

Труды XXX научной конференции по радиофизике

**СЕКЦИЯ
«ОБЩАЯ ФИЗИКА»**

Председатель – М.И. Бакунов, секретарь – Е.З. Грибова.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.

УЧЁТ ВЛИЯНИЯ ПАРАЗИТНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ В РЕЗОНАТОРНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

И.С. Амерханов, Е.А. Серов, И.И. Леонов, А.И. Чернова, В.В. Паршин,
Т.А. Галанина, А.О. Королева, М.А. Кошелев

ИПФ РАН

На сегодняшний день наиболее чувствительными методами исследования спектральных свойств газов являются резонаторные методы (см., например, [1]). Рекордная чувствительность метода открыла возможность для исследования широкого круга объектов, обладающих ультраслабым поглощением, в частности, линии квадрупольных переходов [2] и спектры молекулярных комплексов, например димеров воды [3]. Резонаторные методы используются для решения важных прикладных задач, например в метрологии температуры [4], в медицине для анализа выдыхаемого воздуха [5] и др. Предельная чувствительность резонаторных спектрометров ограничена не только фундаментальным шумом, но и систематическими искажениями резонансного отклика, вызванными интерференцией полезного сигнала с паразитным, возникающим из-за дополнительных отражений или просачивания волн в квазиоптическом или волноводном тракте. Эти отражения приводят к осцилляциям параметров резонансной кривой (амплитуды, ширины, центральной частоты), маскируя слабые спектральные особенности [6].

Для решения проблемы предложена методика записи резонансного отклика, позволяющая минимизировать влияние паразитной интерференции на измеряемые параметры.

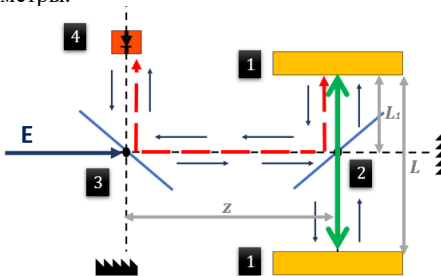


Рис. 1

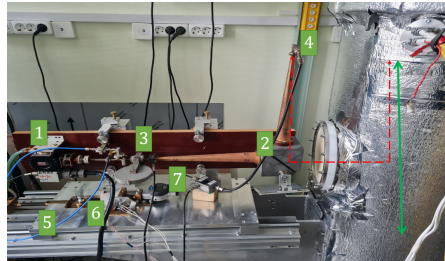


Рис. 2

На рис. 1 рассматривается блок-схема экспериментальной установки, в которой высокодобротный резонатор Фабри-Перо 1 (добротность $Q \sim 10^6$) связан с волноводным трактом через плёнку связи 2. Номером 3 на схеме обозначен делитель излучения. В качестве примера источника паразитного отражения здесь представлена головка детектора 4, но в реальности так может влиять любой элемент тракта.

Рассмотрение системы как нескольких связанных резонаторов с существенно различающейся добротностью (где низкодобротные резонаторы отвечают за паразитные отражения) позволяет в приближении плоских волн получить решение для мощности P , регистрируемой детектором:

$$P = \frac{A^2 E^2}{|1 - B e^{i\psi_0} - \sum_j C_j e^{i\psi_j}|^2} \quad (1)$$

где A – обобщённый коэффициент передачи тракта; B – параметр основного резонатора; C_j – параметр j -го паразитного резонатора, характеризующий появляющиеся в нем паразитные искажения; E – амплитуда поля на входе системы; ψ_j – набег фазы волны при полном обходе j -го резонатора. Выражение (1) является обобщённой формулой Эйри для интерферометра Фабри–Перо.

Для простоты рассматривается наличие одного паразитного отражения C , но все рассуждения будут верны для случая нескольких отражений, т.к. период всех паразитных волн одинаков, а отличается лишь фаза. Для случая нескольких отраженных волн появляется частотная зависимость амплитуды модуляции параметров резонанса, связанная с появлением перекрёстных членов, тем не менее сама характерная зависимость остаётся прежней. Такое обстоятельство является одним из основных преимуществ методики: для описания паразитной модуляции и её последующей компенсации не требуется знать ни количество отражающих элементов, ни их индивидуальные характеристики.

В приближении слабой паразитной связи ($C \ll 1 - B$) вблизи резонанса $\psi_j = 2\pi n$ получены аналитические выражения для зависимости параметров резонансной кривой (резонансная частота f_{res} , ширина Δf и амплитуда P_{max}) от положения волноводного тракта z относительно основного высокодобротного резонатора:

$$f_{res}(z) = f_0 - \frac{c}{4\pi LB} C \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}(L_1 + z)\right), \quad (2)$$

$$\Delta f(z) = \Delta f_0 \left(1 - \frac{C}{1 - B} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}(L_1 + z)\right)\right), \quad (3)$$

$$P_{max}(z) = P_0 \left(1 + \frac{2C}{1 - B} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}(L_1 + z)\right)\right), \quad (4)$$

где c – скорость света, L и L_1 – длина основного резонатора и плеча, общего с паразитными (см. рис. 1), λ – длина волны, f_0 , Δf_0 , P_0 – параметры, соответствующие резонансной частоте, ширине и амплитуде резонанса в отсутствие паразитных отражений.

Все три параметра при перемещении волноводного тракта осциллируют с периодом $\lambda/2$, что соответствует пространственному периоду стоячей волны, возникающей при интерференции встречных пучков. Экспериментальное наблюдение именно такого периода служит дополнительным подтверждением интерференционной природы наблюдаемых искажений. Амплитуда модуляции ширины резонанса пропорциональна уровню паразитного отражения C относительно собственных потерь резонатора $1 - B$.

Из полученных выражений следует, что каждый измеряемый параметр представляет собой сумму постоянной составляющей и осциллирующей компоненты. Аппроксимация экспериментальной зависимости функцией вида

$$F(z) = F_{true} + a \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}z\right) + b \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}z\right) \quad (5)$$

позволяет выделить F_{true} – истинное значение параметра с учётом вклада паразитных отражений. В формуле (5) параметры a и b – это определяемые методом наименьших квадратов коэффициенты, период функции $4\pi/\lambda$ фиксирован и известен с высокой точностью ($\Delta\lambda/\lambda < 10^{-9}$). Здесь постоянная фаза $4\pi L_1/\lambda$ включена в квадратурные коэффициенты a и b .

Исходная методика получения спектра газа с помощью микроволнового резонаторного спектрометра [7] заключалась в записи спектров при нескольких (4–6) относительных положениях тракта и их последующем усреднении. Это требовало многократного напуска и откачки газа (объём камеры порядка 200 литров), значительных временных затрат (базовая линия записывалась отдельно для каждого положения, что удваивает время записи), и оставляло нескомпенсированные остаточные осцилляции.

Главным отличием предложенного метода является возможность контролируемого изменения длины «паразитного» резонатора. Для этого вся волноводно-квазиоптическая часть прибора (лампа обратной волны 1, делитель 2, аттенуатор 3, детектор 4) смонтирована на единой жёсткой платформе 5, установленной на линейные направляющие (рис. 2). Перемещение платформы вдоль оптической оси относительно неподвижного резонатора осуществляется программно шаговым двигателем 6. Положение платформы контролируется измерителем линейных перемещений 7 (разрешение 1 мкм, погрешность – не более 3 мкм). Максимальный ход платформы около 10 мм гарантирует возможность регистрации полного периода модуляции $\lambda/2$.

Протокол записи спектра был также изменён. Для каждой продольной моды в исследуемом диапазоне выполняется цикл: платформа устанавливается в начальное положение z_1 , производится быстрое сканирование частоты в окрестности моды, регистрируется резонансный отклик и определяется ширина $\Delta f(z_1)$. Затем платформа перемещается в следующее положение z_2 , и измерения повторяются. Цикл продолжается до тех пор, пока не будет пройден весь запланированный диапазон смещений, охватывающий пространственный период. Полученная для каждой моды зависимость $\Delta f(z)$ аппроксимируется функцией (5), и её свободный член Δf_{true} принимается за истинное значение ширины для конкретной моды.

Результат такой однократной записи для частоты излучения 65.84 ГГц приведён на рис. 3 для пустого резонатора (синие точки) и для смеси H_2O и Ar (красные точки). Показано, что экспериментальные данные отлично согласуются с теоретической моделью (чёрный пунктир). На нижнем графике показано отличие эксперимента от аппроксимации функцией вида (5). Стандартное отклонение составило 3 Гц (при полуширине ~ 20 кГц), что указывает на высокую точность модели и адекватность сделанного приближения.

Из рис. 3 также можно оценить, насколько справедливо приближение слабой паразитной связи. Условие $C \ll 1 - B$ означает, что доля мощности, перекачиваемая из основного резонатора в паразитные каналы и обратно, значительно меньше собственных потерь резонатора. Из формулы (3) следует, что амплитуда осцилляций ширины линии равна $\Delta f_0 C / (1 - B)$. В нашем эксперименте типичные значения составляют $\Delta f_0 \sim 20$ кГц, $\Delta f_0 C / (1 - B) \sim 260$ Гц, что даёт оценку $C / (1 - B) \approx 1.3 \times 10^{-2}$. Таким образом, сделанное приближение выполняется, что даёт возможность использовать теорию возмущений и подтверждает корректность построенной модели.

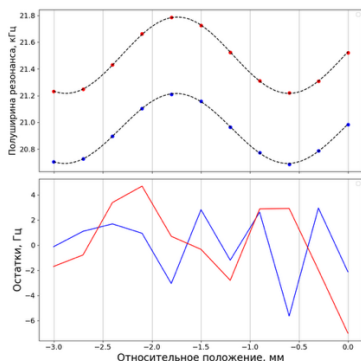


Рис. 3

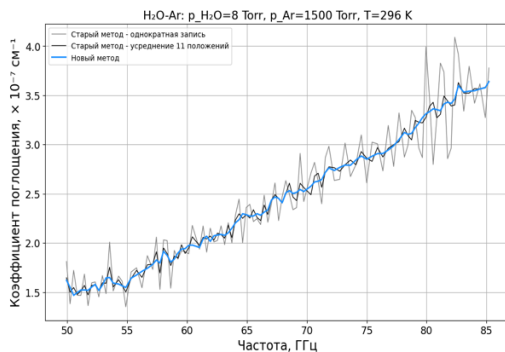


Рис. 4

Новая методика апробирована на записи спектра $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ при 296 К 8 Торр воды и 1500 Торр аргона. На рис. 4 показано качественное преимущество нового метода (синяя кривая) по сравнению с однократной записью спектра (серая кривая), и даже с усреднением по 11 положениям тракта (чёрный пунктир). Стоит отметить, что в старой методике запись спектра и базовой линии при одном положении волнового тракта в среднем занимает один рабочий день. Новая методика позволяет получить значительно менее шумный спектр за то же время, а базовая линия спектрометра записывается однократно в вакууме без необходимости напуска непоглощающего газа.

В результате работы предложен метод учёта паразитной интерференции, основанный на фазовой пространственной модуляции паразитного сигнала и выделении истинных параметров резонанса как свободного члена гармонической аппроксимации. В отличие от метода усреднения, подход не сглаживает, а устраняет искажения из-за паразитных отражений, что является более корректным с физической точки зрения. Разработанный метод открывает перспективы для прецизионного исследования слабых спектров поглощения и развития широкополосной резонаторной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФН (№22-72-10118-П) с использованием оборудования УНУ «ЦКП-7» (№3589084).

- [1] Kassi S., Campargue A. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. P. 234201.
- [2] Gianfrani L., Hu S.M., Ubachs W. // Riv. Nuovo Cim. 2024. Vol. 47. P. 229.
- [3] Tretyakov M.Yu. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 110. P. 93001.
- [4] Li J.-K. et al // Sci. Adv. 2025. 11, eadz6560.
- [5] Bicer A. et al. // Int. J. Thermophys. 2018. Vol. 39. P. 6.
- [6] Егоров В. Н. // Известия вузов. Радиофизика. 2010. Т. LIII, № 8. С. 493.
- [7] Koshelev M.A. et al. // IEEE Trans. Terahertz. Sci. Technol. 2018. Vol. 8, I. 6. P.773.

КОНТИНУУМ ВОДЯНОГО ПАРА В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ: НОВЫЕ ПРЕЦИЗИОННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ДАННЫЕ И СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ

И.С. Амерханов, Е.А. Серов, Т.А. Галанина, А.О. Королева, М.А. Кошелев

ИПФ РАН

Дистанционное зондирование атмосферы Земли в миллиметровом (мм) диапазоне длин волн широко применяется для изучения ее физико-химических свойств, в частности, для определения профилей температуры и влажности, контроля радиационных процессов, происходящих в атмосфере и определения содержания малых газовых составляющих. Для пассивного микроволнового зондирования атмосферы широко применяются наземные микроволновые спектрометрические приборы, непрерывно измеряющие спектры собственного излучения атмосферы в диапазоне частот 20–60 ГГц, включающем в себя линию водяного пара вблизи 22 ГГц и полосу молекулярного кислорода. Точность полученных с помощью радиометров данных ограничивается неопределенностью модели распространения микроволнового излучения в атмосфере [1]. В мм-диапазоне погрешность расчёта яркостной температуры, обусловленная неточностью параметров модели, может достигать нескольких градусов Кельвина. Одним из основных источников этой неопределенности является атмосферное континуальное поглощение, обусловленное, в первую очередь, водяным паром.

