параметры переход	1-2см <sup>-1</sup>		2-3см <sup>-1</sup>		4-7см <sup>-1</sup>		9-20см <sup>-1</sup>		>20см <sup>-1</sup>	
		$C_4$	$D_4$	$C_5$	$D_5$	$C_8$	$D_8$	$C_{16}$	$D_{16}$	$C_{20}$	$D_{20}$
15 мкм (800 см <sup>-1</sup> )	$(1, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_2} (0, 1^1, 0)$			6.5	0.0005	7.6	$6.65 \cdot 10^{-6}$				
4.3 мкм (2400 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_3} (0, 0^0, 1)$			6.591	0.1847	6.722	0.0135	5.0368	0.0067		
2.7 мкм (3800 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_1+\nu_3} (1, 0^0, 1)$					6.722	0.02	5.0369	0.02	4.88	0.001
1.4 мкм (7000 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{3\nu_3} (0, 0^0, 3)$	5.0	0.18	6.5487	0.09	6.722	0.028	5.0369	0.055		
1.2195 мкм (8200 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{\nu_1+2\nu_3} (1, 0^0, 3, 1)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				
1.2 мкм (8300 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{\nu_1+3\nu_3} (1, 0^0, 3, 2)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				
1.0508 мкм (9500 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{\nu_2+3\nu_3} (2, 0^0, 3, 2)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				
0.8698 мкм (11500 см <sup>-1</sup> )	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{5\nu_3} (0, 0^0, 5, 1)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				

появляется, когда для взаимодействующей пары имеются измерения коэффициента поглощения в соответствующей области частот. Ниже рассмотрены с этой точки зрения пары CO–Ar, CO<sub>2</sub>–Ar и CO<sub>2</sub>–He.

### КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ CO–Ar

Данные о спектрах комплекса CO–Ar позволили установить, что он имеет Т-форму. Межмолекулярные колебания комплекса как целого мало влияют на внутримолекулярные колебания CO. Поэтому для описания комплекса используют следующие координаты: расстояние  $R$  между центром масс CO и атомом Ar и углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы CO относительно системы координат, фиксированной в пространстве либо на димере. В последнем случае при фиксированном расстоянии  $r_{CO}$  для описания ППЭ достаточно двух координат  $R$  и  $\theta$ . Первые *ab initio* ППЭ были двумерны. В [41] была получена первая теоретическая трехмерная поверхность, включающая зависимость от колебаний CO. Более точный *ab initio* расчет был выполнен в [42]. Наконец в [43] трехмерная потенциальная поверхность CO–Ar была определена подгонкой ко всем известным спектроскопическим данным.

Коэффициент поглощения в области полосы 1–0 CO–Ar был измерен в [44]. В [35] согласно стандартной процедуре АТКЛ были найдены параметры классического потенциала, описывающие температурное поведение второго вириального коэффициента, и параметры двух одночленов, аппроксимирующие разность межмолекулярных энергий взаимодействия ( $E(\text{CO}(v=0)\text{--Ar}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--Ar})$ ). Различие между ними обусловлено тем, что молекула CO в них находится в разных колебательных состояниях. Необходимые для сравнения разности энергий приведены в [41] на рис. 2. Этот рисунок был использован в [35], чтобы получить упомянутые разности в зависимости от  $R$  для нескольких углов  $\theta$  (рис. 5 в [35]). Глядя на рис. 1 (рис. 5 в [35]), видим, что точность оцифровки невелика, так что речь может идти только о качественном сравнении. Это сравнение представлено на рис. 2 (рис. 6 в [35]) и показывает их качественное согласие на расстояниях, отвечающих отталкиванию молекулы CO и атома Ar.

### КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ CO<sub>2</sub>–Ar [45]

Данные по поглощению в смеси CO<sub>2</sub>–Ar в крыле полосы 4.3 мкм CO<sub>2</sub> при температурах 293–765 К были получены в [46]. Эти данные были рассмотрены в рамках АТКЛ [47] с получением

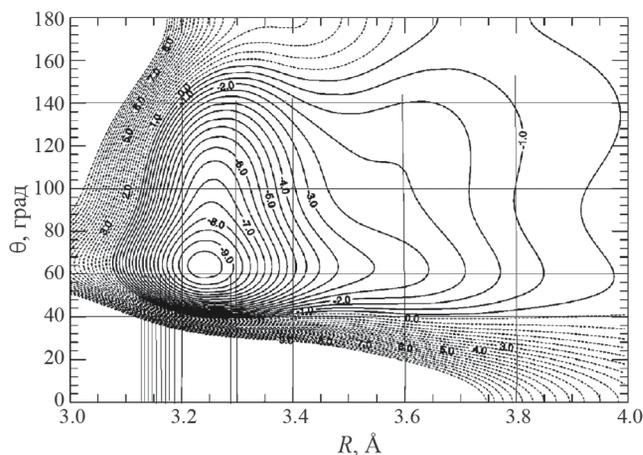


Рис. 1. Разности энергий между поверхностями потенциальной энергии ( $E(\text{CO}(v=0)\text{--Ar}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--Ar})$ ). Энергии в  $\text{см}^{-1}$ .

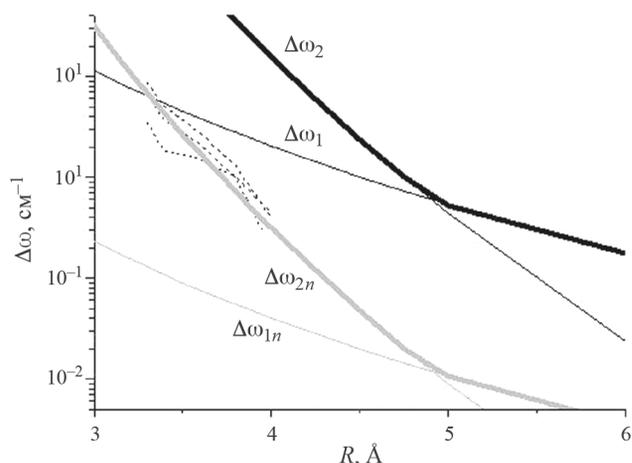
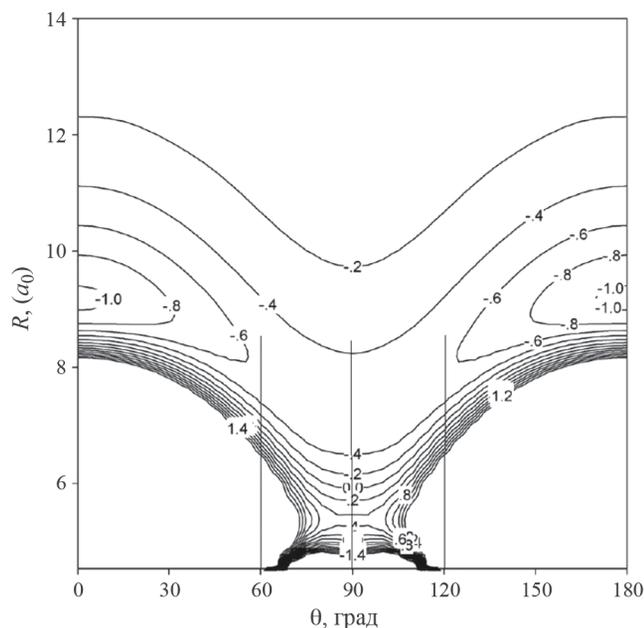


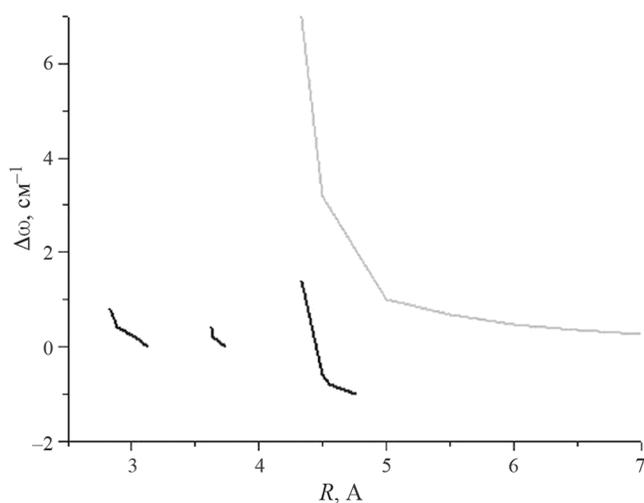
Рис. 2. Разности энергий взаимодействия [ $E(\text{CO}(v=0)\text{--Ar}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--Ar})$ ]. Пунктирные кривые – разности энергий между поверхностями потенциальной энергии (рис. 1) для углов  $\theta = 60, 100, 140^\circ$ ; кривые  $\Delta\omega_1$  ( $a_1, C_1$ ) и  $\Delta\omega_2$  ( $a_2, C_2$ ) из АТКЛ – отвечают расстояниям между центрами масс, большим и меньшим  $5\text{Å}$ , соответственно; кривые  $\Delta\omega_{1n}$ ,  $\Delta\omega_{2n}$  получены умножением кривых  $\Delta\omega_1$ ,  $\Delta\omega_2$  на постоянный множитель 0.02.

