

УДК 535.14; 535.342: 539.196

Коэффициент поглощения и межмолекулярные колебания в системе CO–Ar

О.Б. Родимова*

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

Поступила в редакцию 10.02.2020 г.

Поглощение в крыле 1–0 полосы CO при уширении аргоном рассмотрено в рамках асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ). Выражение для контура получено в полуклассическом представлении, когда движение центров масс рассматривается классическим, а остальные переменные остаются квантовыми. Параметры контура линий находятся подгонкой к экспериментальным данным по поглощению в крыле 1–0 полосы CO. Параметры классического потенциала находятся из температурной зависимости второго вириального коэффициента. Согласно АТКЛ параметры квантового потенциала связаны с разностью потенциальных энергий межмолекулярного взаимодействия. Проведено их сравнение с подобными разностями, полученными из кванто-химических расчетов межмолекулярного потенциала, и обнаружено качественное согласие с ними. Таким образом, установлена качественная связь между подгоночными параметрами контура в АТКЛ и определенными физическими величинами.

Ключевые слова: крыло фундаментальной полосы CO, уширение аргоном, крылья спектральных линий, второй вириальный коэффициент, поверхность потенциальной энергии; fundamental CO band wing, He broadening, spectral line wings, second virial coefficient, potential energy surface.

Введение

В асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) [1, 2] задача о поглощении излучения молекулой в присутствии других молекул, взаимодействующих с поглащающей, решается в полуклассическом представлении [3], когда движение центров масс сталкивающихся молекул рассматривается классическим при сохранении квантового описания внутримолекулярной структуры. Причем две эти задачи математически связаны между собой. В результате в определении контура линии вдали от центров линий присутствуют две группы параметров, одна из которых относится к классическому потенциалу, управляющему движением центров масс, а другая — к квантовому потенциалу взаимодействия поглащающей молекулы и партнера по столкновению. Классический потенциал связан со вторым вириальным коэффициентом. Изменение же контура с частотой зависит от разности энергий взаимодействия молекул в разных межмолекулярных колебательных состояниях. Если параметры классического потенциала могут быть определены из температурной зависимости второго вириального коэффициента сравнительно просто, то энергии взаимодействия молекул в разных межмолекулярных колебательных состояниях до недавнего времени в литературе отсутствовали. Такие данные появились в последнее время для достаточно простых систем, например двухатомных молекул, взаимодействующих с благородными газами.

Квантово-механические расчеты системы CO–Ar

Спектры Ван-дер-Ваальсовских комплексов молекулы CO с гелием и аргоном достаточно хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически. Энергия связи CO–He ($20\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$ по разным расчетам) позволяет существовать немногим связанным состояниям. Для комплекса CO–Ar с энергией связи $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ и малой вращательной постоянной b_{CO} предсказано несколько сотен связанных состояний. Кроме того, в образовании комплекса наибольшую роль среди сил притяжения играют дисперсионные силы, и поэтому этот комплекс предпочтителен для их анализа. Существуют десятки экспериментальных и теоретических работ, посвященных CO–Ar, что делает его одним из наиболее изученных молекулярных комплексов.

Первым спектроскопическим свидетельством существования CO–Ar был его ИК-спектр вблизи фундаментальной полосы CO [4] в области $2140\text{--}2142 \text{ cm}^{-1}$. В дальнейшем были исследованы микроволновой спектр [5] ($0,27\text{--}0,56 \text{ cm}^{-1}$), а также миллиметровый [6–8] ($2,33\text{--}3,45 \text{ cm}^{-1}$) и субмиллиметровый [9] ($6,50\text{--}7,93 \text{ cm}^{-1}$) диапазоны. В [10] наблюдали ИК-спектр возбужденного состояния Ar–CO при первом возбужденном колебательном состоянии CO ($2153\text{--}2156 \text{ cm}^{-1}$). Данные о спектрах позволили установить, что комплекс CO–Ar имеет Т-форму. Межмолекулярные колебания комплекса как целого мало влияют на внутримолекулярные колебания CO.

* Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

Этим обусловлен выбор координат для описания комплекса: расстояние R и углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы CO относительно системы координат, фиксированной в пространстве либо на димере. Последний вариант (внутренняя система координат) наиболее удобен для описания потенциальной энергии при фиксированном расстоянии r_{CO} , для чего достаточно двух координат R и θ .

Первые потенциальные поверхности CO–Ar были построены с использованием модельных потенциалов. Так, потенциал [11], предназначенный для изучения CO в матрице аргона, представлял собой сумму атом-атомных потенциалов Букингема (6-эксп). Этот потенциал был использован в первой теоретической работе [12], рассматривавшей ядерные движения и содержащей расчет связанных состояний. Первые три потенциальные поверхности *ab initio* [13–15] были представлены независимо. Они были двумерны и учитывали только межмолекулярные степени свободы R и θ . В [16] была получена первая теоретическая трехмерная поверхность, включающая зависимость от колебаний CO. Более точный *ab initio* расчет был выполнен в [17]. Наконец, в [18] трехмерная потенциальная поверхность CO–Ar была определена подгонкой ко всем известным спектроскопическим данным.

Коэффициент поглощения CO–Ar в области 2270–2430 см⁻¹

Форма спектральных линий CO в области фундаментальной полосы при уширении различными газами при нормальной и пониженных температурах была подробно изучена в [19–22]. Данные о смеси CO–Ar имеются в [22].

Асимптотическая теория крыльев линий была применена к расчету коэффициента поглощения CO при самоуширении и при уширении азотом при $T = 292$ и 78 К в [23, 24]. Расчет поглощения в крыле 1–0 полосы CO при уширении гелием при различных температурах с использованием современной версии HITRAN описан в [25]. Данные [21, 22] о поглощении CO в смеси с He на расстояниях до 300 см⁻¹ от центра полосы предоставили возможность описать особенности поведения контура на далеких расстояниях от центров линий.

В настоящей работе представлены расчеты коэффициента поглощения CO, уширенного аргоном, за пределами основной полосы при нормальной температуре, которые стали возможны благодаря наличию экспериментальных данных [22].

Выражение для контура, используемое в АТКЛ, содержит параметры классического $V(r, T)$ и квантового потенциалов взаимодействия и имеет вид

$$\kappa_{a_n}^W(\omega) = D_{a_j} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} \frac{1}{r_{a_n}} \int_0^{r_{a_n}} \frac{e^{-V(r, T)/kT}}{\sqrt{r_{a_n}^2 - r^2}} r dr = \\ = D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} F(r_{a_n}), \quad (1)$$

где

$$r_{a_n} = C_{a_n} / |\omega - \omega_j|^{1/a_n}. \quad (2)$$

Как и в случае уширения гелием [25], параметры классического потенциала $V(r, T)$, описывающего движение центров масс, находились из температурной зависимости второго вирיאльного коэффициента (рис. 1), $\epsilon = 100$ см⁻¹, $\sigma = 3,92$ Å. Параметры a_n , C_{a_n} , D_{a_n} аппроксимируют разности квантовых потенциалов взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях, одночленами (2) с обратной зависимостью от расстояния и находятся при подгонке вычисленных значений коэффициента поглощения к экспериментальным.

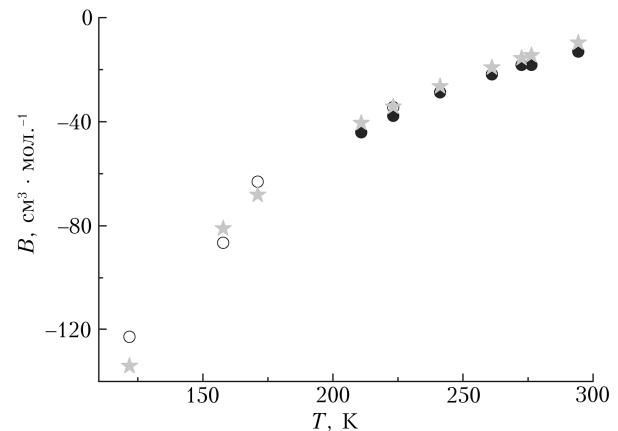


Рис. 1. Второй виряльный коэффициент CO–Ar как функция температуры: белые и черные точки – эксперименты [26, 27], цитированные в [8]; звезды – значения, полученные нами при подгонке параметров потенциала Ленарда-Джонса

