

УДК 539.287:621.371.166

О СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В О — ТГц ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Ю. П. Калмыков, С. В. Титов

Известная модель молекулярного вращения в газах и жидкостях — модель J -диффузии Гордона — разработана применительно к расчету спин-вращательного спектра поглощения газообразного кислорода в широком диапазоне частот ориентационной магнитной поляризации: $0 \leq \nu \leq 100 \text{ см}^{-1}$. Рассмотрение модели проведено на основе формализма функций памяти. Получено хорошее соответствие результатов расчетов с экспериментальными данными по поглощению микроволнового излучения в кислороде при давлениях от $\sim 0,1$ до ~ 50 атм. Дано сравнение с другими моделями.

Кислород — одна из основных компонент земной атмосферы, интенсивно поглощающая микроволновое излучение. Поглощение в кислороде обусловлено взаимодействием постоянного дипольного момента молекулы O_2 с электромагнитным полем.

Спин-вращательный спектр поглощения кислорода можно условно разделить на резонансную и нерезонансную части. Нерезонансное поглощение O_2 находится в сантиметровом диапазоне и обусловлено наличием разрешенных переходов между вырожденными энергетическими уровнями молекулы O_2 . Резонансный спектр поглощения состоит из большого числа неразрешаемых уже при атмосферном давлении линий, расположенных вблизи частоты 2 см^{-1} , одной линии около 4 см^{-1} и ряда триплетов в субмиллиметровом диапазоне [1, 2].

Во многих прикладных задачах возникает необходимость предсказания спектра поглощения кислорода в широких диапазонах частот, давления и температуры. К сожалению, расчеты коэффициента поглощения молекулярного кислорода путем суммирования спектральных линий с простыми контурами, например линий Ван Флека—Вайскопфа, Лоренца или Гросса, имеют ограниченную область применимости [3]. Так, при использовании линий Лоренца и Гросса не удается описать нерезонансное поглощение кислорода в сантиметровом диапазоне. Формальное введение при этом в расчетную формулу члена, описывающего нерезонансное поглощение (см., например, [4]), не имеет физического обоснования в рамках этих модельных теорий. Теория Ван Флека—Вайскопфа приводит к нефизическим результатам в области высоких частот ν (коэффициент поглощения α не стремится к нулю при $\nu \rightarrow \infty$) и не согласуется с экспериментом при высоких давлениях [5]. Также ограничена область применимости различных полуэмпирических теорий (см., например, [6]), так как велика вероятность получить ошибочные результаты в тех диапазонах частот и давлений, экспериментальные данные которых не использовались при нахождении расчетных соотношений [3]. Известные подходы [7–10] к расчету спектра поглощения кислорода, основанные на ударной теории перекрывающихся линий, ввиду их сложности затруднительно использовать при решении практических задач. Полученные же в рамках этой теории приближения [3, 11], упрощающие расчеты, имеют ряд недостатков. Например, в известной модели Розенкранца [3, 11] вводятся два свободных параметра (полуширины нерезонансной и резонансных линий) и имеется тот же дефект, что и в модели Ван Флека—Вайскоп-

фа, а именно: $\lim_{\nu \rightarrow \infty} \alpha(\nu) = \text{const.}$ Кроме того, модель Розенкранца применима лишь при небольших давлениях (≤ 1 атм) [3, 11].

В данной работе на основе квантовой модели J -диффузии [12] разработан простой способ расчета спин-вращательного спектра поглощения молекулярного кислорода в широком диапазоне давлений. Расчет проведен с помощью формализма функций памяти [13, 14]. Основное достоинство модели J -диффузии заключается в том, что для нее существенно упрощается (по сравнению с ударными теориями перекрывающихся линий) математический аппарат [13]. Модель J -диффузии нашла применение для описания вращательных и вращательно-колебательных спектров полярных газов и жидкостей [12]. К описанию же магнитного дипольного поглощения в кислороде эта модель, насколько известно авторам, не применялась.

В разд. 1 приведены основные соотношения, устанавливающие связь спин-вращательного спектра поглощения кислорода с автокорреляционной функцией (АКФ) магнитного дипольного момента через функцию памяти. Описание модели J -диффузии, вывод расчетных соотношений и обсуждение их свойств даны в разд. 2. В разд. 3 представлены расчетные выражения для спектральной плотности АКФ модели свободного (бесстолкновительного) вращения, через которую выражается спектральная плотность АКФ модели J -диффузии. В разд. 4 проводится сравнение с экспериментом и с другими моделями.

1. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Комплексная восприимчивость $\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ газа молекул, обладающих постоянным магнитным моментом, определяется соотношением [14]

$$\chi^*(\omega) = \beta N_0 [C(0) + i\omega \tilde{C}(\omega)]. \quad (1)$$

Здесь N_0 — концентрация молекул, $\tilde{C}(\omega) = \int_0^\infty C(t) e^{i\omega t} dt$ — одностороннее преобразование Фурье молекулярной АКФ магнитного дипольного момента:

$$C(t) = \beta^{-1} \text{Sp} \left\{ \hat{\rho}_0 \int_0^t \hat{\mu}_Z(0) \hat{\mu}_Z(t + i\lambda \hbar) d\lambda \right\}, \quad (2)$$

где $\hat{\mu}_Z(t)$ — оператор проекции дипольного момента молекулы на ось Z лабораторной системы координат, $\hat{\rho}_0 = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H}_0)$ — равновесная матрица плотности, $Z = \text{Sp} \{ \exp(-\beta \hat{H}_0) \}$ — статистическая сумма, \hat{H}_0 — гамильтониан системы, $\beta = (k_B T)^{-1}$, T — температура, \hbar и k_B — соответственно постоянные Планка и Больцмана.