Известно, что значительная часть континуума водяного пара в условиях земной атмосферы обусловлена бимолекулярным поглощением, которое возникает из-за взаимодействия пар молекул с электромагнитной волной. Молекулярные пары могут находиться в различных энергетических состояниях, в том числе в виде стабильных или метастабильных димеров [2]. Поэтому континуальное поглощение пропорционально произведению концентраций взаимодействующих молекул (а для пар одинаковых молекул – квадрату концентрации). В работах [3,4] было доказано, что существенный вклад в континуум в мм-диапазоне вносят димеры воды. Часть континуума объясняется недоучётом дальних крыльев линий [5]. Все эти составляющие континуума, точный расчёт которых до сих пор отсутствует, имеют разные зависимости от частоты, а их относительный вклад в континуум зависит от температуры.

Отсутствие полных теоретических расчетов бимолекулярного поглощения обуславливает эмпирический характер моделей континуума и их различие между собой. В работе [6] впервые представлена модель континуума водяного пара в диапазоне до 1 ТГц, полученная с использованием наиболее точных лабораторных данных и квантово-химических расчётов спектра димеров воды и учитывающая физическую природу всех компонент континуума. Спектральная функция континуума в мм-диапазоне определяется как коэффициент поглощения, нормированный на произведение концентраций (или парциальных давлений) взаимодействующих молекул и на квадрат частоты. В модели [6] при изменении частоты от 100 до 50 ГГц спектральная функция для водяного пара возрастает приблизительно на 20%. В другой широко используемой эмпирической модели континуума в субТГц-диапазоне [7] спектральная функция не зависит от частоты. Оценка точности модели должна производиться из сравнения с экспериментальными данными. Однако на частотах ниже 100 ГГц практически отсутствуют лабораторные исследования континуума водяного пара, т.е. вид спектральной функции

не исследовался. Поэтому высокоточные измерения континуума в длинноволновой части мм-диапазона важны не только для радиометрических приложений, но и для развития теоретических представлений о бимолекулярном поглощении $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ и построения физически обоснованной модели континуума.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров поглощения чистого водяного пара и его смеси с азотом в диапазоне частот 50–85 ГГц и температур от 277 до 317 К. Измерения выполнены на резонаторном спектрометре, конфигурация и принцип действия которого подробно описаны в [8]. Для измерения слабого континуального поглощения использовалась усовершенствованная методика записи спектра, позволяющая учесть влияние паразитной интерференции в волновом тракте спектрометра и минимизировать ее влияние на измеряемое поглощение [9].

При измерении спектров влажных газов необходимо учитывать эффект адсорбции молекул воды на зеркалах резонатора, приводящий к завышенной величине измеряемого коэффициента поглощения. Как и в работе [10], мы применяли метод вариации длины резонатора, дублируя все измерения с помощью резонатора вдвое меньшей длины, благодаря чему удалось исключить влияние этого эффекта.

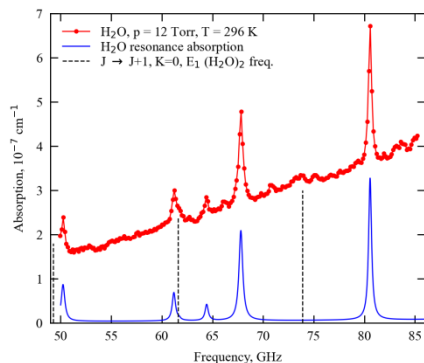


Рис. 1

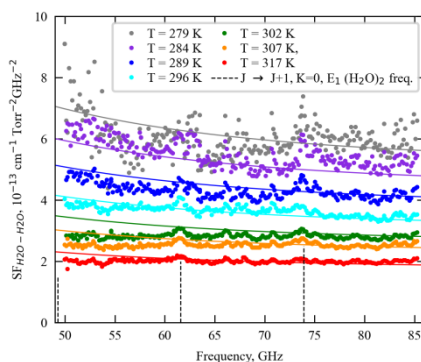


Рис. 2

Экспериментальная запись спектра водяного пара при комнатной температуре и давлении 12 Торр показана на рис. 1. В спектре наблюдаются несколько узких слабых линий HDO вблизи 50.23, 61.19, 64.42, 80.57 ГГц и H_2^{16}O на частоте 67.80 ГГц. Также видны слабые и достаточно широкие «пики», которые можно соотносить с ожидаемыми проявлениями вращательного спектра димера воды (H_2O)₂. Пунктирными линиями показаны положения вращательных линий димеров $J \rightarrow J+1$, $K=0$ с симметрией E_1 [11]. После вычитания резонансного спектра мономеров воды (синяя линия на рис. 1) мы проанализировали зависимость континуума от давления водяного пара и температуры. Три континуальных спектра, полученные при комнатной температуре и давлениях 8, 10 и 12 Торр, после нормировки на квадрат давления согласуются в пределах экспериментальной погрешности, что подтверждает бимолекулярную природу континуума. На рис. 2 точками показаны полученные в эксперименте спектральные функции континуума водяного пара при разных температурах. Сплошными линиями соответствующих

цветов представлены модельные спектральные функции из работы [7], умноженные на поправочный коэффициент 0.85. На рис. 2 чётко прослеживается закономерность – с уменьшением температуры растёт не только величина спектральной функции, но и амплитуда димерных пиков в спектре, что объясняется ростом относительной концентрации димеров в водяном паре. Наличие корректирующего множителя свидетельствует о необходимости уточнения модели.

Для исследования стороннего континуума мы записывали спектры смеси азота с водяным паром при двух значениях парциального давления азота (500 и 1000 Торр) и фиксированном парциальном давлении водяного пара. Зависимость суммарного континуума от парциальных давлений компонент смеси представляется в виде:

$$\begin{aligned} \alpha_{cont}(\nu, p_{H_2O}, p_{N_2}) &= C_{H_2O-H_2O}(\nu) \cdot p_{H_2O}^2 + C_{H_2O-N_2}(\nu) \cdot p_{H_2O} p_{N_2} \\ &\quad + C_{N_2-N_2}(\nu) \cdot p_{N_2}^2 \\ &= (SF_{H_2O-H_2O}(\nu) \cdot p_{H_2O}^2 + SF_{H_2O-N_2}(\nu) \cdot p_{H_2O} p_{N_2} \\ &\quad + SF_{N_2-N_2}(\nu) \cdot p_{N_2}^2) \cdot \nu^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где ν – частота, p_{H_2O} и p_{N_2} – парциальные давления водяного пара и азота, C_{X-Y} ($X, Y = H_2O, N_2$) – коэффициенты континуума, а SF_{X-Y} – соответствующие спектральные функции. Последнее слагаемое в (1), соответствующее континууму чистого N_2 , мало и учитывалось по данным модели [12]. Из спектров, полученных при двух давлениях азота, определились первые два слагаемых – собственный и сторонний континуум.

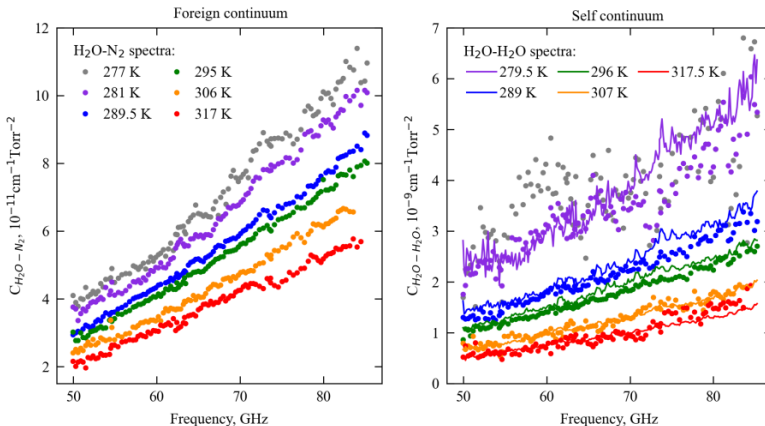


Рис. 3

Полученные спектры показаны точками на рис. 3: слева – сторонний континуум, справа – собственный. Линии на графике справа соответствуют спектрам чистого водяного пара. В целом, в двух экспериментах (чистый H_2O и смесь H_2O-N_2) наблюдается хорошее согласие спектров собственного континуума, за исключением самой низкой температуры, при которой резко возрастает относительная погрешность его определения в случае смеси вода-азот.

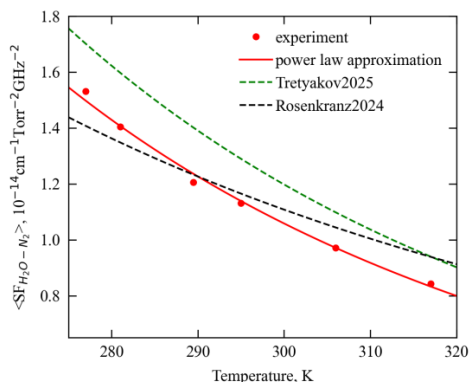


Рис. 4

На рис. 4 показана температурная зависимость усредненной по частоте спектральной функции стороннего континуума в сравнении с моделями Tretyakov2025 [6] и Rosenkranz2024 [7]. Наблюдаемое отличие не вызывает противоречий, поскольку эмпирические модели были оптимизированы под экспериментальные данные из других частотных диапазонов.

Результаты работы подтверждают значительный вклад димеров воды в континуум в рассматриваемом диапазоне частот, а также позволяют уточнить модели атмосферного поглощения именно в той спектральной области, в которой они используются в радиометрических задачах.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 22-72-10118-П) с использованием оборудования УНУ «ЦКП-7» (№3589084).

- [1] Cimini D. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2024. Vol. 24. P. 7283.
- [2] Vigasin A. A. Weakly interacting molecular pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere. – France: Springer, 2003, p. 23.
- [3] Tretyakov M.Yu. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 110. P. 093001.
- [4] Serov E.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16 (47). P. 26221.
- [5] Serov E.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2017. Vol. 193. P. 1.
- [6] Tretyakov M.Yu. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2025. Vol. 333. P. 109319.
- [7] Larosa S. et al. // Geosci. Model Dev. 2024. Vol. 17. P. 2053.
- [8] Koshelev M.A. et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2018. Vol. 8. P. 773.
- [9] Амерханов И.С. и др. // В кн.: Тр. XXX научн. конф. по радиофизике. 14–31 мая 2026 г. / Ред. В.В. Матросов. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2026 (в печати).
- [10] Koshelev M.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2011. Vol. 112. P. 2704.
- [11] Fraser G.T. et al. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, no. 11. P. 6077.
- [12] Serov E.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2024. Vol. 328. P. 109172.

О ПОГЛОЩЕНИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ ЛИНЕЙНОЙ РЕШЕТКОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОКОВ И СИЛАХ РЕАКЦИИ

В.В. Арабаджи

ИПФ РАН

Введение

Достаточно давно [1–3] известно, что сечение поглощения одного простейшего излучателя в свободном пространстве равно $\sigma(1) = \lambda_0^2/4\pi$ (акустический монополю) и $\sigma(1) = 3\lambda_0^2/4$ (диполь Герца) для поля плоской линейно поляризованной падающей волны (рис. 1) на частоте ω_0 с плотностью $\mathbf{W}_0$ потока мощности и с длиной волны $\lambda_0 = 2\pi c_0/\omega_0$, c_0 – скорость волны. Сечение поглощения одного диполя Герца максимально при величине тока $\mathbf{J}_0(1) = (1/2)\{\text{Re}[Z(1)]\}^{-1} \mathbf{E}_0 \ell_0$, где сопротивление излучения равно $\text{Re}Z(1) = Z(0)\ell_0^2 k_0^2/6\pi$, $Z(0) = (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2}$, где μ_0, ε_0 – магнитная и электрическая постоянные вакуума, ℓ_0 – длина тока с диаметром $a_0 \gg \ell_0$. Магнитное поле $\mathbf{H}_0$ падающей волны действует на ток $\mathbf{J}_0(1)$ силой Ампера $\mathbf{F}_0(1) = \mu_0 \ell_0 [\mathbf{J}_0(1) \times \mathbf{H}_0]$. При этом средняя по времени сила отталкивания равна

$$\langle \mathbf{F}_0(1) \rangle_{\max} = \langle \mathbf{W}_A(1) \rangle_{\max}/c_0, \quad (1)$$

где $\langle \mathbf{W}_A \rangle_{\max}$ – максимальный средний поток мощности (или число линий потока мощности падающей волны), замкнутый на поглощающий диполь Герца. Спектральная плотность мощности величин $\mathbf{F}_0(1)$ и $\langle \mathbf{W}_A(1) \rangle_{\max}$ сосредоточена на частотах $2\omega_0$ и 0. Средняя по времени сила $\langle \mathbf{F}_0(1) \rangle$ отталкивает ток $\mathbf{J}_0(1)$ от падающей волны. Поле рассеяния (верхний график рис. 1) при $N = 1$ в плоскости "x, y" изотропно и не компенсирует постоянную во времени силу (1) (в отличие от случая нескольких токов).