В настоящей работе параметры a_n , C_{a_n} , D_{a_n} контура линий полосы 1–0 CO при уширении аргоном, относящиеся к квантовому потенциалу, на далеких расстояниях от центра линии были найдены путем подгонки к экспериментальным данным [22] на расстояниях до 300 см⁻¹ от центра полосы. Контур, используемый в расчете, приведен на рис. 2. При его получении использовались два

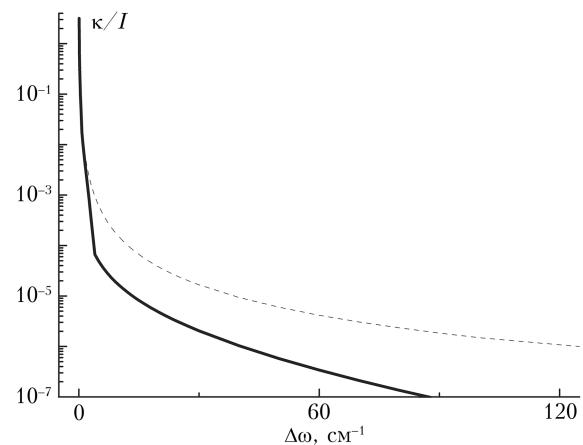


Рис. 2. Контур отдельной линии 1–0 полосы CO–Ar при $T = 292$ К: пунктирная кривая – лоренцевский контур; черная кривая – контур, используемый в настоящем расчете

одночлена вида (2) с параметрами a_1 , C_{a_1} , D_{a_1} и a_2 , C_{a_2} , D_{a_2} , переходящие один в другой по мере увеличения расстояния, так как для аппроксимации разности энергий (рис. 3) на достаточно большом интервале расстояний недостаточно одного одночлена. Они имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} a_1 &= 6,0; C_{a_1} = 4,5; D_{a_1} = 0,3; a_2 = 16,0; \\ C_{a_2} &= 4,75; D_{a_2} = 0,011; \omega_B = 400 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где ω_B – расстояние от центра линии, при превышении которого не учитывается вклад линии в поглощение.

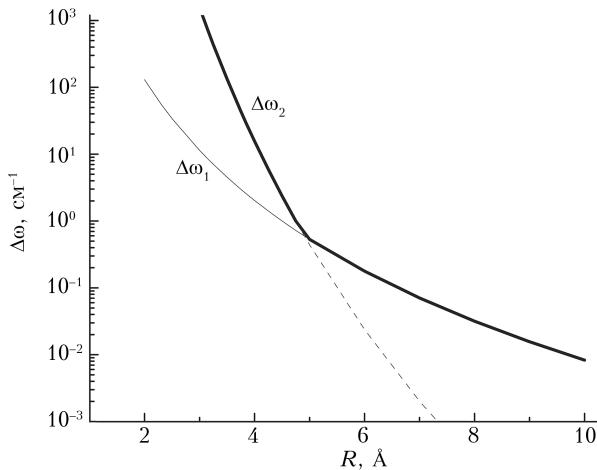


Рис. 3. Поведение разности энергий взаимодействия $[E \times (CO(v = 0)–Ar) – E(CO(v = 1)–Ar)]$ для линий 1–0 полосы CO–Ar при $T = 292$ К: тонкая кривая (a_1 , C_1) отвечает расстояниям между центрами масс, большим 5 Å; пунктирная кривая (a_2 , C_2) – меньшим 5 Å; полуциркльная черная кривая (следующая до 5 Å по пунктирной кривой и после 5 Å по тонкой кривой) – используемая в настоящем расчете

Результаты расчета показаны на рис. 4. Подгонка параметров квантового потенциала в (1), (2) осуществлялась к экспериментальным данным (по континуальному поглощению) в крыле полосы [22]