Через восприимчивость $\chi^*(\omega)$ выражается комплексный показатель преломления:

$$n^*(\omega) = n(\omega) + \frac{i\alpha(\omega)c}{2\omega} = [1 + 4\pi\chi^*(\omega)]^{1/2},$$

$n(\omega)$ — коэффициент преломления, а $\alpha(\omega)$ — коэффициент поглощения (в единицах см^{-1})

$$\alpha(\omega) \simeq 4\pi\omega \chi''(\omega)/c = \frac{4\pi\beta N_0}{c} \omega^2 \text{Re}\{\tilde{C}(\omega)\}$$

или (в дБ/км)

$$\alpha(\nu) = 10^6 \lg e 16\pi^3 c \beta N_0 \nu^2 \text{Re}\{\tilde{C}(2\pi c \nu)\}, \quad (3)$$

где $\nu = \omega/2\pi c$ — частота в см^{-1} , c — скорость света.

АКФ $C(t)$ подчиняется интегродифференциальному уравнению [14, 15]

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t K_0(t-t') C(t') dt', \quad (4)$$

где функция памяти нулевого порядка $K_0(t)$ — первая из бесконечного ряда функций памяти $K_n(t)$, $n=0, 1, 2, \dots$, которые, в свою очередь, подчиняются системе уравнений

$$\frac{dK_n(t)}{dt} = - \int_0^t K_{n+1}(t-t') K_n(t') dt'. \quad (5)$$

С помощью одностороннего преобразования Фурье систему уравнений (4), (5) можно преобразовать в непрерывную дробь [15]:

$$\tilde{C}(\omega) = \frac{C(0)}{-i\omega + \frac{K_0(0)}{-i\omega + \frac{K_1(0)}{-i\omega + \dots \frac{K_n(0)}{-i\omega + \dots}}}} \quad (6)$$

При конкретных вычислениях непрерывную дробь обрезают путем подстановки спектральной плотности функции памяти, соответствующей выбранной модели.

2. МОДЕЛЬ J -ДИФФУЗИИ

Модель J -диффузии относится к классу моделей обобщенной вращательной диффузии [12, 16]. В этих моделях предполагается, что между мгновенными столкновениями молекулы совершают свободное вращение, длительность столкновений δt считается много меньшей, чем среднее время между столкновениями τ . Между собой модели отличаются разными предположениями о характере мгновенных столкновений. В модели J -диффузии предполагается, что в результате столкновений момент количества движения молекулы изменяется как по величине, так и по направлению с вероятностью, пропорциональной равновесному (больцмановскому) распределению, а ориентация молекулы при этом не меняется. Именно последнее допущение — сохранение ориентации молекулы при столкновениях — принципиально отличает модель J -диффузии от распространенных моделей Лоренца и Ван Флека—Вайскопфа, которые также относятся к моделям обобщенной диффузии [16]. Это допущение, в частности, приводит к тому, что в случае модели J -диффузии спектр поглощения уже нельзя представить в виде суммы отдельных линий на частотах переходов. На каждую выбранную линию будут влиять все остальные линии, другими словами, в модели J -диффузии учитывается интерференция линий. Это обстоятельство позволяет использовать модель J -диффузии для описания поглощения в кислороде, в спектре которого перекрытие линий существенно при давлениях даже ниже атмосферного.

Как в классическом, так и в квантовом случаях функция памяти нулевого порядка $K_0(t)$ модели J -диффузии выражается через функцию памяти $K_0^{FR}(t)$ ансамбля свободно вращающихся молекул [11]:

$$K_0(t) = K_0^{FR}(t) \exp(-t/\tau). \quad (7)$$

Функция памяти $K_0^{FR}(t)$ связана с АКФ магнитного дипольного

момента $C_{FR}(t)$ модели свободного вращения уравнением (4). Отсюда с помощью одностороннего преобразования Фурье и с учетом соотношений (1) и (7) можно получить следующие выражения для спектральной плотности АКФ $\hat{C}(\omega)$ и восприимчивости $\chi^*(\omega)$ модели J -диффузии:

$$\tilde{C}(\omega) = \tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau) / \{1 - \tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau) / [\tau C_{FR}(0)]\}; \quad (8)$$

$$\chi^*(\omega) = \beta N_0 C_{FR}(0) \frac{C_{FR}(0) + (i\omega - \tau^{-1}) \tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)}{C_{FR}(0) - \tau^{-1} \tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)}. \quad (9)$$

Для полярных газов вид функции памяти (7) был получен, исходя из известных выражений для спектральной плотности классической АКФ, найденной независимыми методами. При этом расчетная схема в случае квантовой модели J -диффузии основывалась на функции памяти $K_0(t)$, соответствующей АКФ вида

$$C(t) = \text{Sp} \{ \hat{\rho}_0 \hat{\mu}_Z(0) \hat{\mu}_Z(t) \}. \quad (10)$$