параметров классического потенциала для температур эксперимента. Разность квантовых энергий взаимодействия в области контура CO<sub>2</sub> от 0 до 200  $\text{см}^{-1}$  аппроксимировалась с помощью трех одночленов  $\kappa_4, \kappa_{13}, \kappa_{15}$ .

ППЭ комплекса CO<sub>2</sub>–Ar с учетом возбужденных колебаний CO<sub>2</sub> найдены в [37]. Разности энергий, необходимые для сравнения, представлены на рис. 3 (рис. 1 в [37]). Рисунок был использован, чтобы получить эти разности в зависимости от



**Рис. 3.** Разность (в  $\text{см}^{-1}$ ) между двумя усредненными межмолекулярными ППЭ  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  для основного и возбужденного состояний  $\text{CO}_2$ . Расстояние между контурными линиями  $0.2 \text{ см}^{-1}$ ,  $a_0 = 0.5291 \times 10^{-8} \text{ см}$ .



**Рис. 4.** Разности энергий взаимодействия  $[\Delta\omega = E(\text{CO}_2(v=0)\text{-Ar}) - E(\text{CO}_2(v=1)\text{-Ar})]$ . Серая кривая – полученная из подгонки коэффициентов поглощения, посчитанных по АТКЛ, к экспериментальным значениям, черные кривые – разности квантово-механических энергий взаимодействия, для углов  $\theta = 60, 90, 120^\circ$ .

расстояния  $R$  между атомом Ar и центром масс  $\text{CO}_2$  для нескольких углов  $\theta$ .

Показанные на рис. 4 разности энергий взаимодействия обнаруживают при сравнении

характерный переход между участками с разной зависимостью от расстояния. Как и в случае  $\text{CO-Ar}$ , умножение полученных по АТКЛ значений на постоянные приводит оба варианта разностей к качественному согласию.

### КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CO}_2\text{-He}$ [45]

Коэффициент поглощения в микроокнах полосы  $4.3 \text{ мкм}$   $\text{CO}_2$  при уширении гелием согласно идеям АТКЛ рассматривался в [48,49] на основе экспериментальных данных [50]. Параметры классического потенциала Леннарда-Джонса  $\text{CO}_2\text{-He}$  находились с помощью комбинационных формул для смесей газов. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяли в полной мере исследовать поведение коэффициента поглощения в далеких крыльях, только частично характеризую его вблизи канта. Это стало возможным при появлении работ [51,52], где коэффициент поглощения был измерен вплоть до частот  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Данные о втором вириальном коэффициенте [53] позволили уточнить параметры классического потенциала:  $\epsilon/k = 40 \text{ К}$ ,  $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$ . Параметры одночленов, представляющих контур, имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} a_1 &= 4.0, C_{a_1} = 5.0, D_{a_1} = 0.002; a_2 = 5.0, \\ C_{a_2} &= 4.7, D_{a_2} = 0.15, a_3 = 5.0, C_{a_3} = 4.6, \\ D_{a_3} &= 0.05, a_4 = 10.0, C_{a_4} = 4.5, D_{a_4} = 0.0025, \\ a_5 &= 10.0, C_{a_5} = 5.0, D_{a_5} = 0.00025. \end{aligned} \quad (17)$$