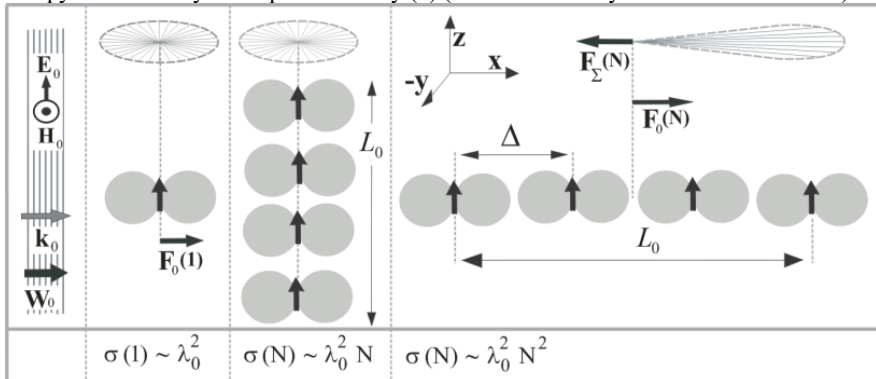


Рис. 1

Максимальное среднее по времени суммарное поглощение токами решетки

Далее рассмотрим антенную решетку (рис. 2) в виде $N > 1$ диполей Герца, расположенных на отрезке $x \in [0, L_0]$, $L_0 = \lambda_0/4$ в точках $\mathbf{X} = \mathbf{X}(N) = \{0, \Delta, 2\Delta, \dots, N\Delta\}$ с пространственным периодом $\Delta = L_0/(N-1)$ токов в виде вектора $\mathbf{J}_0(N) = \{J_1, J_2, \dots, J_N\} \mathbf{z}_0$, ориентированных вдоль оси "z", $\ell_0 \ll \Delta < \lambda_0$ [4]. Электрическое и магнитное поле падающей волны на каждом токе определяется следующими выражениями

$$\mathbf{E}_0(N) = \Psi(N) E_0 \mathbf{z}_0 \exp(i \omega_0 t), \quad \mathbf{H}_0(N) = \Psi(N) H_0 \mathbf{y}_0 \exp(i \omega_0 t), \quad (2)$$

где $\Psi(N) = \{1, \exp(-i\Delta k_0), \exp(-2i\Delta k_0), \dots, \exp(-Ni\Delta k_0)\}$. Поглощаемая всеми токами решетки средняя по времени мощность определяется формулой

$$\langle W_A(N) \rangle = \left(\frac{1}{2}\right) \operatorname{Re}[(\mathbf{E}_0)^* \mathbf{T} \ell_0 - \mathbf{Z}(N) \mathbf{J}_0(N) \mathbf{J}_0^*(N)], \quad (3)$$

где $\mathbf{Z}(N) = \{Z_{m,n}\}$ – симметричная импедансная матрица решетки, т.е. электрическая разность (по оси "z") потенциалов, которую наводит m -й ток единичной величины и нулевой фазы в точке размещения n -го тока, а все остальные токи равны нулю. Действительные части недиагональных элементов матрицы $\{Z_{m,n}\}$ равны $\operatorname{Re}(Z_{m,n}) = -k_0 \ell_0 (Z(0) 4\pi)^{-1} r_{n,m}^{-1} D_{m,n}$, где $D_{m,n} = \operatorname{Re}\left\{\exp(-S_{m,n}) \left[(S_{m,n})^{-1} + (S_{m,n})^{-2} + (S_{m,n})^{-3}\right]\right\}$.

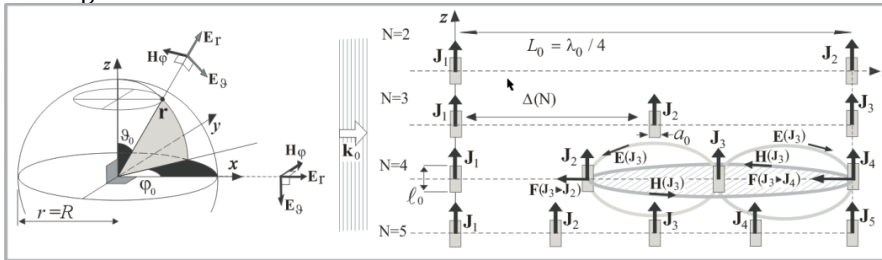


Рис. 2

Аналогично [5, 6] нетрудно убедиться, что максимальную величину средней по времени суммарной поглощаемой мощности (3)

$$\langle W_A(N) \rangle_{\max} = (\ell_0^2/8) \operatorname{Re}\{(\mathbf{E}_0)^* \mathbf{T} \{\operatorname{Re}[\mathbf{Z}(N)]\}^{-1} \mathbf{E}_0\}$$

(или $\langle W_A(N) \rangle_{\max} = (\ell_0^2/8) \operatorname{Re}\{(\mathbf{J}_0)^* \mathbf{T} \operatorname{Re}[\mathbf{Z}(N)] \mathbf{J}_0\}$) даст вектор токов

$$\mathbf{J}_0(N) = (1/2) \{\operatorname{Re}[\mathbf{Z}(N)]\}^{-1} \mathbf{E}_0 \ell_0. \quad (5)$$

Далее определим нормированные на одномерную задачу максимальные суммарные поглощаемые решеткой мощности $\langle W_A(N) \rangle_{\max} / \langle W_A(1) \rangle_{\max}$, а также аналогично нормированные силы $\langle F_0(N) \rangle / \langle F_0(1) \rangle$ действия падающей волны на токи следующим выражением

$$\frac{\langle W_A(N) \rangle_{\max}}{\langle W_A(1) \rangle_{\max}} = \frac{\langle F_0(N) \rangle}{\langle F_0(1) \rangle} = \Phi(N) \approx \left(\frac{3}{4}\right) N^2,$$

$$\Phi(N) = \text{Re} \{ (\Psi(N))^* \text{Re}[\mathbf{Z}(N)/\mathbf{Z}(1)] \}^{-1} \Psi(N).$$

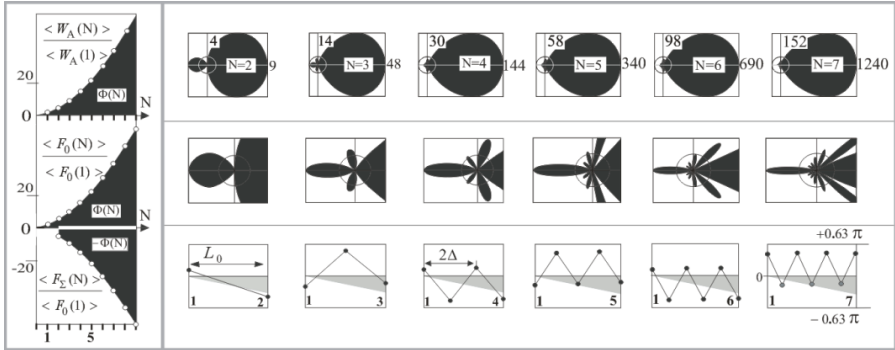


Рис. 3

Таким образом (рис. 3), при увеличении числа N токов на отрезке длиной L_0 суммарная средняя поглощаемая мощность растет пропорционально квадрату числа токов (или пропорционально числу N^2 элементов матрицы $\mathbf{Z}(N)$). Эволюция диаграмм направленности мощности излучения токов (5) (с ростом N и в отсутствие падающей волны) приведена на рис. 3 (два верхних ряда) с указанием нормирующего коэффициента. Поэтому если одномерный случай, описанный вначале, принято называть резонансным поглощением, то при $N > 1$ поглощение сторонними токами (5) можно назвать поглощением в условиях «коллективного резонанса».

Силы реакции в решетке

Выше мы установили, что вектор (8) комплексных амплитуд токов обеспечивает максимальную работу падающей волны над его токами. Кроме того, необходимо отметить, что токи эти сторонние и динамически не зависят от падающего поля (и, соответственно, не могут его рассеивать), хотя рассчитаны специально для данной падающей волны (2). Теперь рассмотрим постоянные во времени силы реакции, действующие на токи $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \dots, \mathbf{J}_N$ вектора (5). Выше мы описали первую из них – силу $F_0(1)$ (1) или силу $F_0(N)$ действия поля падающей волны на токи (5) силами $\mathbf{F}_n(N) = \mu_0 \ell_0 [\mathbf{J}_n(N) \times \mathbf{H}_0(N)]$. Здесь же оценим суммарную среднюю во времени (и существующую лишь при $N > 1$) силу действия токов вектора (5) друг на друга через их ближние поля в отсутствие падающей волны. Согласно принципу активного поглощения (гашения), эти токи должны создавать волну (рассеянное поле), инвертированную по знаку и совпадающую по направлению с падающей волной (см. рис. 3). В

процессе формирования рассеянной (гасящей) волны токи вектора (9) механически взаимодействуют друг на друга своими ближними полями, т.е. силами $\mathbf{F}_{m,n}(N) = \mu_0 \ell_0 [\mathbf{J}_n(N) \times \mathbf{H}(\mathbf{J}_m(N))]$, где $\mathbf{H}(\mathbf{J}_m(N)) = \mathbf{y}_0 \operatorname{sgn}(m - n) P_{m,n}$, $P_{m,n} = (k_0^2 \ell_0 / 4\pi) [(S_{m,n})^{-1} + (S_{m,n})^{-2}] \exp(-S_{m,n})$. А поскольку рассеянное поле совпадает по направлению с падающим, то суммарная сила действия токов друг на друга должна быть противоположна потоку мощности излучения этих токов (правая верхняя часть рис. 1). Таким образом, получаем (численно), что сила действия волнового импульса падающей волны при поглощении компенсируется силой $\langle F_\Sigma(N) \rangle = \sum_n^N \langle F_{n,m}(N) \rangle$ взаимодействия токов вектора (8), излучающих вперед гасящую волну, т.е. $\langle F_0(N) \rangle + \langle F_\Sigma(N) \rangle \approx 0$. Последнее равенство является следствием того, что в режиме максимального (резонансного) поглощения плоской волны телом малых волновых размеров поглощаемая мощность равна рассеиваемой [3, 5, 6].

Заключение

Наиболее неожиданной является обнаруженная бинарная периодическая структура фаз токов (5), не зависящая от их числа (нижняя часть рис. 3) и представляющая собой чередование двух значений фазы от тока от одного соседнего тока к другому. Серым треугольником обозначена линейно изменяющаяся фаза падающей волны.

Работа выполнена в Институте прикладной физики РАН в соответствии с госзада-нием **FFUF-2024-0035**.

- [1] Френкель Я.И. Принципы теории атомных ядер. – М.: Издательство АН СССР, 1955, 248 с.
- [2] Пауль Х., Фишер Р. // УФН. 1983. Т. 141, № 2. С. 375.
- [3] Бобровницкий Ю.И., Томилина Т.М. // Акуст. Журнал. 2018. Т. 64, № 5. С. 517.
- [4] Arabadzh V.V. // Frontiers in Electrical and Electronic Engineering. 2025. Vol. 1, no. 1. P. 30.
- [5] Арабаджи В.В. // Акуст. Журнал. 2009. Т. 55, № 1. С. 104.
- [6] Arabadzh V.V. Solutions to Problems of Controlling Long Waves with the Help of Micro-Structure Tools. – Sharjah: Bentham Science Publishers, 2011, 173 p.

ПОГЛОЩЕНИЕ CO-Ar В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН: ЛИНИИ И КОНТИНУУМ

А.О. Королева, Е.А. Серов, Т.А. Галанина, И.С. Амерханов, А.Ю. Секачева, И.Н. Вилков, Д.С. Макаров, М.А. Кошелев, М.Ю. Третьяков

ИПФ РАН

Оксид углерода CO – вторая по распространенности молекула в атмосфере, представляющая интерес для астрофизических исследований. Молекулярная система CO-Ar, в свою очередь, – простейшая пара, содержащая полярную молекулу и атом, и потому является удобным объектом для апробации результатов теоретических расчетов. Таким образом, точные экспериментальные данные о поглощении чистого CO и его смеси с аргоном оказываются важными как для прикладных, так и для фундаментальных задач.

Спектр CO складывается из резонансной части – как чисто вращательных, так и колебательно-вращательных линий – и континуального поглощения, плавно меняющегося с частотой. Характеристики обеих этих составляющих были получены в ходе данной работы на основе экспериментальных данных, записанных с помощью радиоакустического (РАД) [1] и резонаторного [2] спектрометров в частотном диапазоне 70–354 ГГц при комнатной температуре с несколькими лампами обратной волны в качестве источников излучения.

Поглощение в РАД-спектрометре детектировалось с помощью мембранного микрофона, который реагирует на изменения давления газа из-за поглощения излучения. Для повышения чувствительности использовалась модуляция частоты излучения по прямоугольному закону (частотная манипуляция) и последующее синхронное детектирование выходного сигнала на частоте, равной частоте модуляции. В резонаторном спектрометре измеряется ширина резонансной кривой открытого резонатора Фабри–Перо, которая увеличивается при его заполнении поглощающим газом, и ее изменение напрямую связано с коэффициентом поглощения. Методика измерений и обработки данных похожа на примененную в работе [3]. Записи на РАД-спектрометре были получены для давлений 0,03–2,4 Торр, а на резонаторном спектрометре – 10–1500 Торр. Такой широкий диапазон давлений позволил комплексно изучить и резонансную, и континуальную составляющие полного поглощения, а также дал возможность валидации результатов, полученных в разных условиях на разных установках.