В Приложении дано обоснование другой расчетной схемы с использованием АКФ вида (2)*. Показано, что введение модельной функции памяти (7), соответствующей АКФ $C(t)$ из (2), эквивалентно решению кинетического уравнения для матрицы плотности $\hat{\rho}$ [17, 18]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = \text{St}(\hat{\rho}), \quad (11)$$

с модельным интегралом столкновений [19]

$$\text{St}(\hat{\rho}) = -(\hat{\rho} - \hat{\rho}_S) / \tau, \quad \hat{\rho}_S = \hat{\rho}_0 \exp(\beta \hat{\mu}_Z H_S(t)), \quad (12)$$

описывающим процесс релаксации в результате взаимодействий (столкновений) молекул. Здесь $\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}_Z H(t)$ — гамильтониан диполя в магнитном поле $H(t)$ (считаем, что поле H направлено вдоль оси Z лабораторной системы координат), $[\hat{H}, \hat{\rho}] = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$, $H_S(t)$ — самосогласованное поле, определяемое таким образом, чтобы получалось правильное выражение для магнитной поляризации газа $M(t)$ при усреднении по матрице плотности $\hat{\rho}_S$:

$$M(t) = N_0 \text{Sp} \{ \hat{\rho} \hat{\mu}_Z \} \equiv N_0 \text{Sp} \{ \hat{\rho}_S \hat{\mu}_Z \}. \quad (13)$$

В линейном (по полю $H(t)$) приближении из (13) получаем

$$H_S(t) = \frac{M(t)}{N_0 \text{Sp} \left\{ \hat{\rho}_0 \int_0^\beta \hat{\mu}_Z(0) \hat{\mu}_Z(i\lambda\hbar) d\lambda \right\}} = \frac{M(t)}{\beta N_0 C_{FR}(0)}. \quad (14)$$

При выводе (14) использовалось операторное тождество [20]

$$e^{-\beta(\hat{A} + \hat{B})} = e^{-\beta\hat{A}} \left[1 - \int_0^\beta e^{\lambda\hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda(\hat{A} + \hat{B})} d\lambda \right] \quad (15)$$

(его нетрудно проверить дифференцированием).

* Преимущества использования АКФ вида (2) обсуждались в [14].

Физический смысл модельного интеграла столкновений (12) соответствует картине молекулярного вращения, положенной в основу модели J -диффузии: в результате мгновенных столкновений матрица плотности $\hat{\rho}$ стремится к $\hat{\rho}_S$ с характерным временем релаксации τ , причем столкновение приводит к переходу молекулы в новое энергетическое состояние с вероятностью, пропорциональной равновесной матрице плотности, ориентация молекулы при этом не меняется.

Приближение (12) может рассматриваться как обобщение известных кинетических моделей сильных столкновений Лоренца (τ -приближения) [18]

$$St(\hat{\rho}) = -(\hat{\rho} - \hat{\rho}_0)/\tau$$

и Ван Флека—Вайскопфа [21]

$$St(\hat{\rho}) = -(\hat{\rho} - \hat{\rho}_{EQ})/\tau,$$

где

$$\hat{\rho}_{EQ} = e^{-\beta \hat{H}} / Sp \{ e^{-\beta \hat{H}} \}.$$

В приближении (12) используются достоинства и одновременно устранены недостатки, присущие двум указанным моделям (см. ниже). По своему физическому смыслу приближение (12) аналогично кинетической модели Гросса—Лебовица [17]

$$St(\hat{\rho}) = -\frac{\hat{\rho}(q, q')}{\tau} + \frac{\hat{\rho}_{EQ}(q, q')}{2\tau} \left[\frac{\hat{\rho}(q, q)}{\hat{\rho}_{EQ}(q, q)} + \frac{\hat{\rho}(q', q')}{\hat{\rho}_{EQ}(q', q')} \right] \quad (16)$$

(q, q' — координаты), но для расчетов использование интеграла столкновений в виде (12) проще, чем в виде (16).

Для сравнения приведем выражения для восприимчивостей моделей Лоренца и Ван Флека—Вайскопфа через $\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)$:

$$\chi_L^*(\omega) = \beta N_0 [C_{FR}(0) + i(\omega + i/\tau)\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)] \quad (17)$$

(для модели Лоренца),

$$\chi_{VW}^*(\omega) = \beta N_0 [C_{FR}(0) + i\omega\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)] \quad (18)$$

(для модели Ван Флека—Вайскопфа).

Таким образом, для расчета спектра диэлектрической восприимчивости в рамках моделей J -диффузии, Лоренца и Ван Флека—Вайскопфа необходимо получить расчетное соотношение для $\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)$. При этом достаточно рассчитать восприимчивость только для одной из моделей: спектры для двух других могут быть пересчитаны с помощью простых алгебраических преобразований. Например, восприимчивость для модели J -диффузии $\chi^*(\omega)$ выражается через восприимчивость для модели Ван Флека—Вайскопфа $\chi_{VW}^*(\omega)$ из (18) следующим образом:

$$\chi^*(\omega) = \frac{(\omega + i/\tau)\chi_{VW}^*(\omega) - i\beta N_0 C_{FR}(0)/\tau}{\omega - i/\tau + i\chi_{VW}^*(\omega)/(\beta N_0 C_{FR}(0)\tau)}$$

3. РАСЧЕТНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ $\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau)$