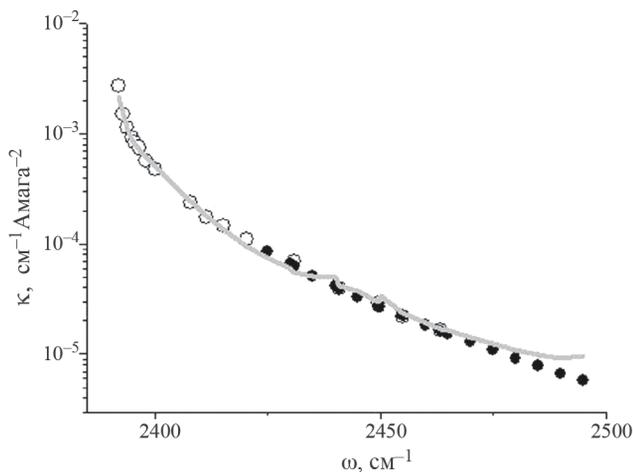
Данные расчета коэффициента поглощения с параметрами (17) представлены на рис. 5 в сравнении с экспериментом.

Интересующие нас ППЭ системы  $\text{CO}_2\text{-He}$  можно найти в [36], рис. 2. Эти данные воспроизведены на рис. 6,7 вместе с указанием сечений поверхности, взятых для определения разностей энергий взаимодействия.

Как и в предыдущих случаях, разности энергий взаимодействия, будучи домноженными на постоянную, показывают качественное согласие с величинами, полученными из анализа коэффициентов поглощения при больших смещенных частотах. Как отмечалось в [35], такая процедура не противоречит определению коэффициента поглощения (13), т. к. параметры  $D_{a_i}$  являются сложными функциями расстояния. Так, в данном случае поглощение определяется разностями энергий взаимодействия, имеющими место в интервале  $5.5\text{--}7 \text{ \AA}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

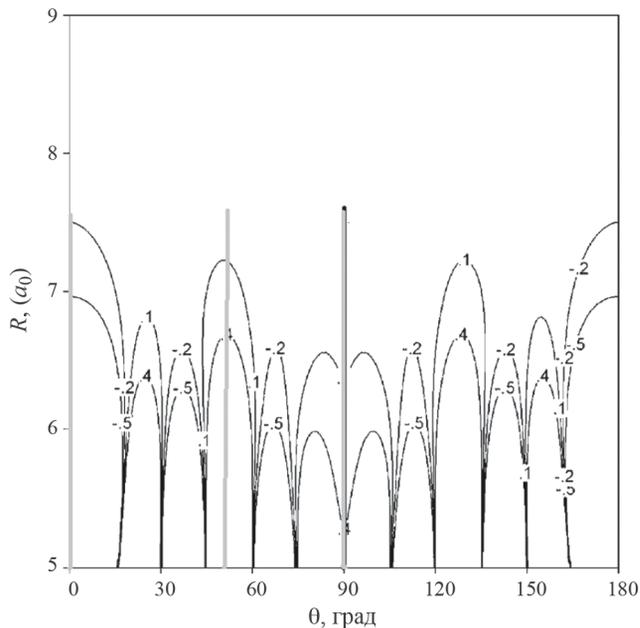
Выражение для коэффициента поглощения в асимптотической теории крыльев линий



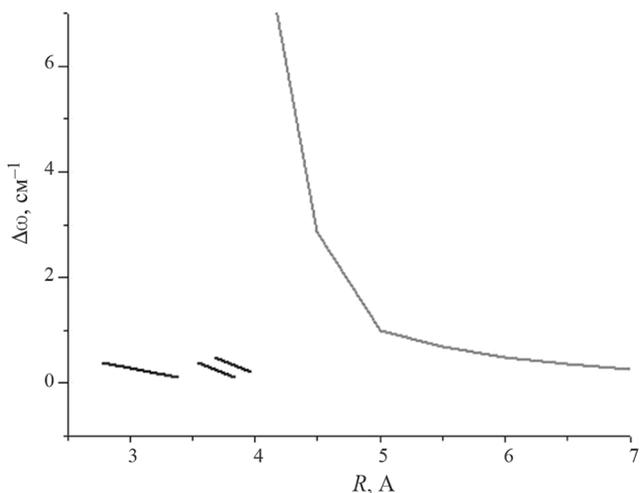
**Рис. 5.** Коэффициент поглощения  $\text{CO}_2$  при уширении гелием. Экспериментальные данные: открытые кружки [52], черные кружки [53], серая кривая – расчет по АТКЛ.