В рассматриваемый в работе частотный диапазон попадают три первые вращательные линии CO и его

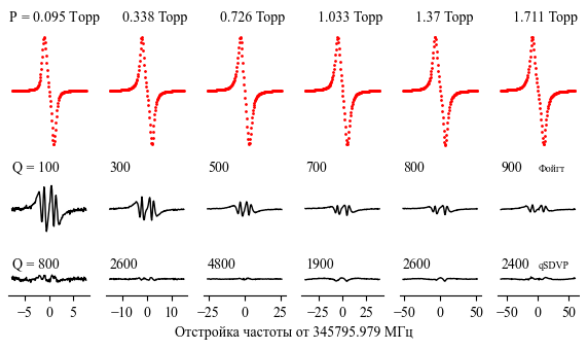


Рис. 1

изотопологов: $R(0)$, $R(1)$, $R(2)$. Анализ экспериментальных данных о поглощении вблизи этих линий (пример записанных на РАД-спектрометре спектров – красные точки на рисунке 1) показал систематическое отличие измеренного поглощения от контура Фойгта (центральная панель рисунка 1). В случае записей при низком давлении это обусловлено тем, что эффективные сечения столкновений молекул зависят от скорости их движения (эффект «ветра») [4]. На примере спектров ряда молекул известно, что относительный вклад этого эффекта в форму линии составляет порядка нескольких процентов, и это достаточно большая величина с учетом современных требований, предъявляемых к спектроскопическим данным со стороны приложений, в частности, атмосферной радиометрии. Для учета эффекта «ветра» зачастую используется модифицированная модель профиля Фойгта (qSDVP), в которую заложена квадратичная зависимость ширины линии от скорости $\Gamma(v) = \Gamma_0 + \Gamma_2 \cdot [(v/\bar{v})^2 - 3/2]$, где $\bar{v}$ – наиболее вероятная скорость поглощающих молекул. Параметры Γ_0 и Γ_2 линейно зависят от давления, как и столкновительная ширина контура Лоренца. Использование qSDVP показывает существенно лучшее согласие экспериментального и расчетного профилей вплоть до шумов эксперимента (нижняя панель рисунка 1).

В спектрах при высоком давлении, помимо эффекта «ветра», оказывается заметным эффект интерференции спектральных линий (или их столкновительная связь). Он возникает из-за того, что взаимодействующая с полем молекула может в результате соударения перейти в состояние, в котором она все еще будет взаимодействовать с полем. Из-за этого между уровнями энергии происходит обмен их населенностями, что влияет на интенсивности линий поглощения. При не слишком больших давлениях этот эффект можно учесть с помощью контура Розенкранца или его аналога, учитывающего эффект «ветра». Характеристикой столкновительной связи в этих профилях является линейно зависящий от давления параметр $Y = y \cdot P$ (P – давление, y – коэффициент интерференции.)

Кроме того, с повышением давления в спектрах становится заметным континуальное поглощение, возникающее (в атмосферных условиях) из-за парного взаимодействия молекул. (Даже при давлении в 2 атмосферы при комнатной температуре концентрация тримеров – молекулярных комплексов, состоящих из трех молекул – на два порядка меньше, чем концентрация молекулярных пар.) Из-за того, что эти взаимодействия длятся хоть и небольшое, но конечное время, далекие крылья резонансных линий спадают при отстройке от центра линии быстрее, чем это предсказывают модели, введенные в ударном приближении, в число которых входят все вышеупомянутые формы линии. Кроме того, поля взаимодействующих молекул перекрываются, что вызывает изменение их постоянных дипольных моментов и появление корреляционной и наведенной компонент диполя. Это приводит к тому, что пара молекул становится новым поглощающим объектом с отличными от мономеров спектральными особенностями, а в наблюдаемом спектре появляется бимолекулярное поглощение. Взаимосвязь между разными механизмами образования континуума на сегодняшний день все еще остается неясной.

В результате анализа экспериментальных данных были определены центральные частоты и их сдвиги давлением, коэффициенты уширения и интерференции, а также параметры эффекта «ветра» для линий $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и для двух менее распространенных изотопологов $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Данные, полученные на разных спектрометрах, хорошо

согласуются между собой и с предшествующими результатами из [3] и упомянутыми там работами, а также с данными из базы HITRAN [5]. Численные значения параметров линий представлены в работе [6].

Полученные характеристики резонансных линий использовались для определения величины континуума, разности измеренного на резонаторном спектрометре поглощения и расчетного вклада спектральных линий CO. Крылья резонансных линий при этом обрезались на традиционной для исследований континуума отстройке частоты от центра линии в 25 см^{-1} [7]. Отметим условность такого выбора: ударное приближение перестает работать при отстройках частоты от центра линии, сравнимых с τ_c^{-1} , τ_c здесь длительность соударения. Для молекулярных пар CO–CO и CO–Ar она составляет порядка $0,7\text{ пс}$ [6], а соответствующая ей отстройка частоты – около $7,5\text{ см}^{-1}$.

Бимолекулярная природа континуального поглощения определяет его зависимость от давления, квадратичную в случае чистого газа или линейную от произведения парциальных давлений для взаимодействующих молекул. Полученные данные о континууме следуют этим зависимостям, что подтверждает их бимолекулярную природу. Континуальное поглощение смеси CO–Ar, $f_{\text{CO-Ar}}$, может быть аппроксимировано следующим образом:

$$f_{\text{CO-Ar}}(\nu, p_{\text{CO}}, p_{\text{Ar}}) = (S_{\text{CO-CO}}(\nu) \cdot p_{\text{CO}}^2 + S_{\text{CO-Ar}}(\nu) \cdot p_{\text{CO}} p_{\text{Ar}}) \cdot \nu^2, \quad (1)$$

где ν – частота, p_{CO} и p_{Ar} – давления монооксида углерода и аргона, $S_{\text{CO-CO}}$ и $S_{\text{CO-Ar}}$ – спектральные функции континуума CO–CO и CO–Ar. Результат определения спектральных функций показан синими точками на рисунке 2. В пределах экспериментального шума можно считать их не зависящими от частоты, а их средние величины составляют $4.8(4) \cdot 10^{-17}\text{ см}^{-1}\text{Торр}^{-2}\text{ГГц}^{-2}$ для континуума CO–CO и $4.8(4) \cdot 10^{-17}\text{ см}^{-1}\text{Торр}^{-2}\text{ГГц}^{-2}$ для континуума CO–Ar.

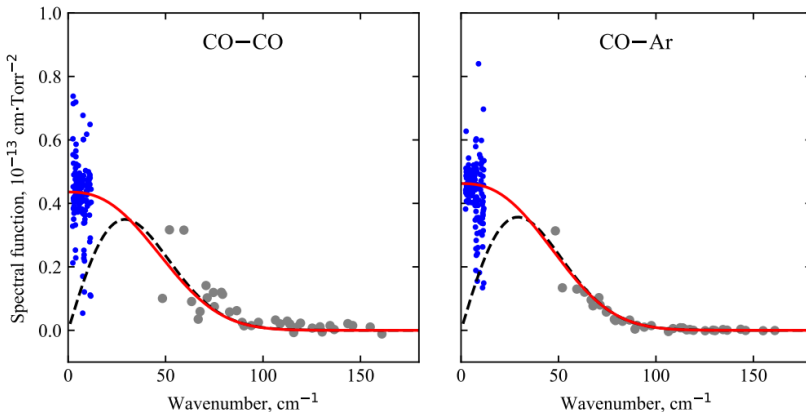


Рис. 2

Вместе с определенными в этой работе спектральными функциями серыми точками на рисунке 2 показаны результаты определения континуума из работы [8] в частотном диапазоне 50–160 см⁻¹. В этой же работе была предложена эмпирическая модель бимолекулярного поглощения (черная пунктирная линия на рисунке 2), построенная в предположении, что эффективность взаимодействия молекулы с полем не зависит от того, находится она в одиночном состоянии или в парном. Учитывая, что спектры парных состояний по форме повторяют огибающие спектра мономера, бимолекулярное поглощение оценивалось с помощью нормировки этой огибающей с учетом концентрации одиночных и взаимодействующих молекул. Объединяя результаты, полученные в ходе этой работы, с данными [8], мы уточнили параметры эмпирической модели для более корректного предсказания континуума CO–CO и CO–Ar во всем диапазоне вращательной полосы CO. Обновленная модель показана красной линией на рисунке 2 и имеет следующий вид:

$$F_{band}(\nu) = A \cdot 10^{-4} \cdot \nu^2 \cdot \exp(-3,989 \cdot 10^{-5} \nu^{2,5}) \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-2}, \quad (2)$$

где ν – волновое число в см⁻¹, $A_{CO-CO} = 4,358$ и $A_{CO-Ar} = 4,625$. Такая модель предполагает, что континуальное поглощение возникает преимущественно из-за бимолекулярного поглощения. Для оценки максимального вклада крыльев линий в наблюдаемый континуум были рассмотрены предельные случаи (1) бесконечных крыльев линий и (2) крыльев, спадающих значительно быстрее Лоренцевых. Второй предельный случай фактически представляет собой сублоренцево поведение крыла, модельная функция для которого была предложена в [8]. В первом предельном случае наблюдаемый континуум уменьшается на 25% в случае чистого CO и на 22% для CO–Ar, а его оставшаяся часть можно считать оценкой величины бимолекулярного поглощения снизу. Во втором предельном случае континуум CO–CO увеличивается примерно на 28%, а CO–Ar – на 9%. Проведенные оценки, таким образом, указывают, что в миллиметровом диапазоне частот, как и в дальнем ИК-диапазоне [8], бимолекулярное поглощение вносит доминирующий вклад в наблюдаемый континуум.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 25-77-10113) с использованием оборудования «ЦКП-7» (УНУ №35589084).

- [1] Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Макаров Д.С., Тонков М.В. // Приборы и техника эксперимента. 2008. №. 1. С. 87.
- [2] Koshelev M.A. et al. // IEEE Trans. Terahertz. Sci. Technol. 2018. Vol. 8, no. 6. P. 773.
- [3] Tretyakov M.Yu. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. Vol. 25. P. 1310.
- [4] Berman P.R. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 1972. Vol. 12. P. 1331.
- [5] Gordon I.E. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2022. Vol. 277. P. 107949.
- [6] Serov E.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2026. P. 110006.
- [7] Mlawer E. J. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2023. Vol. 306. P. 108645.
- [8] Koroleva A.O. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2025. Vol. 27. P. 13618.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛУННОГО РЕГОЛИТА В СУБТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

А.Г. Лучинин, В.В. Паршин, Е.А. Серов, С.В. Синцов, А.П. Веселов,
А.В. Кирсанов, Д.С. Крупин, А.П. Фокин

ИПФ РАН

Введение

Лунный реголит рассматривается в качестве основного сырья для обеспечения долгосрочного присутствия человека на Луне в рамках концепции использования местных ресурсов (ISRU) [1]. Среди широкого спектра разрабатываемых научно-технологических инициатив особое место занимает использование микроволнового излучения для получения из реголита конструкционных материалов методом спекания, а также извлечения кислорода, связанного в силикатных и оксидных минералах (оливинах, пироксенах, плагиоклазах) [2–4].

Ключевым физическим механизмом, открывающим новые возможности для обработки реголита, является инициирование локальных перегревных неустойчивостей в гетерогенной порошковой среде. Такие неустойчивости могут инициировать неравновесные твердофазные реакции, включая реакции восстановления металлооксидных групп, протекающие с выделением молекулярного кислорода [5]. Перспективным инструментом для создания таких условий является мощное непрерывное электромагнитное излучение миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн. В отличие от традиционного микроволнового нагрева (2,45 ГГц), более коротковолновое излучение обеспечивает высокую локальную плотность мощности и в условиях насыпной плотности реголита (то есть низкой теплопроводности) благоприятствует развитию мелкомасштабных перегревных неустойчивостей, основанных на росте коэффициента поглощения СВЧ с ростом температуры и имеющих пространственные масштабы, пропорциональные длине волны в среде. Это, в свою очередь, позволяет реализовать режимы неравновесного твердофазного синтеза и спекания, вплоть до формирования твёрдых растворов, минуя стадию объёмного плавления, с высоким удельным энерговыделением (несколько кВт/см³).

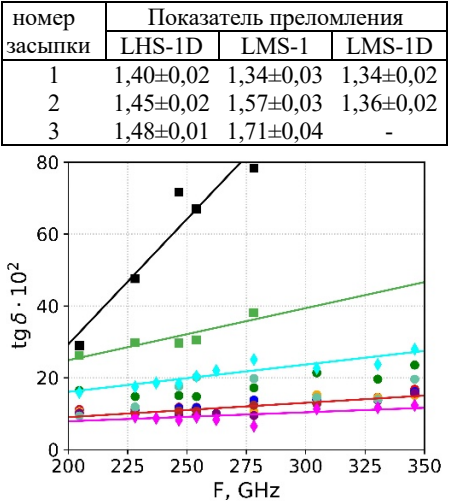
Целью данной части работы является прецизионное определение фундаментальных электрофизических свойств имитаторов лунного реголита, необходимых для корректного расчёта процессов нагрева и оптимизации режимов обработки. В то время как диэлектрические свойства лунного грунта в дециметровом и сантиметровом диапазонах изучены достаточно подробно, данных в субмиллиметровой области (200–350 ГГц) практически нет. Задача измерений заключается в определении комплексной диэлектрической проницаемости (действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей) и коэффициента отражения актуальных имитаторов (LMS-1, LMS-1D, LHS-1D) именно в этом диапазоне. Полученные данные станут основой для последующего анализа процессов взаимодействия мощного субмиллиметрового излучения гиротронов с порошковой средой реголита и позволят обоснованно выбирать режимы для инициирования целевых неравновесных твердофазных реакций, включая кислорододефицитные процессы с выделением кислорода.