В представлении собственных функций оператора энергии \hat{H}_0 свободной молекулы соотношение (2) сводится к виду [20]

$$\dot{C}_{FR}(t) = \frac{1}{\beta Z} \sum_{n, m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_n - E_m} |\langle n | \hat{\mu}_Z | m \rangle|^2 \exp[it(E_m - E_n)/\hbar],$$

где n и m — совокупности квантовых чисел полного момента количества движения молекулы $J = 1, 2, 3, \dots$ и вращательного момента количества движения ядер $K = 1, 3, 5, \dots$ (значения $K = 0, 2, 4, \dots$ не реализуются в силу симметрии молекулы O_2), E_n, E_m — собственные значения оператора \hat{H}_0 , $\langle n | \hat{\mu}_Z | m \rangle$ — матричные элементы оператора $\hat{\mu}_Z$. Можно показать, что $C_{FR}(0) \simeq 8\beta_0^2/3$ (β_0 — магнетон Бора). Образ Фурье—Лапласа АКФ $C_{FR}(t)$ имеет вид

$$\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau) = \frac{i}{\beta Z} \sum_{n, m} \frac{(e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}) \langle n | \hat{\mu}_Z | m \rangle^2}{(E_n - E_m) [\omega + i/\tau + (E_m - E_n)/\hbar]}. \quad (19)$$

Учитывая правила отбора для магнитного дипольного поглощения $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0, \pm 2$ [1, 2] и пренебрегая различием уровней энергии с одинаковым K , выражение (19) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{FR}(p) \simeq & \frac{i}{3Z} \sum_{K=1,3,\dots} \left\{ \exp(-\beta E(K, J=K)) \left[\frac{\mu_{K0}^2}{p} + 2p \left(\frac{\mu_{K+}^2}{p^2 - \omega_{K+}^2} + \frac{\mu_{K-}^2}{p^2 - \omega_{K-}^2} \right) \right] + \right. \\ & + \frac{2p}{\hbar\beta} \left[\frac{\mu_{K+1, K+1}^2 \exp(-\beta E(K, J=K+1)) (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{K+1, K+1}))}{\omega_{K+1, K+1} (p^2 - \omega_{K+1, K+1}^2)} + \right. \\ & + \frac{\mu_{K+2, K+1}^2 \exp(-\beta E(K, J=K+1)) (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{K+2, K+1}))}{\omega_{K+2, K+1} (p^2 - \omega_{K+2, K+1}^2)} + \\ & \left. \left. + \frac{\mu_{K+1, K}^2 \exp(-\beta E(K, J=K)) (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{K+1, K}))}{\omega_{K+1, K} (p^2 - \omega_{K+1, K}^2)} \right] \right\} Z^{-1}, \quad (20) \end{aligned}$$

где

$$\omega_{K\pm} = [E(K, J=K) - E(K, J=K\pm 1)]/\hbar$$

$$\omega_{K'', K'} = [E(K+2, J=K'') - E(K, J=K')]/\hbar$$

— частоты переходов*. Уровни энергии $E(K, J=K)$ вычислялись по формулам работы [22], матричные элементы дипольного момента μ_{K0} , μ_{K+} и μ_{K-} , соответствующие переходам с $\Delta K = 0$, брались из работы [1], матричные элементы дипольного момента с $\Delta K = 2$ рассчитывались по формулам

$$\mu_{K+1, K+1}^2 = 16\beta_0^2(2K+3) \left[\frac{a_{K+1} c_{K+1}}{V(K+1)(K+2)} + c_{K+1}^2 - a_{K+1}^2 \right]^2,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{K+2, K+1}^2 \\ \mu_{K+1, K}^2 \end{array} \right\} = 8\beta_0^2 \left[\frac{a_{K+1}}{\sqrt{K+2}} - \frac{c_{K+1}}{\sqrt{K+1}} \right]^2 \left\{ \begin{array}{l} (K+1)(K+3) \\ K(K+2) \end{array} \right\}$$

(здесь коэффициенты a_J и c_J вычисляются по методике, разработанной в [2], численные значения этих коэффициентов приведены в табл. 5 работы [2]), $Z \simeq 3 \sum_{K=1}^{\infty} (2K+1) e^{-\beta E(K, J=K)}$; $p = \omega + i/\tau$.

* Значения частот $\omega_{K\pm}$ и $\omega_{K'', K'}$ лежат соответственно в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн.

4. СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ МОДЕЛЯМИ И С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Существует два важных интегральных соотношения (правила сумм), которым должна удовлетворять мнимая часть восприимчивости [14]:

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega = \beta N_0 C(0); \quad (21a)$$

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \chi''(\omega) d\omega = -\beta N_0 \dot{C}(0). \quad (21б)$$

Правило (21a) — следствие соотношения Крамерса—Кронига и формулы (1), а (21б) связано с асимптотическим поведением $\chi^*(\omega)$ в области высоких частот. Можно показать, что при конечных значениях τ восприимчивость (18) для модели Ван Флека—Вайскопфа удовлетворяет только правилу (21a), тогда как в модели Лоренца выполняется только правило (21б). В модели же J -диффузии одновременно выполняются оба правила сумм.