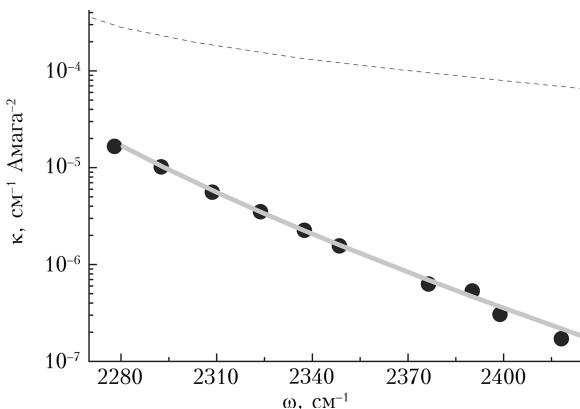


Рис. 4. Коэффициент континуального поглощения в пределах и в крыле 1–0 полосы CO–Ar при $T = 292$ К: черные кружки – эксперимент [22]; пунктирная кривая – расчет с лоренцевским контуром; серая кривая – настоящий расчет по АТКЛ; $\omega_0 = 2143,27$ см⁻¹ – центр полосы

(черные кружки). Коэффициент поглощения, рассчитанный с использованием лоренцевского контура в дальнем крыле полосы, на два порядка и более отличается от измеренного.

Зависимость разностей энергий взаимодействия CO–Ar от колебательного состояния CO и форма контура спектральных линий вдали от их центров

Итак, параметры контура, относящиеся к квантовому потенциальному, находились в результате подгонки вычисленных значений коэффициента поглощения к найденным экспериментально. Согласно АТКЛ эти параметры должны определяться поведением разности энергий межмолекулярного взаимодействия CO–Ar при нахождении молекулы CO в том или ином колебательном состоянии $|i\rangle$, $|j\rangle$ (рис. 3). Как уже упоминалось выше, имеются работы [16–18], в которых получены трехмерные поверхности потенциальной энергии CO–Ar, т.е. поверхности, принимающие во внимание колебания молекулы CO, – $V(R, \theta, r)$. Их координаты: R – расстояние между атомом Ar и центром масс CO; θ – угол между R и осью CO; r – расстояние между атомами в молекуле CO, изменение которого характеризует колебательное движение CO. Расчет потенциальных энергий производится для наборов значений координат R, θ, r , и именно значения этих координат и соответствующих энергий, как правило, приводятся в литературе. Чтобы получить двумерную потенциальную поверхность $V^{CO}(R, \theta)$, отвечающую определенному колебательному состоянию v^{CO} молекулы CO, необходимо усреднение по выбранному колебательному состоянию v^{CO} изолированной молекулы:

$$V_{ij}(R, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(r) V(R, \theta, r) \phi_j(r) dr, \quad (3)$$

где $\phi_i(r)$ – колебательные функции молекулы CO; i, j – номера колебательных состояний CO. Случай $i = j$ отвечает некоторой адиабатической картине, в которой атом-молекулярное взаимодействие Ar–CO $V(R, \theta, r)$ усредняется по выбранному колебательному состоянию $\phi_i(r)$ изолированной молекулы CO. Нужные нам разности энергий V_{00} и V_{11} приведены в [16] на рис. 2, который мы использовали, чтобы получить эти разности в зависимости от R для нескольких углов θ (рис. 5). Понятно, что точность полученных нами значений невелика, так что мы имеем только качественную картину. Разности энергий для нескольких углов θ показаны на рис. 6 пунктирными кривыми в сравнении с расчетными данными из АТКЛ. Видно, что зависимость разностей энергий от угла θ не слишком сильная для рассматриваемого интервала расстояний. Видно также, что кривая $\Delta\omega$ из АТКЛ имеет примерно тот же