Методика эксперимента и исследуемые образцы

Экспериментальные исследования проводятся с использованием спектрометра на базе резонатора Фабри–Перо [6]. Исследованы три имитатора: LMS-1 (морской базальт: 32,8% пироксена, 32,0% стекловатого базальта, ильменит; размер зёрен до 1 мм), LMS-1D (его версия с частицами <30 мкм) и LHS-1D (высокогорный анортозит ~74%, стекловатый базальт, ильменит, пироксен, оливин; частицы <30 мкм)

Результаты эксперимента

Диэлектрические свойства порошка сильно зависят от способа его насыпания, в связи с этим были проведены исследования для нескольких насыпок. Результаты измерений показателя преломления представлены в таблице. На графике показана зависимость тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от частоты в диапазоне 200–350 ГГц всех образцов: Круги для LHS-1D, ромбы для LMS-1, квадраты для LMS-1D. Аппроксимация результатов LHS-1D (красная линия) описывает все измерения (4 насыпки). Для LMS-1 использованы две аппроксимации (чёрная и зелёная линии), для разных насыпок; для LMS-1D аппроксимации фиолетовой и бирюзовым цветом. Видно, что результаты измерений LMS-1 имеют значительно больший разброс как показателя преломления, так и $\text{tg}\delta$ в зависимости от насыпки относительно LMS-1D, что можно связать с рассеянием Ми, так как размер частиц сопоставим с длиной волны излучения.



Выводы

Впервые определены диэлектрические параметры имитаторов лунного реголита в диапазоне 200–350 ГГц. Полученные данные будут основой для расчётов нагрева и анализа взаимодействия мощного излучения гиротронов с порошковыми реголитами.

[1] <https://spaceresourcetechnology.com/blogs/articles/in-situ-resource-utilization-the-future-of-human-settlements-in-space>
[2] Gholami M. et al. / In: Earth and Space. 2021. P. 985.
[3] Gupta N. et al. // Adv. Space Res. 2024. Vol. 74, no. 4. P. 1693.
[4] Kim T. et al. // Acta Astronaut. 2025. Vol. 239. P. 546.
[5] Синцов С.В. и др. // Журн. техн. физики. 2026. Т. 96. С. 752.
[6] Parshin V.V. et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2021. Vol. 11. P. 375.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ СУБТГЦ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНИЙ H_2O И O_2 ДЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Д.С. Макаров, И.Н. Вилков, Г.Ю. Голубятников, А.Ю. Секачева,
А.О. Королева, Т.А. Галанина, М.А. Кошелев

ИПФ РАН

Введение

Молекулы воды и кислорода – основные компоненты атмосферного воздуха, поглощающие тепловое излучение. Водяной пар, оказывающий заметное влияние на глобальный радиационный баланс и механизмы климатической обратной связи, является ключевым поглотителем субмиллиметрового излучения, в то время как линии поглощения кислорода играют существенную роль в поглощении миллиметровых волн. Исследования атмосферного поглощения в субтерагерцовом диапазоне частот важны для решения задач дистанционного зондирования атмосферы, беспроводной связи (например, 6G) и развития моделей радиационного переноса в атмосфере [1]. В этом диапазоне проводятся измерения с помощью наземных, бортовых и спутниковых радиометров, как правило, на частотах в окрестности вращательных линий, для восстановления профилей температуры и влажности атмосферы [2]. В настоящее время в большинстве моделей атмосферного поглощения и радиационного переноса, а также в спектроскопических базах данных [3] используются модельный профиль Фойгта и соответствующие значения параметров спектральных линий, что обусловлено, прежде всего, недостатком спектроскопической информации для более точных модельных профилей, учитывающих зависимость сечения столкновения от скорости поглощающей молекулы («эффект ветра») [4] и об их температурных зависимостях. Данная работа продолжает цикл исследований спектра водяного пара и кислорода для решения прикладных задач, связанных с дистанционным зондированием атмосферы, расширяя число линий, для которых получены точные значения столкновительных параметров с использованием современных физически-корректных модельных профилей, в диапазоне почти до 1 ТГц.

Методика измерения

Для исследования профилей спектральных линий в контролируемых лабораторных условиях использовались три спектрометра с различным принципом действия, дополняющие возможности друг друга. В качестве источника излучения для всех трёх спектрометров используется лампа обратной волны (ЛОВ), стабилизированная с помощью системы фазовой автоподстройки частоты. Видео-спектрометр [5] позволяет записывать спектры в диапазоне давлений примерно от 0.001 до 1 Торр, поглощение регистрируется в виде «провалов» мощности излучения, прошедшего через газ. Спектрометр с радиоакустическим детектированием поглощения (РАД-спектрометр) [6] регистрирует повышение давления газа в результате его нагрева при поглощении излучения, характерный диапазон давлений газа – от 0.01 до 10 Торр. Резонаторный спектрометр [7] работает при давлениях от 10 Торр до нескольких атмосфер, коэффициент поглощения в газе определяется через изменение добротности резонансного отклика резонатора Фабри–Перо при его заполнении исследуемым газом.

В данной работе РАД- и видео- спектрометры использовались для получения параметров спектральных линий. Для этого профиль линии записывался при стабильной температуре и различных давлениях газа с последующим анализом полученных данных. С помощью резонаторного спектрометра был записан спектр влажного воздуха при атмосферном давлении для верификации измеренных параметров линий и оценки точности моделирования резонансного поглощения воздуха.

Анализ данных и параметры линий

Для моделирования резонансного спектра смеси газов при заданных значениях температуры и давления необходимо знать следующие параметры линии: несмещённую давлением центральную частоту, интенсивность, коэффициенты столкновительного сдвига и уширения линии давлением газов – компонент смеси (для атмосферных приложений – давлением воздуха). Для более сложных моделей, учитывающих «тонкие» столкновительные эффекты, дополнительно необходимы параметры зависимости ширины и сдвига линий от скорости молекул для «эффекта ветра» и параметр обужения линии для эффекта Дикке. Для использования этих данных в моделировании атмосферного поглощения необходимо знать зависимость всех этих параметров от температуры.

В эксперименте значения этих параметров определяются в результате оптимизации модельного профиля к полученным спектрам. Анализ зависимости этих величин от давления даёт коэффициенты линейной зависимости соответствующих параметров линии от давления.

При использовании модельного профиля Фойгта, учитывающего столкновительное уширение и сдвиг линии в приближении независимости темпа столкновительной релаксации от скорости молекул, для каждой линии были получены коэффициенты уширения и сдвига γ_V и δ_V . Профиль Артмана–Тран (Hartmann–Tran Profile или НТР) [4] учитывает эффект ветра в виде квадратичной от скорости зависимости ширины и сдвига линии, и в этом случае ширина и сдвиг линии характеризуются уже двумя коэффициентами: γ_0, γ_2 и δ_0, δ_2 , где параметры с индексом «0» являются аналогами γ_V и δ_V для профиля Фойгта, характеризую «средневзвешенные» по скоростям значения, а параметры с индексом «2» характеризуют величину зависимости соответствующих величин от квадрата скорости поглощающей молекулы. На рис. 1 приведен (сверху) пример записей линии H_2O на частоте 325.152 ГГц, полученных на РАД-спектрометре в режиме частотной манипуляции при нескольких значениях давления H_2O . Показанные в нижней части рисунка отличия экспериментальных записей от профилей Фойгта и НТР демонстрируют необходимость учета «эффекта ветра» при анализе экспериментальных данных. Аналогичным образом был проведён анализ записей других молекулярных линий воды и кислорода в диапазоне температур от -25°C до $+65^\circ\text{C}$.

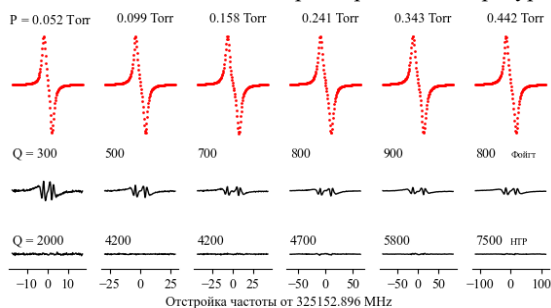


Рис. 1

При использовании модельного профиля Фойгта, учитывающего столкновительное уширение и сдвиг линии в приближении независимости темпа столкновительной релаксации от скорости молекул, для каждой линии были получены коэффициенты уширения и сдвига γ_V и δ_V . Профиль Артмана–Тран (Hartmann–Tran Profile или НТР) [4] учитывает эффект ветра в виде квадратичной от скорости зависимости ширины и сдвига линии, и в этом случае ширина и сдвиг линии характеризуются уже двумя коэффициентами: γ_0, γ_2 и δ_0, δ_2 , где параметры с индексом «0» являются аналогами γ_V и δ_V для профиля Фойгта, характеризую «средневзвешенные» по скоростям значения, а параметры с индексом «2» характеризуют величину зависимости соответствующих величин от квадрата скорости поглощающей молекулы. На рис. 1 приведен (сверху) пример записей линии H_2O на частоте 325.152 ГГц, полученных на РАД-спектрометре в режиме частотной манипуляции при нескольких значениях давления H_2O . Показанные в нижней части рисунка отличия экспериментальных записей от профилей Фойгта и НТР демонстрируют необходимость учета «эффекта ветра» при анализе экспериментальных данных. Аналогичным образом был проведён анализ записей других молекулярных линий воды и кислорода в диапазоне температур от -25°C до $+65^\circ\text{C}$.

Зависимость коэффициента столкновительного уширения (как для γ_V , так и для γ_0 и γ_2) от температуры описывается формулой

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (1)$$

где $T_0 = 296$ К. При оптимизации этой зависимости к полученным значениям коэффициента уширения при разных T определяются параметры $\gamma(T_0)$ и n , которые в дальнейшем используются в моделях и базах спектроскопических данных. Рисунок 2 демонстрирует температурную зависимость γ_0 и γ_2 той же линии H_2O на частоте 325.152 ГГц для случая самоуширения: точками отмечены значения, полученные из анализа экспериментальных данных, линиями – результат их аппроксимации функцией (1).

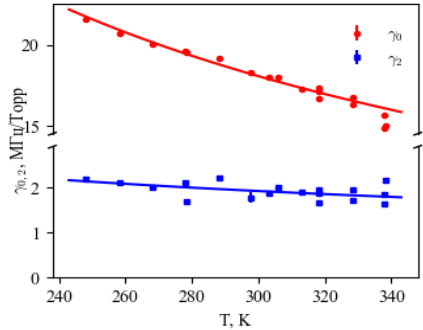


Рис. 2

Для описания зависимости коэффициента сдвига от температуры используется эмпирическая формула Фроста [8]:

$$\delta(T) = \delta(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \cdot \left(1 - A \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), \quad (2)$$

поскольку она позволяет учесть смену знака коэффициента сдвига, проявляющуюся в отдельных случаях при изменении температуры [9].

Полученные параметры линий были верифицированы сравнением спектра влажного воздуха, измеренного с помощью резонаторного спектрометра, с расчётными, полученными с использованием данных из а) HITRAN [3] (интенсивности, частоты, коэффициенты уширения и сдвига для профиля Фойгта), б) PyRTlib (наиболее современная модель атмосферного поглощения) [1] и в) результатов данной работы (интенсивности линий также взяты из HITRAN, использован профиль линии НТР). Результаты сравнения приведены на рис. 3. По различиям между измерениями и расчётами в нижней части рисунка видно, что 1) результаты, полученные в нашей работе, обеспечивают лучшее согласие с экспериментальным спектром; 2) «эффект ветра» вносит заметный вклад в форму линии при всех давлениях вплоть до атмосферного и должен учитываться при моделировании; 3) необходима коррекция параметров (в том числе центральных частот и интенсивностей) некоторых линий в базе HITRAN (зеленая кривая на рис. 3 – после коррекции интенсивности линии 380-ГГц и частоты линии 447-ГГц молекулы H_2O).

Заключение

В результате анализа экспериментальных данных, полученных в диапазоне температур от -25°C до $+65^\circ\text{C}$, определены столкновительные параметры ключевых линий молекул воды и кислорода в диапазоне частот от 300 до 860 ГГц. Использование трёх различных по принципу действия спектрометров позволило провести независимую

оценку точности полученных параметров и продемонстрировать высокую надёжность полученных результатов. Впервые получены температурные зависимости параметров линий с учётом «эффекта ветра», что улучшает точность моделирования атмосферного поглощения для различных прикладных задач.