На низких частотах ($\nu \leq 1 \text{ см}^{-1}$) в выражении (20) для $\tilde{C}_{FR}(\rho)$ можно пренебречь всеми членами, кроме первого:

$$\tilde{C}_{FR}(\omega + i/\tau) = iA_0/(\omega + i/\tau), \quad (22)$$

где

$$A_0 = \sum_{K=1,3,\dots} e^{-\beta E(K, J=K)} \mu_{K0}^2 / Z.$$

Подставляя соотношение (22) в (9), получаем формулу

$$\chi''(\omega) \approx \frac{\beta N_0 A_0 \omega \tau_D}{1 + (\omega \tau_D)^2}, \quad \tau_D = \tau [1 - A_0/C_{FR}(0)]^{-1}, \quad (23)$$

которая описывает нерезонансное поглощение в кислороде. Однако эта формула принципиально отличается от зависимости, предсказываемой моделью Ван Флека—Вайскопфа. Во-первых, нерезонансное поглощение, описываемое зависимостью (23), не вносит бесконечного вклада в интегральное поглощение (21б) (формула (23) справедлива только в пределе низких частот, на высоких частотах спектр $\chi^*(\omega)$ должен описываться общей формулой (9)). Во-вторых, полуширина спектра $\chi''(\omega)/\omega$ нерезонансного поглощения равна τ_D^{-1} , а не τ^{-1} , как в модели Ван Флека—Вайскопфа. Сравнение зависимостей $\chi''(\nu)/\nu$ для моделей J -диффузии и Ван Флека—Вайскопфа дано на рис. 1.

Модель J -диффузии можно переформулировать в терминах полуклассической теории Гордона [23], следствием которой является модель Розенкранца [3]. Согласно этой теории АКФ дипольного момента задается выражением (10), которое можно переписать как

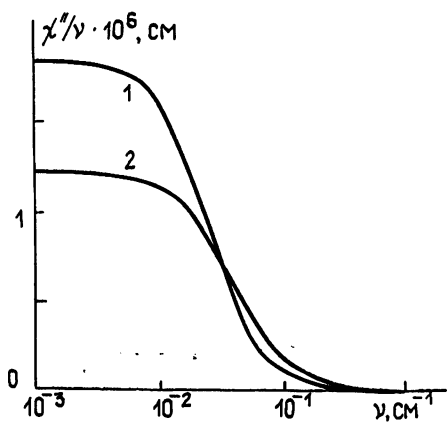


Рис. 1. Частотные зависимости $\chi''(\nu)/\nu$ для чистого кислорода, рассчитанные в рамках моделей J -диффузии (кривая 1) и Ван Флека—Вайскопфа (кривая 2) при $\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1} = 0,039 \text{ см}^{-1}$, $P = 1 \text{ атм}$, $T = 300 \text{ К}$.

$$\hat{C}(t) \doteq d^+ \exp \{(-\hat{\Pi} + i\omega_0)t\} \hat{P} d, \quad (24)$$

где $\hat{\omega}_0$ — диагональная матрица, элементы которой суть частоты разрешенных переходов, d — вектор амплитуд линий, «+» означает эрмитово сопряжение, \hat{P} — диагональная матрица с элементами $P_{ii} = (2J_i + 1) \exp(-\beta E_i') / Z$, определяющими населенность нижних энергетических уровней разрешенных переходов. Нетрудно показать, что для АКФ в виде (2) также справедливо представление (24), но с $P_{ii} = (2J_i + 1) [\exp(-\beta E_i') - \exp(-\beta E_i'')] / Z \beta \hbar \omega_i$. Проводя в этом случае преобразования по методике работы [13], можно получить, что для модели J -диффузии элементы матрицы $\hat{\Pi}$ имеют вид

$$\Pi_{ij} = \begin{cases} [1 - d_i^2 P_{ii} / C_{FR}(0)] \tau^{-1}, & i=j \\ -d_i^2 P_{ii} / [C_{FR}(0) \tau], & i \neq j \end{cases},$$

где $C_{FR}(0) = \sum_i d_i^2 P_{ii}^*$. Отметим, однако, что физическая интерпретация столкновений в теории Гордона и в модели J -диффузии различна. А именно, в модели J -диффузии предполагается, что в результате столкновений молекула совершает переход в новое энергетическое состояние с вероятностью, определяемой равновесной матрицей плотности, тогда как в теории Гордона столкновения рассматриваются как события, обуславливающие перераспределение амплитуды линии между всеми спектральными линиями [13]. Отметим также, что специальный вид матрицы $\hat{\Pi}$ в модели J -диффузии позволяет преобразовать спектральную плотность АКФ $\tilde{C}(\omega)$ к формуле (8), вычисления по которой элементарны, в отличие от аналогичных расчетов в теории Гордона, где требуется численное инвертирование матриц большой размерности, что существенно затрудняет использование этой теории при решении прикладных задач [11].

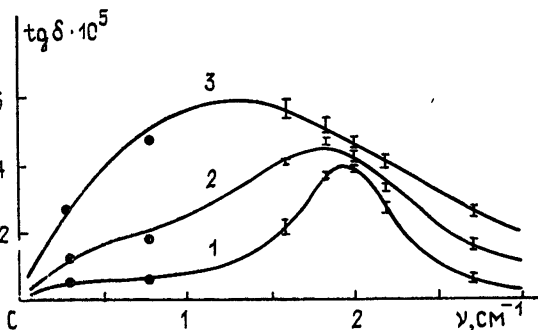


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса потерь $\text{tg } \delta$ для чистого кислорода при высоких давлениях (1 — 13,61 атм, 2 — 27,22 атм, 3 — 51,03 атм) и $T = 298$ К, рассчитанные в рамках модели J -диффузии. Экспериментальные данные: ● — [5], ○ — [9].