включает классический и квантовый потенциалы взаимодействия, согласно первоначальному отнесению переменных. Их физический смысл однозначен – классический потенциал управляет движением центра масс, квантовый – относится к взаимодействию двух молекул, причем классический потенциал, согласно методу полуклассического представления, есть определенным образом усредненный квантовый потенциал. Очевидно, что квантово-механический расчет этих потенциалов – по сей день очень трудоемкая задача. Поэтому с самого начала в АТКЛ прибегли к их параметрическому заданию. Хотя выражения для параметров содержат конкретные физические величины, но «их величины не могли быть проверены по каким-либо другим физическим источникам, поэтому физическая адекватность той или иной модели оставалась под вопросом» [31].

В качестве классического потенциала  $V_{cl}$  используется, как правило, потенциал Леннарда-Джонса. В рамках полуклассического представления потенциал, входящий в определение второго вириального коэффициента, есть также потенциал, управляющий движением центра масс взаимодействующих молекул. Поэтому естественно в качестве параметров классического потенциала взять параметры  $\epsilon$ ,  $\sigma$  потенциала, воспроизводящего температурную зависимость второго вириального коэффициента. Эти параметры, согласно происхождению  $V_{cl}$ , зависят от температуры, и температурное поведение коэффициента поглощения определяется этой зависимостью. Расчеты коэффициентов поглощения, выполненные, например, для систем  $\text{CO}-\text{He}$  [35],  $\text{H}_2\text{O}$  [1], согласуются с экспериментом. Таким



**Рис. 6.** Разность (в  $\text{см}^{-1}$ ) между двумя усредненными межмолекулярными ППЭ  $\text{CO}_2-\text{He}$  для основного и возбужденного состояний  $\text{CO}_2$ . Расстояние между контурными линиями  $0.3 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 7.** Разности энергий взаимодействия [ $\Delta\omega = E(\text{CO}_2(v=0)-\text{He}) - E(\text{CO}_2(v=1)-\text{He})$ ]. Серая кривая – полученная из подгонки коэффициентов поглощения, посчитанных по АТКЛ, к экспериментальным значениям, черные кривые – разности квантово-механических энергий взаимодействия, для углов  $\theta = 0, 52, 90^\circ$ .

образом, физический смысл используемых нами параметров классического потенциала подтверждается их связью с параметрами потенциала, фигурирующего в другом, чем взаимодействие излучения с веществом, разделе физики.

Сравнение разностей энергий взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях, вычисленных квантово-механически, и полученных в результате подгонки к экспериментальным коэффициентам поглощения, обнаруживает их качественное согласие. При этом следует учесть, что результаты квантово-механических расчетов брались с опубликованных графиков, так что являются очень приблизительными. Тем не менее, характер поведения этих разностей с расстоянием выявляется при сравнении совершенно отчетливо. Так что параметры, полученные из подгонки, оказываются непосредственно связаны с величинами, появляющимися в области физики, иной, чем резонансное поглощение. По нашему мнению, это подтверждает физический смысл параметров АТКЛ.