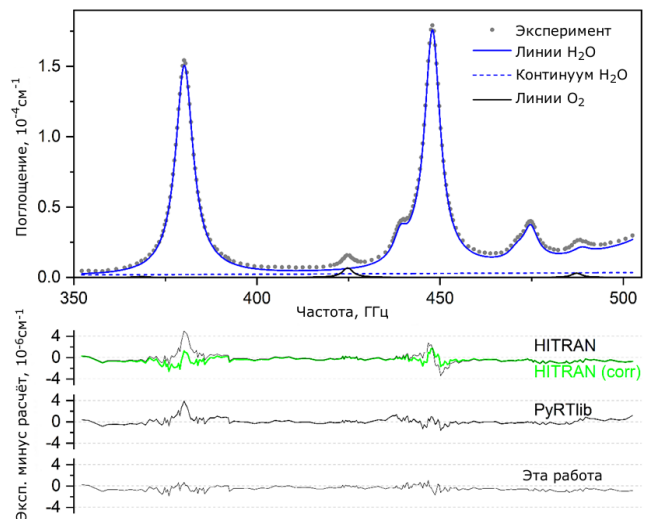


Рис. 3

Работа выполнена при поддержке РНФ (№22-72-10118-П) с использованием оборудования УНУ «ЦКП-7» (№3589084).

- [1] Larosa S. et al. // Geoscientific Model Development. 2024. Vol. 17. P. 2053.
- [2] Ware R. et. al. // Radio Sci. 2003. Vol. 38. P. 8079.
- [3] Gordon I.E. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2026. Vol. 353. P.109807.
- [4] Weislo P. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2025. Vol. 347. P. 109596.
- [5] Golubiatnikov G.Yu. et al. // Radiophys. Quantum El. 2017. Vol. 59. P. 715.
- [6] Tretyakov M.Yu. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2008. Vol. 51. P. 78.
- [7] Koshelev M.A. et al. // IEEE Trans. THz Sci. Tech. 2018. Vol. 8. P. 773.
- [8] Frost B.S. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1976. Vol. 9, no. 6. P. 1001.
- [9] Koshelev M.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. Vol. 262. P. 107472.

ОПТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СРЕДЕ

М.А. Батенькин¹⁾, С.Н. Менсов^{1, 2)}, Ю.В. Полуштайцев¹⁾

¹⁾ ИМХ РАН

²⁾ ННГУ им. Н.И. Лобачевского

В работе рассмотрена возможность управления процессом самоформирования оптических неоднородностей в фотополимеризующейся композиции (ФПК) с нейтральным компонентом (НК) в ходе её отверждения однородным излучением. Определены условия получения как светорассеивающих, так и оптически прозрачных полимерных материалов из композиции одного состава на основе промышленного олигомера ОКМ-2, содержащей бутанол в качестве диффузанта.

Так, монолитный полимер с одинаковой морфологией может быть получен фотополимеризацией исходной композиции без растворителя в широком диапазоне освещённости иницирующим излучением (рис. 1а). При этом оптические свойства итогового материала можно задавать добавлением в композицию растворителя с иным, чем у полимера, показателем преломления. Однако если растворитель по своей природе не совместим с формирующимся полимером, то между частично сросшимися полимерными зёрнами образуется пространство, заполненное введённой добавкой и не прореагировавшим мономером (рис. 1б-г).

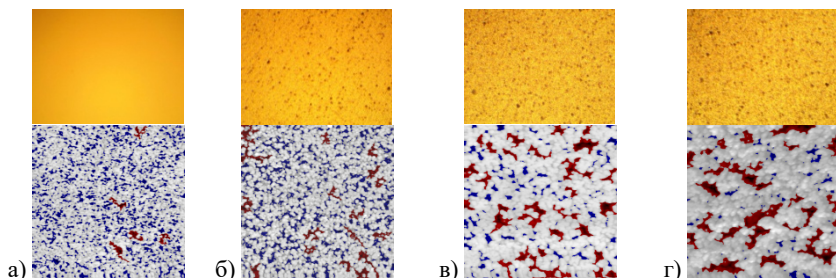


Рис. 1

В ходе экспериментов установлено, что размеры промежутков зависят не только от количества растворителя в ФПК, но и от режима экспонирования среды. Соответственно, из ФПК одного состава можно получать полимерный материал, который будет либо прозрачным (если характерный размер неоднородностей меньше половины длины волны излучения λ), либо рассеивать свет.

В случае быстрого инициирования существенно возрастают не только размеры конгломератов полимерных зёрен, но и доля крупномасштабных промежутков Q (размером больше $\lambda / 2$, для $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$, рис. 2а), а также глубина σ нанорельефа поверхности полимерного образца становится больше (рис. 2б).

Для объяснения этого процесса построена модель, учитывающая неоднородное, меняющееся во времени распределение радикалов с разной реакционной способностью в фотополимеризующейся среде. Механизм полимеризации олигоэфиракрилатов носит принципиально гетерогенный характер, он включает в себя образование дискретных

частиц микрогеля, в которых реакция полимеризации протекает с большими скоростями, чем в остальном объёме реакционной системы. Это обусловлено наличием, по крайней мере, двух типов свободных радикалов, совершенно идентичных по химическому строению, но резко различающихся по эффективной реакционной способности.

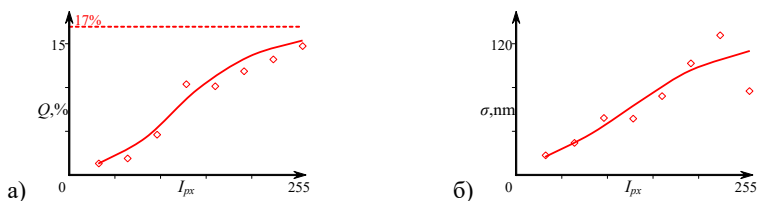


Рис. 2

Плотность концентрации радикалов с разной эффективной реакционной способностью ω неоднородна и непостоянна во времени. Поэтому даже при иницировании реакции однородным светом скорость полимеризации неравномерна – пропорциональна распределению ω . На примере ансамбля частиц двух типов, случайным образом распределённых в пространстве (рис. 3а), можно увидеть, что они образуют нерегулярные концентрационные островки (рис. 3б), в которых преобладают частицы первого или второго сорта (их можно соотнести с распределением ω).



Рис. 3

Молекулы радикалов подвижны и, имея хаотичную скорость v , перемещаются в объёме жидкой среды случайным образом (рис. 4а). Качественный анализ такого «блуждания» частиц может быть рассмотрен на примере решения одномерного уравнения Фоккера–Планка:

$$\frac{\partial \omega(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial \omega(x, t)}{\partial x} - v(x, t) \omega(x, t) \right], \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии. Диффузионное слагаемое здесь пренебрежимо мало, поскольку радикальную полимеризацию ведут при незначительном содержании инициатора (обычно в пропорции порядка 1:1000), и градиенты их концентраций ничтожно малы (кроме того, радикалы отличаются только эффективной реакционной способностью, а физически никак не различимы).

С учётом пространственного распределения ω инициирование реакции полимеризации с различной скоростью V_ω будет сопровождаться возникновением диффузионных потоков жидких компонентов среды. Этот процесс может быть описан с помощью диффузионной модели для трёхкомпонентной фотополимеризующейся композиции с нейтральной добавкой:

$$\begin{cases}
 \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{NM} \left(M \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial M}{\partial x} \right) + D_{PN} \left(P \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial P}{\partial x} \right) \right], \\
 \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{MP} \left(M \frac{\partial P}{\partial x} - P \frac{\partial M}{\partial x} \right) - D_{PN} \left(P \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial P}{\partial x} \right) \right] + V_{\omega}, \\
 V_{\omega} = \omega \cdot I \cdot \frac{\gamma}{H_0} \cdot M \cdot \left[-\ln \left(\frac{M}{1-N} \right) \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \\
 \frac{\partial \omega(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [v_P(x, t) \omega(x, t)].
 \end{cases} \quad (2)$$

Здесь M , P и N – массовые доли мономера, полимера и НК ($N + P + M = 1$), I – интенсивность света, H_0 и γ – параметры, характеризующие контраст фоторегистрирующей среды. Эта система учитывает то, что образование полимерной сетки приводит к существенному возрастанию вязкости среды при достижении конверсии P^* , вследствие этого снижаются коэффициенты взаимодиффузии мономер – полимер $D_{MP} = D \cdot \exp\{-P/P^*\}$ и полимер – НК $D_{PN} = D_{NM} \cdot \exp\{-P/P^*\}$, соответственно, падает и скорость перемешивания радикалов $v_P = v \cdot \exp\{-P/P^*\}$ (рис. 4б).



Рис. 4

В качестве примера на рис. 5 приведены характерные распределения $P(x)$ в последовательные моменты времени $t' = t / t_D$, получаемые при разных соотношениях t_D / t_P , где $t_D = \rho^2 / 2D_M$ и $t_P = H_0 / \langle I \rangle_x$ – характерные временные масштабы протекания диффузионных процессов и полимеризации, $x' = x / \rho$, ρ – пространственный масштаб распределения $\omega(x)$, а $\langle I \rangle_x$ – среднее значение интенсивности воздействующего света.

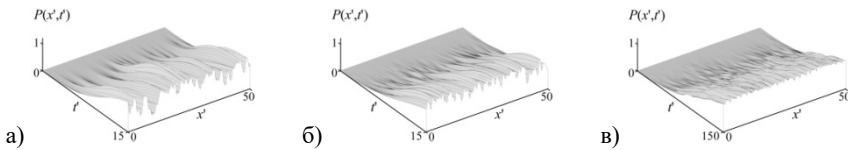


Рис. 5

Вследствие диффузионных процессов размер возникших неоднородностей (рис. 6а) будет увеличиваться с течением времени по корневой зависимости (линия 1). В среде с возрастающей вязкостью он достигает максимума ρ^* при конверсии P^* и далее не меняется (линия 2). Чем медленнее осуществляется инициирование реакции полимеризации, тем более крупными и плавными они могут стать к этому времени.

Амплитуда индуцируемых неоднородностей $P(x)$ будет тем меньше, чем меньше значение t_D (линия 1 на рис. 6б), поскольку этот параметр определяет не только скорость нивелирования неоднородностей за счёт диффузии, но и то, насколько быстро по отношению t_P меняется распределение $\omega(x, t)$. В условиях динамичного перемешивания

концентрационных островков ($t_D \ll t_P$) зарождающиеся зёрна будут более равномерно распределены по объёму полимеризата (рис. 5б). В отсутствие перемешивания возникающих радикалов (когда $\omega(x, t) = \omega(x)$, рис. 5а) пришлось бы снижать интенсивность ещё в несколько раз, значительно увеличивая длительность экспонирования для получения оптически однородного полимера за счёт релаксации индуцируемых неоднородностей благодаря диффузии (линия 2 на рис. 6б).

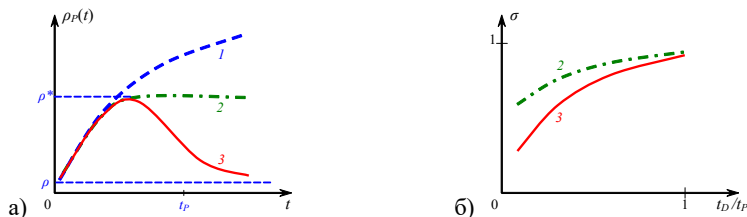


Рис. 6

Заметим, что по достижении P^* эволюция $\omega(x, t)$ замедляется (рис. 4б) с экспоненциально возрастающим временным масштабом $t_D \cdot \exp\{P/P^*\}$. И далее, на временах экспонирования $t > t_P$, в условиях значительно возросшей вязкости среды в профиле $P(x, t)$ вновь начнёт «проявляться» распределение $\omega(x, t)$ с пространственным масштабом ρ (линия 3 на рис. 6а).

Распределения $P(x, t)$ на рис. 5 объясняют формирование неоднородной структуры полимерных образцов, полученных при разной интенсивности воздействующего излучения. Видно, что более крупные по размеру и амплитуде неоднородности формируются при более интенсивном иницировании реакции полимеризации (рис. 6б), это согласуется с результатами эксперимента (рис. 1). Крупномасштабные неоднородности с глубоким рельефом (рис. 5а и рис. 5б) характерны для образцов, рассеивающих свет (рис. 1г и рис. 1в). При медленной конверсии мономера получается более равномерное распределение компонентов ФПК (рис. 5в и рис. 1а). Малое значение амплитуды результирующего профиля $P(x)$ соответствует монолитному оптически прозрачному полимеру с мелкими промежутками между зёрнами.

Выводы

Таким образом, в ходе фотополимеризации композиции с нейтральным компонентом неизбежно происходит самоформирование неоднородностей при воздействии даже однородным по интенсивности излучением. Учёт того, что случайно-неоднородное распределение радикалов с разной реакционной способностью меняется во времени, позволил определить условия ведения полимеризации, при которых можно получать как монолитный полимер, так и материал с пористой структурой. Это позволяет из композиции одного состава создавать материалы с чередующимися светорассеивающими и прозрачными участками (например, в системах оптической 2D- и 3D-печати), а также плоские элементы со сложным топологическим рисунком для систем микрофлюидики, медицинских планшетов и скаффолдов.