На рис. 2 показано сравнение с экспериментом результатов расчета тангенса угла потерь $\text{tg } \delta = 4\pi\chi''(\omega) / [1 + 4\pi\chi'(\omega)]$ чистого кислорода в сантиметровом и миллиметровом диапазонах при высоких давлениях. Наилучшее соответствие теории с экспериментом было достиг-

* Аналогично можно рассматривать и модель Ван Флека—Вайскопфа, для которой элементы матрицы $\hat{\Pi}$ имеют вид $\Pi_{ij} = \delta_{ij} / \tau$.

нуто при оптимизации параметра модели* τ методом наименьших квадратов. Полагалось, что частота столкновений τ^{-1} линейно зависит от давления газа в рассматриваемом диапазоне давлений, при этом оптимальное значение полуширины резонансной линии $\Delta\nu = (2\pi c\tau)^{-1}$ оказалось равным $0,039 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Удовлетворительное согласие теории с экспериментом имеется, как видно на рис. 2, во всем указанном диапазоне частот.

Зависимости коэффициента поглощения чистого кислорода от давления при низких давлениях ($P < 1$ атм) приведены на рис. 3 для частоты излучения $\nu_{3+} = 10$ МГц. Этот рисунок также иллюстрирует различие в поведении кривых поглощения для моделей J -диффузии и Ван Флека—Вайскопфа. Как видно, модель J -диффузии дает лучшее согласие с экспериментом.

На рис. 4 представлены частотные зависимости коэффициента поглощения кислорода в диапазоне частот до 10 см^{-1} при нормальных атмосферных условиях для моделей Лоренца, Ван Флека—Вайскопфа и J -диффузии. Согласно [3], отношение частот столкновений молекул кислорода в чистом кислороде и в воздухе равно 0,8, поэтому при расчетах спектра атмосферного кислорода полагалось $\Delta\nu = 0,039 \cdot 0,8 = 0,0312 \text{ (см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1})$. Полный вращательный спектр поглощения кислорода, рассчитанный для трех указанных моделей, показан на рис. 5**. На этом рисунке видно, что субмиллиметровые спектры поглощения кислорода, предсказываемые моделями Лоренца и J -диффузии, близки друг к другу и практически совпадают на частотах $\geq 20 \text{ см}^{-1}$; модель Ван Флека—Вайскопфа предсказывает гораздо большее поглощение в окнах прозрачности, что обусловлено ее нефизическим свойством $\alpha(\nu) \rightarrow \text{const}$ при $\nu \rightarrow \infty$. Аналогичное поведение спектра на высоких частотах, как уже указывалось, предсказывает и модель Розенкранца. Однако сравнение с результатами работ [3, 11] показало, что в миллиметровом диапазоне длин волн при давлениях $P \leq 1$ атм результаты расчетов спектра поглощения кислорода в рамках модели J -диффузии близки к данным вычислений по модели Розенкранца.

Предложен простой и эффективный метод расчета 0—ТГц спектра поглощения молекулярного кислорода. Этот метод основывается на известной модели молекулярного вращения J -диффузии [12], разработанной в данной работе применительно к случаю магнитного дипольного поглощения в кислороде. Показано, что путем введения одного параметра модели τ — среднего времени между столкновениями — можно описать экспериментальные данные по поглощению микроволнового излучения в молекулярном кислороде в широком диапазоне давлений от 0,1 до 50 атм. Это свидетельствует об адекватности модели J -диффузии реальной картине молекулярно-динамических процессов в газообразном кислороде. Использование модели J -диффузии теоретически более оправдано, чем моделей Лоренца, Ван Флека—Вайскопфа или Розенкранца, поскольку в случае модели J -диффузии в отличие от указанных моделей удовлетворяются два фундаментальных правила сумм (21а) и (21б).

В терминах автокорреляционных функций показана связь восприимчивостей для моделей Лоренца, Ван Флека—Вайскопфа и J -диффузии через автокорреляционную функцию модели свободного вращения,

* В общем случае, каждой i -й линии в спектре поглощения кислорода соответствует своя полуширина $\Delta\nu_i = (2\pi c\tau_i)^{-1}$ [11]. Модель J -диффузии может быть обобщена на этот случай путем учета зависимости τ от квантовых чисел K и J в формулах (8) и (9). Однако в большинстве случаев можно использовать один параметр $\Delta\nu = (2\pi c\tau)^{-1}$, трактуя его как некоторую среднюю полуширину резонансных линий.

** При низких давлениях субмиллиметровые линии спектра чистого кислорода экспериментально наблюдались в работах [24, 25], однако из-за сильного поглощения водяного пара в этом диапазоне частот при атмосферных условиях их пока обнаружить не удалось. На больших высотах, где концентрация молекул воды существенно падает, поглощение кислорода на субмиллиметровых волнах, которые соответствуют вращательным переходам O_2 , может быть определяющим.