Таким образом, параметры в АТКЛ, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам межмолекулярного взаимодействия и характеризующие поглощение света в крыльях полос, обнаруживают связь с независимо измеренными термодинамическими величинами и с квантово-химическими расчетами многоэлектронных систем. Более того, значения параметров, получаемых из данных по поглощению в крыльях полос в ИК-области спектра и относящихся к разностям соответствующих квантовых потенциалов, могли бы служить дополнительным источником знаний о поведении потенциальных поверхностей на малых расстояниях взаимодействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bogdanova Ju., Rodimova O.B.* // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. № 17. P. 2924.
2. *Shine K.P., Campargue A., Mondelain D. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 193.
3. *Leforestier C., Tipping R.H., Ma Q.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 16. P. 164302.
4. *Varanasi P., Chou S., Penner S.S.* // JQSRT 1968. V. 8. P. 1537.
5. *Ptashnik I.V.* // JQSRT 2008. V. 109. P. 831.
6. *Vigasin A.A.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 17. № 1. P. 85.
7. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A.* // JQSRT 2011. V. 112. P. 1286.
8. *Stogryn D.E., Hirshfelder J.O.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 6. P. 1531.
9. *Lokshtanov S.E., Ivanov S.V., Vigasin A.A.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 742. P. 31.
10. *Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. № 19. P. 194304.
11. *Tretyakov M.Y., Serov E.A., Odintsova T.A.* // Radiophys. Quantum Electron. 2012. V. 54. № 10. P. 700.
12. *Leforestier C.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 7. P. 074106.
13. *Elsasser W.M.* // Astrophys. J. 1938. V. 87. № 5. P. 497.
14. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1949. V. 76. № 5. P. 647.
15. *Van Vleck J.H., Huber D.L.* // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. № 4. P. 939.
16. *Ma Q., Tipping R.H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 9. P. 6290.
17. *Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C.* // J Chem Phys 2008. V. 128. № 12. P. 124313.
18. *Rosenkranz P.W.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 163.
19. *Творогов С.Д., Несмелова Л.И.* // Изв. РАН. Сер. ФАО. 1976. Т. 12. № 6. С. 627.
20. *Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В.* Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
21. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
22. *Творогов С.Д., Родимова О.Б.* Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд. ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
23. *Tvorogov S.D., Rodimova O.B.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 22. P. 8736.
24. *Fano U.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 1. P. 259.
25. *Zwanzig R.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 2. P. 1338.
26. *Гордов Е.П., Творогов С.Д.* Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
27. *Каплан И.Г., Родимова О.Б.* // УФН. 1978. Т. 126. № 3. С. 403.
28. *Каплан И.Г., Родимова О.Б.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1174.
29. *Kaplan I.G.* Theory of Molecular Interactions. Amsterdam: Elsevier, 1986. 416 p.
30. *Kaplan I.G.* Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Chichester: John Wiley & Sons. 2006. 384 p.
31. *Пташник И.В.* // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 5. С. 443.
32. *Hartmann J.-M., Tran H., Armante R. et al.* // JQSRT. 2018. V. 213. P. 178.
33. *Tvorogov S.D., Гордов Е.П., Родимова О.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20. № 9. С. 692.
34. *Gianturco F.A., Paesani F.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 249.
35. *Родимова О.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 2021. Т. 34. № 3. С. 164.
36. *Ran H., Xie D.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 12. P. 124323.
37. *Cui Y., Ran H., Xie D.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 22. P. 224311.

38. Родимова О.Б. // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 5. С. 460.
39. Родимова О.Б. // Там же. 2020. Т. 33. № 9. С. 663.
40. Богданова Ю.В., Климешина Т.Е., Родимова О.Б. // Там же. 2016. Т. 29. № 10. С. 805.
41. Gianturco F.A., Paesani F. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 249.
42. Pedersen T.B., Cacheiro J.L., Fernandez B. et al. // Ibid. 2002. V. 117. № 14. P. 6562.
43. Sumiyoshi Y., Endo Y. // Ibid. 2015. V. 142. № 2. P. 024314–1.
44. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. // Химическая физика. 1991. Т. 10. № 7. С. 922.
45. Rodimova O., Fazliev A. // XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023. Abstracts of Reports. Tomsk: Izd. IAO SB RAS, 2023. P. 45. D18.
46. Родимова О.Б. // Материалы XXIX Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Электронный ресурс. Томск: Изд. ИОА СО РАН, 2023. P. A204.
47. Boissoles J., Boulet C., Hartmann J.M. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 4. P. 2217.
48. Родимова О.Б. // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36.
49. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Изв. вузов, Физика, 1982. № 5. С. 54.
50. Телегин Г.В., Фомин В.В. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. № 2. С. 247.
51. Докучаев А.Б., Тонков М.В. // Там же. 1980. Т. 48. № 4. С. 738.
52. Докучаев А.Б., Павлов А.Ю., Тонков М.В. // Там же. 1985. Т. 58. № 6. С. 1252.
53. Ozanne L., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 19. P. 7306.
54. Korona T., Moszynski R., Thibault F. et al. // Ibid. 2001. V. 140. № 7. P. 3074.