КОНТИНУУМ $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ В ДАЛЬНОЙ ИК-ОБЛАСТИ ($50\text{--}500\text{ см}^{-1}$)

Ю.А. Парамонова, А.О. Королева, Т.А. Галанина,
М.А. Кошелев, М.Ю. Третьяков

ИПФ РАН

Дальний инфракрасный (ИК) диапазон ($50\text{--}500\text{ см}^{-1}$) – это область вращательных спектров молекул. В атмосфере основной вклад в поглощение ИК-излучения вносит водяной пар [1–3]. Помимо линий, молекулярные спектры включают в себя слабое континуальное поглощение (или континуум) – плавно меняющуюся с частотой подставку под резонансным спектром. Континуум водяного пара делится на собственный континуум, обусловленный взаимодействием молекул H_2O друг с другом, и сторонний, обусловленный взаимодействием молекул H_2O с другими молекулами газа.

Аргон — третий по распространённости газ в атмосфере Земли (объемная доля в сухом воздухе $\sim 0.934\%$), однако данные по стороннему континууму $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ в дальнем ИК-диапазоне практически отсутствуют [4], и он не учитывается в моделях радиационного переноса в атмосфере. В данной работе представлены результаты первых систематических измерений стороннего континуума $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ в диапазоне вращательной полосы водяного пара и дана оценка его вклада в общий атмосферный континуум.

Спектры поглощения регистрировались при комнатной температуре $296 \pm 1.5\text{ К}$ с помощью Фурье-спектрометра высокого разрешения IFS-125HR в диапазоне $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.02 см^{-1} . Высокая чувствительность обеспечивалась за счет использования многоходовой ячейки с эффективной длиной оптического пути $L=151\text{ м}$ и синхротронного излучения (эксперименты проводились в лаборатории ALIES при синхротроне SOLEIL). Было получено четыре экспериментальных спектра с разными парциальными давлениями компонентов смеси: давление водяного пара составляло 2 и 4 мбар, а давление аргона – 600 и 900 мбар. Для каждого спектра регистрировалась базовая линия $I_0(\nu)$ – мощность излучения, прошедшего через пустую ячейку. Пример ее записи показан красным на верхней панели рис. 1 в зависимости от частоты ν вместе с экспериментальным спектром излучения, прошедшего через ячейку с газом $I(\nu)$ (синим). Внизу показан спектр коэффициента пропускания газа, определенный как отношение $I_0(\nu)/I(\nu)$. Коэффициент поглощения α_{total} определялся по закону Бугера–Ламберта–Бера:

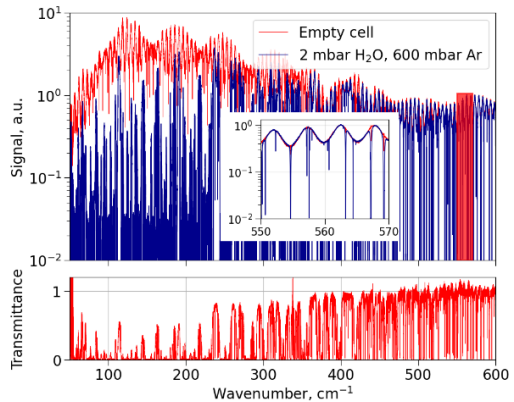


Рис. 1

водяного пара составляло 2 и 4 мбар, а давление аргона – 600 и 900 мбар. Для каждого спектра регистрировалась базовая линия $I_0(\nu)$ – мощность излучения, прошедшего через пустую ячейку. Пример ее записи показан красным на верхней панели рис. 1 в зависимости от частоты ν вместе с экспериментальным спектром излучения, прошедшего через ячейку с газом $I(\nu)$ (синим). Внизу показан спектр коэффициента пропускания газа, определенный как отношение $I_0(\nu)/I(\nu)$. Коэффициент поглощения α_{total} определялся по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\alpha_{total} = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}. \quad (1)$$

Наблюдаемое в эксперименте поглощение α_{total} может быть представлено как сумма резонансного вклада α_{res} и континуального поглощения α_{cont} :

$$\alpha_{total}(\nu, P_{H_2O}, P_{Ar}) = \alpha_{res}(\nu, P_{H_2O}, P_{Ar}) + \alpha_{cont}(\nu, P_{H_2O}, P_{Ar}), \quad (2)$$

где P_{H_2O}, P_{Ar} – парциальные давления воды и аргона в смеси.

Резонансное поглощение моделировалось как сумма линий H_2O с профилем Ван Флека–Вейсскопфа [5]:

$$\alpha_{res}(\nu) = \frac{a_{ab}}{\pi} R(\nu) \left(\frac{\Delta\nu_c}{(\nu - \nu_0)^2 - \Delta\nu_c^2} + \frac{\Delta\nu_c}{(\nu + \nu_0)^2 - \Delta\nu_c^2} \right), \quad (3)$$

где a_{ab} — интенсивности линий, ν_0 — центральные частоты линий, $\Delta\nu_c$ — столкновительные ширины линий, $R(\nu)$ — радиационный член.

Однако используемый профиль линии выведен в ударном приближении, в котором соударения считаются мгновенными. Он справедлив при отстройках частоты от центра линий $|\nu - \nu_0| \ll 1/(2\pi\tau_c)$, где τ_c — длительность соударения. В настоящее время не существует физической модели формы линии, учитывающей конечную длительность соударения. Для исключения неопределенности, обусловленной неточностью моделирования дальнего крыла резонансной линии, рекомендовано обрезать крыло на отстройках частоты от центра линий 25 см^{-1} [5]. Такой подход используется в большинстве современных моделей и принят исследователями для адекватного сравнения данных. При этом отличие «реального» поглощения в крыле линии от поглощения, вычисленного по модели с обрезанным крылом линии, оказывается включенным в континуум [6].

Для того чтобы корректно смоделировать линию, необходимо знать ее ширину, которая характеризуется парциальным давлением и соответствующим коэффициентом уширения каждой компоненты смеси. В литературе отсутствуют данные о коэффициентах уширения резонансных линий водяного пара давлением аргона, γ_{Ar} , в дальнем ИК-диапазоне. Для оценки величины γ_{Ar} использовались данные о коэффициентах уширения для линий вращательной полосы H_2O давлением воздуха, γ_{air} , из спектроскопической базы HITRAN [11] и оценка эффективности уширения аргоном по сравнению с воздухом, основанная на литературных данных в других частотных диапазонах [7–10]. Для определения континуума использовалось значение $\gamma_{Ar} = 0.3\gamma_{air}$, при котором модельное резонансное поглощение наилучшим образом согласуется с экспериментальными спектрами вблизи центров линий.

Континуум α_{cont} , показанный серой кривой на рис. 2, определялся по формуле (2) как разность измеренного поглощения α_{total} (красная кривая) и рассчитанного резонансного поглощения α_{res} (зеленая область).

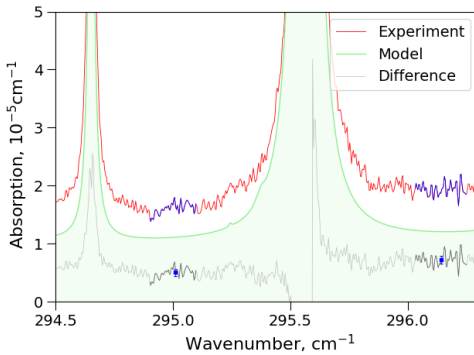


Рис. 2

Для уменьшения влияния неточности модели резонансного поглощения, обусловленной погрешностями использованных параметров линий, конечная величина континуума α_{cont} определялась как среднее значение поглощения в пределах выбранных микрокон прозрачности (участков спектра, расположенных между резонансными линиями воды). На рис. 2 они показаны синим и темно-серым цветами, а синие точки – усредненные значения континуума.

Результаты расчета полного континуума смеси водяного пара с аргонном при $P_{H_2O} = 4$ мбар и $P_{Ar} = 900$ мбар представлены на рис. 3. Полный континуум включает в себя вклад собственного континуума, $\alpha_{H_2O-H_2O}$, и стороннего, α_{H_2O-Ar} : $\alpha_{cont} = \alpha_{H_2O-H_2O} + \alpha_{H_2O-Ar}$. На рис. 3 видно, что вклад $\alpha_{H_2O-H_2O}$ (черная линия – его расчет по модели MT_SKD [6]) в суммарный континуум составляет примерно 20%.

Значения коэффициентов (сечений) стороннего континуума C_{H_2O-Ar} , не зависящих от давления, определялись следующим образом:

$$\alpha_{cont} = C_{H_2O-H_2O} \frac{P_{H_2O}^2}{kT} + C_{H_2O-Ar} \frac{P_{H_2O} P_{Ar}}{kT}, \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана, $T=296$ К – температура, $C_{H_2O-H_2O}$ и C_{H_2O-Ar} – коэффициенты собственного и стороннего континуума соответственно (в единицах $\text{см}^2 \text{молекула}^{-1} \text{атм}^{-1}$). Значения $C_{H_2O-H_2O}$ получены с использованием полуэмпирической модели MT_CKD [6].

Согласие величин континуального поглощения H_2O-Ar , полученных из разных спектров и нормированных на произведение давлений $P_{H_2O} \cdot P_{Ar}$, показано на рис. 4. На панелях (а) и (б) показаны разности спектров, измеренных при двух давлениях аргона (600 и 900 мбар), для двух серий с разным содержанием водяного пара (2 мбар – (а), 4 мбар – (б)). На панели (с) приведена разность между усреднёнными значениями

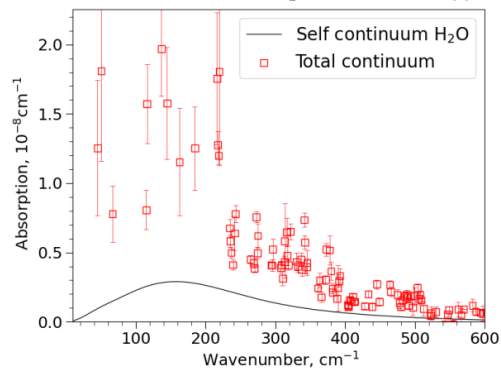


Рис. 3

коэффициентов континуума для этих двух спектров. Во всех случаях разности находятся вблизи серой области, соответствующей $\pm 1\sigma$ (σ – среднеквадратическая погрешность коэффициентов континуума), что подтверждает хорошую воспроизводимость измерений и отсутствие значимых систематических расхождений и позволяет усреднить коэффициенты C_{H_2O-Ar} , полученные по формуле (6) для четырех экспериментальных спектров.

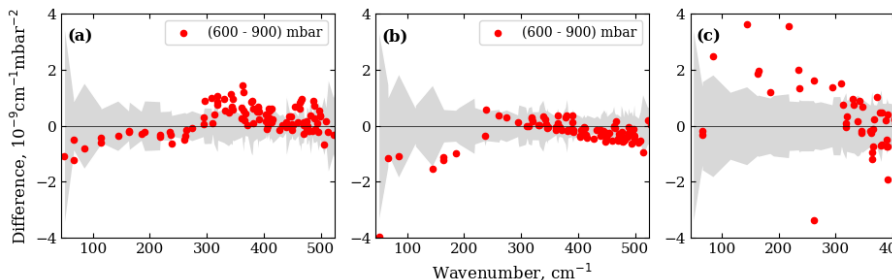


Рис. 4

Итоговые (усредненные по всем экспериментальным записям) значения сечений C_{H_2O-Ar} показаны на рис. 5. Они в 5 раз меньше коэффициентов стороннего континуума воздуха C_{H_2O-air} (черная линия на рисунке 5 соответствует C_{H_2O-air} , уменьшенным в 5 раз) и на два порядка меньше $C_{H_2O-H_2O}$.

Сторонний континуум воздуха, обусловленный столкновениями H_2O с основными атмосферными газами, можно записать как сумму отдельных вкладов сторонних континуумов азота, кислорода и аргона:

$$C_{H_2O-air} = 0.78084C_{H_2O-N_2} + 0.2095C_{H_2O-O_2} + 0.00934C_{H_2O-Ar}, \quad (7)$$

где коэффициенты 0.78084, 0.2095 и 0.00934 — объёмные доли N_2 , O_2 и Ar в сухом воздухе. Относительный вклад аргона в суммарный сторонний континуум воздуха показывает, какую долю составляет парное взаимодействие H_2O-Ar от общего континуума. С учётом (7) эта величина вычисляется по формуле:

$$\delta_{Ar} = \frac{0.00934C_{H_2O-Ar}}{C_{H_2O-air}} \times 100\%. \quad (8)$$

В максимуме вращательной полосы вклад величины δ_{Ar} составляет около 0.2%, а на более высоких частотах ($> 300 \text{ см}^{-1}$) достигает 3%. С ростом чувствительности методов дистанционного зондирования вклад континуума H_2O-Ar может становиться значимым. Полученные в работе данные восполняют пробел в спектроскопической информации о континууме H_2O-Ar в дальней ИК-области и могут быть использованы для уточнения существующих атмосферных моделей.