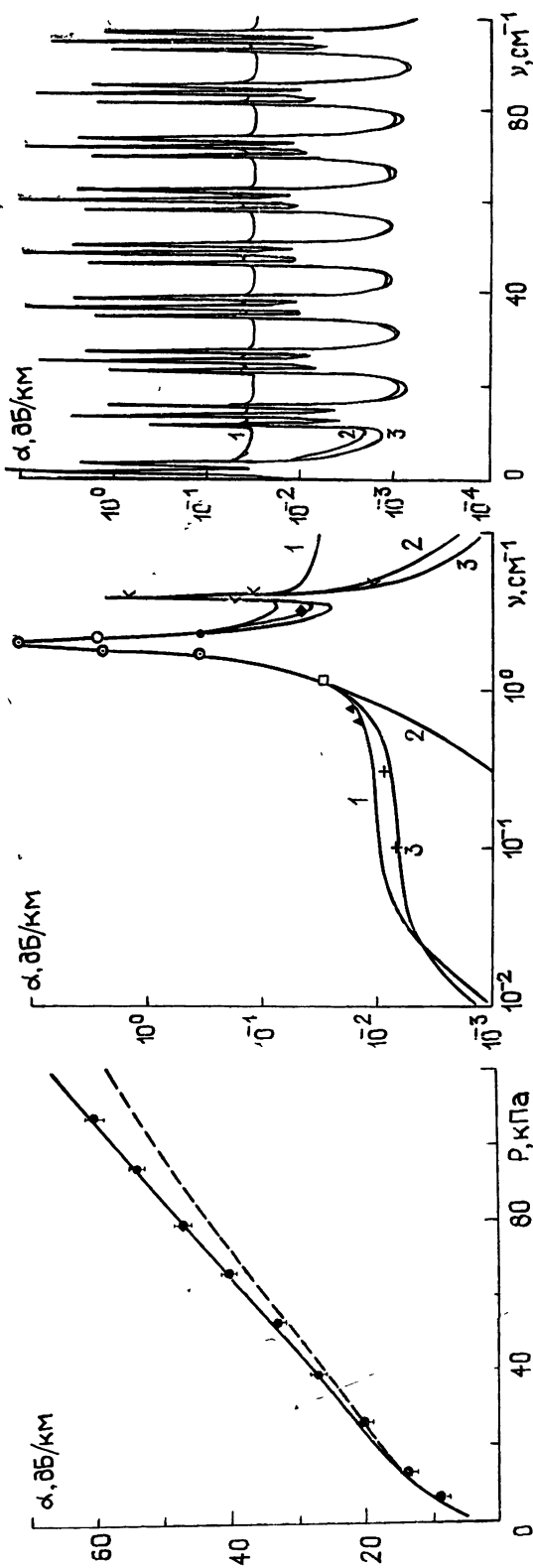


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения α чистого кислорода на частоте 58,4366 ТГц от давления при температуре 300 К. Сплошная линия — модель J -диффузии, штриховая линия — модель Ван Флека — Вайскофа, экспериментальные данные (●) взяты из работы [1].

Рис. 4.

Рис. 4. Спектр поглощения атмосферного кислорода в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн при давлении 1 атм и температуре 298 К. Кривые 1, 2 и 3 построены для моделей Ван Флека — Вайскофа, Лоренца и J -диффузии соответственно. Экспериментальные данные (+, ▲, □, ○, ◆, К) из работы [4].

Рис. 5.

Рис. 5. Микроволновой/субмиллиметровый спектр поглощения кислорода при нормальных атмосферных условиях (кривые 1, 2 и 3 — расчет в рамках моделей Ван Флека — Вайскофа, Лоренца и J -диффузии соответственно).

что позволяет простым алгебраическим пересчетом получать спектральные характеристики в рамках одной модели через характеристики других моделей, например восприимчивость для модели J -диффузии через восприимчивость модели Ван Флека—Вайскопфа и наоборот.

Авторы благодарят В. И. Гайдука, Г. М. Стрелкова и А. Ю. Зражевского за обсуждение работы и замечания, способствовавшие улучшению статьи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод формулы (9) методом кинетического уравнения

Запишем кинетическое уравнение в виде, эквивалентном (11):

$$\frac{\partial \hat{\rho}'}{\partial t} - \frac{iH(t)}{\hbar} [\hat{\mu}_Z(t), \hat{\rho}'] = \text{St}(\hat{\rho}'), \quad (\text{П.1})$$

где $\hat{\rho}' = \exp(i\hat{H}_0 t/\hbar) \hat{\rho}' \exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar)$, $\hat{\mu}_Z(t) = \exp(i\hat{H}_0 t/\hbar) \hat{\mu}_Z \exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar)$.

Решение уравнения (П.1) ищем в виде $\hat{\rho}' = \hat{\rho}_0 + \Delta\hat{\rho}'$, где $\Delta\hat{\rho}'$ — малое возмущение равновесной матрицы плотности $\hat{\rho}_0$. С учетом операторного тождества (12) и соотношения [26]

$$[\hat{A}, e^{-\beta\hat{H}}] = -i\hbar e^{-\beta\hat{H}} \int_0^\beta e^{\lambda\hat{H}} \hat{A} e^{-\lambda\hat{H}} d\lambda$$

кинетическое уравнение (П.1) с модельным интегралом столкновений (10) линеаризуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta\hat{\rho}'}{\partial t} + \frac{\Delta\hat{\rho}'}{\tau} = & \hat{\rho}_0 H(t) \int_0^\beta \hat{\mu}_Z(t - i\lambda\hbar) d\lambda + \hat{\rho}_0 [\beta N_0 C_{FR}(0)\tau]^{-1} M(t) \times \\ & \times \int_0^\beta \hat{\mu}_Z(t - i\lambda\hbar) d\lambda. \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