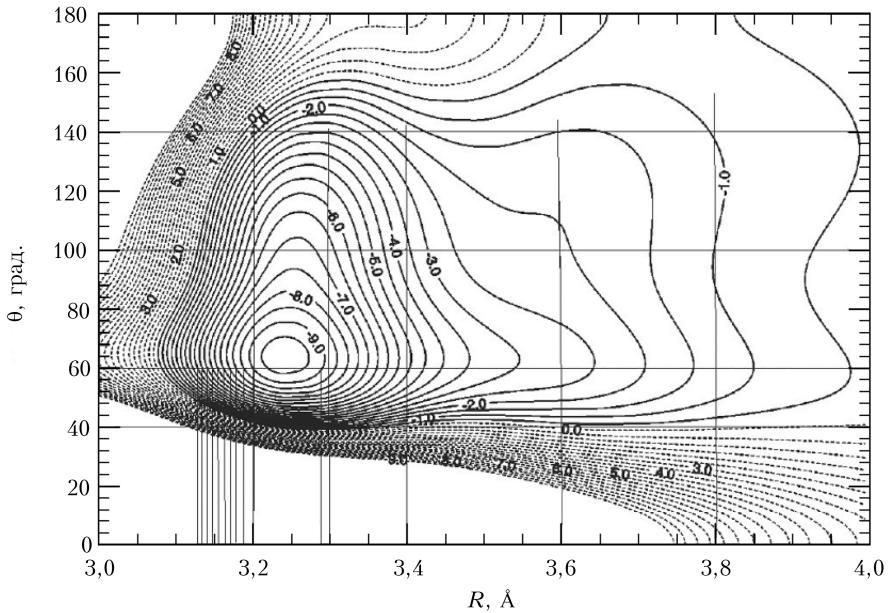


Рис. 5. Разности энергий между поверхностями потенциальной энергии V_{00} и V_{11} (рис. 2 в [16]); энергии в см^{-1}

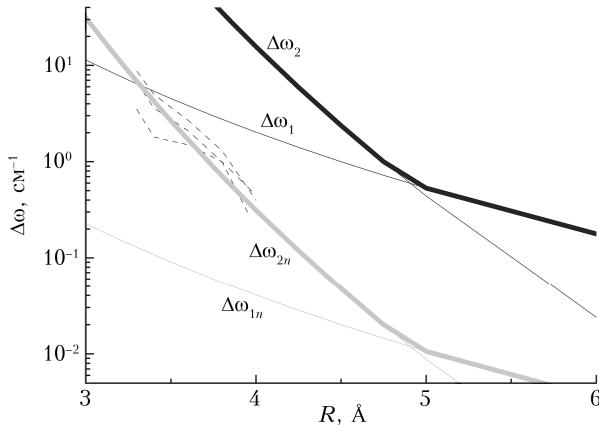


Рис. 6. Разности энергий взаимодействия [$E(\text{CO}(v=0)-\text{Ar}) - E(\text{CO}(v=1)-\text{Ar})$]: пунктирные кривые – разности энергий между поверхностями потенциальной энергии V_{00} и V_{11} (рис. 5) для углов $\theta = 60, 100, 140^\circ$; кривые $\Delta\omega_1$ (a_1, C_1) и $\Delta\omega_2$ (a_2, C_2) из АТКЛ (см. рис. 3) отвечают расстояниям между центрами масс, большим и меньшим 5E соответственно; кривые $\Delta\omega_{1n}, \Delta\omega_{2n}$ получены умножением кривых $\Delta\omega_1, \Delta\omega_2$ на постоянный множитель 0,02

угол наклона, что и кривые, полученные из рис. 5. Оказалось, что умножение $\Delta\omega_1, \Delta\omega_2$ на один и тот же множитель 0,02 сдвигает эти кривые до совпадения с кривыми с рис. 5. Такая операция в данном случае не противоречит определению коэффициента поглощения (1), общий множитель в выражении для которого является сложной комбинацией матричных элементов дипольного момента поглащающей свет молекулы, операторов Меллера и постоянных C_i , характеризующих разности энергий межмолекулярного взаимодействия [28]. Следует также иметь в виду ограниченную точность данных рис. 5 и их аппроксимации. Учитывая высказанное, можно говорить о качественном согласии разностей энергий взаимодействия CO–Ar в разных колебательных

состояниях CO, полученных при рассмотрении разных физических явлений.