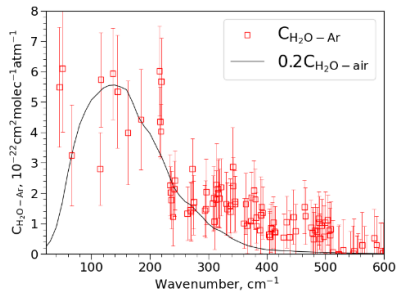


Рис. 5

- [1] Clough S.A. et al. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 1992. Vol. 97, no. D14. P. 15761.
- [2] Harries J.E. // Contemporary Physics. 2000. Vol. 41, no. 5. P. 309.
- [3] Shine K.P., Ptashnik I.V., Rädcl G. // Surveys in Geophysics. 2012. Vol. 33, no. 3-4. P. 535.
- [4] Koroleva A.O. et al. // JQSRT 2021. Vol. 261. P. 107486.
- [5] Van Vleck J.H., Weisskopf V.F. // Reviews of Modern Physics. 1945. Vol. 17, no. 2-3. P. 227.
- [6] Mlawer E. et al. // JQSRT 2023. Vol. 306. P. 108645.
- [7] Chai S. et al. // The Journal of Chemical Physics. 2024. Vol. 161, no. 4. P. 044305.
- [8] Claveau C., Valentin A. // Molecular Physics. 2009. Vol. 107, no. 14. P. 1417.
- [9] Golubiatiukov G.Y. // J. of Molecular Spectroscopy. 2005. Vol. 230, no. 2. P. 196.
- [10] Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. // JQSRT 2001. Vol. 68, no. 3. P. 273.
- [11] Gordon I. et al. // JQSRT 2022. Vol. 277. P. 1079.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ПОСТОЯННОГО И ИНДУЦИРОВАННОГО ДИПОЛЕЙ В ПОГЛОЩЕНИЕ CO–Ag В ДАЛЬНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

А.Ю. Секачева¹⁾, А.А. Финенко²⁾, Д.Н. Чистиков²⁾

¹⁾ ИПФ РАН

²⁾ ИФА им. А.М. Обухова РАН

Точное моделирование молекулярного поглощения в смесях, содержащих полярные молекулы, остаётся ключевой задачей атмосферной спектроскопии. В реальных газах поглощение не сводится к простой суперпозиции изолированных резонансных линий: межмолекулярные взаимодействия одновременно уширяют линии и формируют непрерывный континуум. Для смеси CO–Ag, где одна из компонент обладает постоянным дипольным моментом, суммарный коэффициент поглощения содержит вклады как от постоянного, так и от индуцированного диполей. Однако строгое разделение этих вкладов из первых принципов долгое время оставалось нерешённой задачей. Цель настоящей работы – количественно разделить вклады постоянного и индуцированного диполей в поглощение CO–Ag в дальнем ИК-диапазоне.

Метод классических траекторий (СТ) ранее успешно применялся для расчёта столкновительно-индуцированного поглощения в системах неполярных молекул [1–4]. В данной работе метод обобщён на случай смеси, содержащей полярную молекулу (CO–Ag). Расчёты базируются на *ab initio* поверхностях потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента [5, 6]. Ключевое отличие от чисто классического подхода заключается во введении процедуры реквантизации вращательного движения CO, аналогичной той, что используется в методе реквантованной классической молекулярной динамики (rCMDS) [7, 8]. Реквантизация проецирует классический вращательный момент на ближайшее разрешённое квантовое число J , что позволяет восстановить вращательную структуру спектра, принципиально важную для полярных систем.

Поглощение в рассматриваемой системе формируется как за счёт резонансного вклада постоянного дипольного момента CO (P), так и за счёт вклада индуцированного диполя (I). Пусть в объёме газа содержится N_{CO} частиц CO и N_{Ar} частиц Ag. Тогда коэффициент поглощения может быть представлен в виде суммы трёх физически различных компонент:

$$\alpha(\nu) = \alpha_{PP}(\nu) + [\alpha_{PI}(\nu) + \alpha_{IP}(\nu)] + \alpha_{II}(\nu), \quad (1)$$

каждая из которых обладает характерной зависимостью от концентрации:

$$\alpha_{PP}(\nu) \sim N_{CO}, \quad \alpha_{PI}(\nu) \sim N_{CO}N_{Ar}, \quad \alpha_{II}(\nu) \sim N_{CO}N_{Ar}. \quad (2)$$

Первая компонента $\alpha_{PP}(\nu)$ соответствует автокорреляции постоянного дипольного момента CO; её интегральная интенсивность линейно зависит от концентрации CO, тогда как атомы Ag влияют лишь на уширение линий, но не на суммарную интенсивность поглощения. Компоненты $\alpha_{PI}(\nu)$ и $\alpha_{IP}(\nu)$ равны и описывают кросс-корреляцию постоянного и индуцированного диполей, а компонента $\alpha_{II}(\nu)$ — автокорреляцию индуцированного диполя; обе последних квадратично зависят от плотности (2). Такое

разложение позволяет рассчитать каждый вклад независимо и определить, какой из них доминирует в различных диапазонах давлений.

Вклад кросс-корреляции постоянного и индуцированного диполей ($IP + PI$) рассчитан как в чисто классическом приближении, так и с применением реквантизации вращательного движения СО. Классический расчёт даёт гладкую огибающую с максимумом в области R-ветви СО (55–60 см^{-1}) — красная сплошная кривая на рис. 1. Реквантизация накладывает на эту огибающую дискретную вращательную структуру (синяя сплошная кривая, см. рис. 1), восстанавливая линии, отвечающие квантованным вращательным переходам СО. Индуцированный дипольный момент системы «атом–линейная молекула» может быть разложен по сферическим гармоникам [6]:

$$\mu_v^{ind}(\hat{r}, \hat{R}) = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sum_{L\lambda} A_{L\lambda}(R) Y_{L\lambda}^{\lambda v}(\hat{r}, \hat{R}), \quad (3)$$

где $A_{L\lambda}$ — радиальные коэффициенты разложения, угловая часть $Y_{L\lambda}^{\lambda v}(\hat{r}, \hat{R})$ описывает ориентацию молекулы СО ($\hat{r}$) и межмолекулярной оси ($\hat{R}$). Параметр λ соответствует проекции индуцированного дипольного момента на ось СО, а L определяет общую угловую зависимость вклада. В классическом расчёте (без реквантизации) компонента с чётными λ даёт отрицательный вклад в спектр (см. рис. 1, желтая кривая). Напротив, расчёт только с нечётными λ (см. рис. 1, фиолетовая пунктирная кривая) даёт более интенсивный спектр, превышающий по величине полный расчёт (с использованием всех λ). Таким образом, формирование интерференционного вклада определяется преимущественно нечётными слагаемыми в разложении индуцированного дипольного момента.

Расчёт автокорреляции постоянного диполя СО (компонента α_{PP}) основан на моделировании чередования двух режимов: столкновения, описываемого гамильтоновой динамикой, и свободного вращения СО между столкновениями. Длительность свободного пробега t является случайной величиной, подчиняющейся распределению Пуассона:

$$t = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4)$$

где единственный подгоночный параметр τ — среднее время между столкновениями, определяющее эффективное давление в системе. Для каждой вращательной линии значение τ подбиралось так, чтобы воспроизводилась зависимость ширины вращательных переходов от вращательного квантового числа j [9]. Интегральная интенсивность нормируется для каждой линии отдельно, для того чтобы воспроизводилось распределение интенсивностей аналогичное HITRAN [10]. Полученный таким образом расчётный спектр α_{PP} аппроксимируется суммой профилей Ван Флека–Вайскопфа с учётом столкновительной связи линий в первом порядке разложения по давлению [11]:

$$f_i^{VWLM}(\nu) = \frac{I_j}{\pi} \left(\frac{\nu}{\nu_0^j} \right)^2 \left(\frac{(\Gamma_j + Y_j \cdot (\nu - \nu_0))}{\Gamma_j^2 + (\nu - \nu_0^j)^2} + \frac{(\Gamma_j - Y_j \cdot (\nu + \nu_0))}{\Gamma_j^2 + (\nu + \nu_0^j)^2} \right), \quad (5)$$

где I_j – интегральная интенсивность, ν_0^j – центральные частоты, Γ_j – полуширины, Y_j – параметр первого порядка интерференции линий. Затем континуум определяется как разность между полным расчётным спектром и модельной суммой в микроокнах прозрачности, расположенных между вращательными линиями СО. Такой подход обеспечивает прямое сопоставление с экспериментальным континуумом, поскольку та же операция выполняется и при обработке измеренных спектров [9, 12]. Выделенный таким способом расчётный континуум (рис. 2, синие точки) качественно и количественно согласуется с экспериментальным (рис. 2, серые точки и красная кривая). Сравнение с другими вкладами показывает, что при атмосферных давлениях континуум под вращательной полосой СО формируется именно динамикой постоянного диполя: индуцированный вклад $\alpha_{II}(\nu)$ имеет максимум при других частотах (рис. 2, розовая кривая), а кросс-корреляционный вклад $\alpha_{PI}(\nu) + \alpha_{IP}(\nu)$ по интегральной интенсивности примерно на порядок слабее.

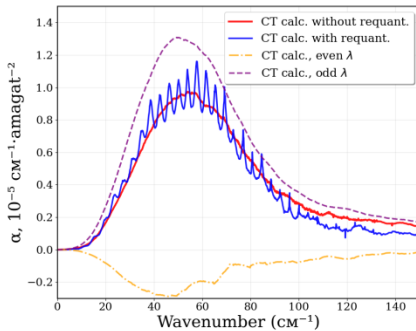


Рис. 1

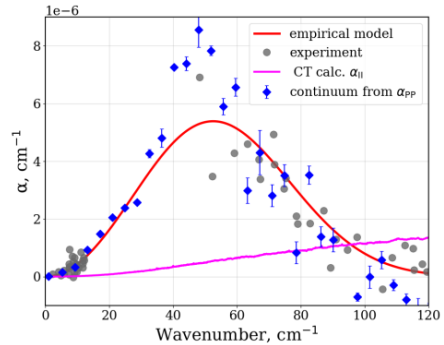


Рис. 2

При давлениях в десятки атмосфер соотношение вкладов различных компонент в суммарное поглощение существенно меняется. На рис. 3 (верхняя панель) показаны экспериментальные данные [13] при давлении 20 атм в сравнении с результатом траекторного расчёта $\alpha_{PP} + [\alpha_{PI}(\nu) + \alpha_{IP}(\nu)]$ (красная линия), однако этот вклад систематически занижает поглощение на правом крыле полосы. Добавление индуцированной составляющей α_{II} (нижняя панель, пунктирная линия) приводит к хорошему согласию с экспериментом во всей исследованной спектральной области. При дальнейшем повышении давления до 200 атм (см. рис. 4) приближение парных взаимодействий теряет количественную строгость, поэтому возможно лишь качественное сопоставление. Тем

не менее, сумма трёх рассчитанных компонент (1) качественно воспроизводит форму экспериментального спектра [13], включая положение S-пика в области 110 см^{-1} , который формируется преимущественно автокорреляцией индуцированного диполя (α_{II}). Таким образом, впервые на основе траекторного подхода с реквантизацией вращательного движения выполнено количественное разделение вкладов постоянного и индуцированного диполей в поглощение CO–Ag в дальнем ИК диапазоне. Показано, что при давлениях порядка атмосферного и ниже континуум под вращательной полосой CO формируется преимущественно динамикой постоянного диполя, тогда как вклад индуцированного диполя становится существенным при давлениях в десятки атмосфер и выше.

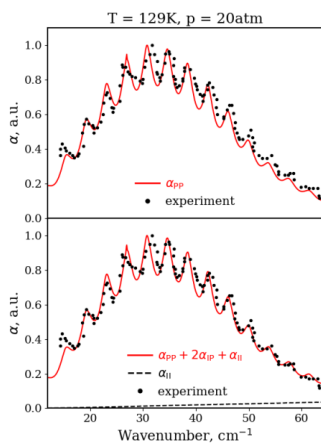


Рис. 3

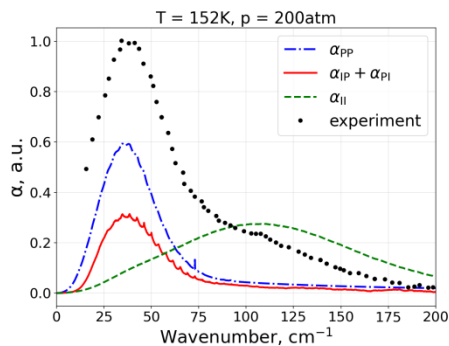


Рис. 4

Работа выполнена при поддержке РФФ (№ 25-77-10113).

- [1] Chistikov D.N. et al. // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 151. P. 194106.
- [2] Galanina T.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26. P. 15032.
- [3] Serov E.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans. 2024. Vol. 328. P. 109172.
- [4] Koroleva A.O. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans. 2026. Vol. 353. P. 109841.
- [5] Pederson T.B. et al. // Journal of chemical physics. 2002. Vol. 117, no. 14. P. 6562.
- [6] Cacheiro J. et al. // Molecular Physics. 2008. Vol. 106, no. 07. P. 881.
- [7] Hartman J. et al. // Physical Review A. 2013. Vol. 87. P. 013403.
- [8] Tran H. et al. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. P. 194305.
- [9] Koroleva A.O. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2025. Vol. 27. P. 13618.
- [10] <https://hitran.org/>
- [11] Rosenkranz P.W. // IEEE Trans. Antennas Propag. 1975. Vol. 23. P. 498.
- [12] Serov E.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans. 2026. Vol. 361. P. 110006.
- [13] Buontempo U. et al. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 27. P. 13618.

Секция «Общая физика»

Заседание секции проводилось 12 мая 2026 г.
Председатель – М.И. Бакунов, секретарь – Е.З. Грибова.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.