Интегрируя уравнение (П.2) с учетом начального условия $\Delta\hat{\rho}'(-\infty) = 0$, получаем

$$\begin{aligned} \hat{\rho}' = & \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_0 \int_{-\infty}^t \exp[(t' - t)/\tau] H(t') \int_0^\beta \hat{\mu}_Z(t' - i\lambda\hbar) d\lambda dt' + \\ & + \hat{\rho}_0 [\beta N_0 C_{FR}(0)\tau]^{-1} \int_{-\infty}^t \exp[(t' - t)/\tau] M(t') \int_0^\beta \hat{\mu}_Z(t' - i\lambda\hbar) d\lambda dt'. \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

Подставляя найденное решение (П.3) в формулу (13) и учитывая определение (2), выводим интегральное уравнение для магнитной поляризации:

$$\begin{aligned} M(t) = & -\beta N_0 \int_{-\infty}^t H(t') \exp[(t' - t)/\tau] C_{FR}(t - t') dt' + \\ & + [C_{FR}(0)\tau]^{-1} \int_{-\infty}^t M(t') \exp[(t' - t)/\tau] C_{FR}(t - t') dt'. \end{aligned} \quad (\text{П.4})$$

Отметим, что точно такой же вид имеет уравнение для диэлектрической поляризации в классическом случае [19].

Применяя к (П.4) преобразование Фурье и учитывая соотношение $\chi^*(\omega) = M(\omega)/H(\omega)$, где $M(\omega)$ и $H(\omega)$ — фурье-компоненты магнитной поляризации и поля, приходим к формуле (9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Vleck J. H. // Phys. Rev. 1947. V. 71. № 7. P. 413.
2. Tinkham M., Strandberg M. W. P. // Phys. Rev. 1955. V. 97. № 4. P. 937.
3. Rosenkrantz P. W. // IEEE Trans. Ant. Prop. 1975. V. AP-23. № 4. P. 498.
4. Наумов А. П. // Труды Всесоюзной школы-симпозиума по распространению миллиметровых и субмиллиметровых волн в атмосфере. — М.: ИРЭ АН СССР. 1983. С. 21.
5. Maryott A. A., Birnbaum G. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 3. P. 686.
6. Жевакин С. А. // В сб: 11 Всесоюзная школа-симпозиум по распространению миллиметровых и субмиллиметровых волн в атмосфере. — Фрунзе: Илим, 1986. С. 16.
7. Gersten J. I., Foley H. M. // Phys. Rev. 1969. V. 182. № 1. P. 24.
8. Murphy J. S., Boggs J. E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2443.
9. Mingeigrin U., Gordon R. G., Frenkel L., Sullivan T. E. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 7. P. 2323.
10. Mingeigrin J., Gordon R. G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 8. P. 3828.
11. Smith E. W. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6658.
12. McClung R. E. D. // Adv. Mol. Rel. Interact. Processes. 1977. V. 10. № 2. P. 83.
13. Eagles T. E., McClung R. E. D. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 10: P. 4070.
14. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. — М.: Атомиздат, 1980. — 288 с.
15. Evans M. W. In: Dielectric and Related Molecular Processes. — London: Chem. Soc. 1977. V. 3. P. 1.
16. Gaiduk V. I., Kalmykov Yu. P. // J. Mol. Liquids. 1987. V. 34. № 1—3. P. 1.
17. Gross E. P., Lebowitz J. // Phys. Rev. 1956. V. 104. № 6. P. 1528.
18. Румер Ю. Б., Рывкин И. И. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1977.
19. Калмыков Ю. П. // Химическая физика. 1987. Т. 6, № 6. С. 745.
20. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. — М.: Наука, 1975. Гл. 3.
21. Стрендберг М. Радиоспектроскопия. — М.: ИЛ, 1956. С. 64.
22. Welheit T. T., Barrett A. H. // Phys. Rev. 1970. V. 1A. № 1. P. 213.
23. Gordon R. G. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 5. P. 1649.
24. Gebbie H. A., Burroughs W. J., Bird G. R. // Proc. Roy. Soc. 1969. V. 310A. № 1503. P. 579.
25. Zink L. R., Mizushima M. // J. Mol. Spectroscopy. 1987. V. 125. № 1. P. 154.
26. Фудзита С. Введение в неравновесную квантовую статистическую механику. — М.: Мир, 1969. С. 165.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила в редакцию
15 апреля 1988 г.

ON THE O — THz ABSORPTION SPECTRA OF MOLECULAR OXYGEN

Yu. P. Kalmykov, S. V. Titov

The well-known model of molecular rotation in fluids, viz., Gordon's *J*-diffusion model, is used for calculations of rotational absorption spectra of gaseous oxygen in the wide frequency range of orientational magnetic polarization (up to 100 cm⁻¹). This model is analyzed on the basis of a memory function approach. Only one adjustable parameter τ (the mean time between collisions of molecules) is used, a description of nonresonant absorption and resonant absorption in molecular oxygen being simultaneously achieved. A good agreement is obtained between theoretical and experimental data for microwave absorption in oxygen for pressures 0,1—50 atm. The theory is compared with other models.