Заключение

Представлен расчет поглощения в крыле 1–0 полосы CO при уширении аргоном в рамках асимптотической теории крыльев линий. Выражение для контура линии в АТКЛ получено в полуklassическом представлении [3], в котором движение центров масс рассматривается классическим, в то время как внутримолекулярные степени свободы остаются квантовыми. Параметры контура относятся, соответственно, к классическому и квантовому потенциалам взаимодействия CO–Ar.

Параметры классического потенциала, взятого в виде потенциала Леннарда–Джонса, найдены из температурной зависимости второго вириального коэффициента. Параметры, относящиеся к квантовому потенциалу, представляют собой параметры функции, аппроксимирующей разность энергий взаимодействия атом–молекула в разных колебательных состояниях молекулы на расстояниях, отвечающих отталкиванию. Эти параметры найдены путем подгонки рассчитанных коэффициентов поглощения к экспериментальным данным по поглощению в крыле 1–0 полосы CO при уширении аргоном. Для пары CO–Ar данные по трехмерным потенциальным поверхностям, полученным комбинированием метода функционала плотности с дисперсионным вкладом по теории возмущений, имеются в литературе. Сравнение разности энергий взаимодействия молекула–атом в основном и первом возбужденных колебательных состояниях молекулы CO с функциями, аппроксимирующими такую разность и полученными при подгонке к экспериментальным данным по поглощению в крыле 1–0 полосы CO в рамках АТКЛ, показало их качественное

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

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контуры спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
2. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 195 с.
3. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
4. De Pianete A., Campbell E.J., Buelow S.J. Pulsed molecular-beam, diode-laser spectrometry using rapid scanning techniques // Rev. Sci. Instrum. 1989. V. 60, N 5. P. 858–862.
5. Ogata T., Jäger W., Ozier I., Gerry M.C.L. The microwave rotational spectrum of the Ar–CO dimer // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, iss. 12. P. 9399–9404.
6. Hepp M., Jäger W., Pak I., Winnewisser G. Absorption measurements of Ar–CO *b*-type rotational transitions with a supersonic jet millimeter-wave spectrometer // J. Mol. Spectr. 1996. V. 176. P. 58–63.
7. Hepp M., Gendriesch R., Pak I., Kuritsyn Y.A., Lewen F., Winnewisser G., Brookes M., McKellar A.R.W., Watson J.K.G., Amano T. Millimetre-wave spectrum of the Ar–CO complex: the $K = 2 \leftarrow 1$ and $3 \leftarrow 2$ subbands // Mol. Phys. 1997. V. 92, N 2. P. 229–236.
8. Gianturco F.A., Paesani F., Laranjeira M.F., Vassilenko V., Cunha M.A. Intermolecular forces from density functional theory. III. A multiproperty analysis for the Ar(¹S)–CO(¹²) interaction // J. Chem. Phys. 1999. V. 110, iss. 16. P. 7832–7845.
9. Melnik D.G., Gopalakrishnan S., Miller T.A., Lucia F.C.D., Belov S. Submillimeter wave vibration-rotation spectroscopy of Ar–CO and Ar–ND₃ // J. Chem. Phys. 2001. V. 114, iss. 14. P. 6100–6106.
10. Havenith M., Hilpert G., Petri M., Urban W. Measurement of the first excited bending state of Ar–CO using a new concentration modulation technique in the jet // Mol. Phys. 1994. V. 81, N 4. P. 1003–1010.
11. Mirsky K. Carbon monoxide molecules in an argon matrix: Empirical evaluation of the Ar...Ar, C...Ar and O...Ar potential parameters // Chem. Phys. 1980. V. 46. P. 445–455.
12. Tennyson J., Miller S., Sutcliffe B.T. Beyond ro-vibrational separation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1988. V. 84, N 9. P. 1295–1303.
13. Kukawska-Tarnawska B., Chalasinski G., Olszewski K. Structure and energetics of van der Waals complexes of carbon monoxide with rare gases. He–CO and Ar–CO // J. Chem. Phys. 1994. V. 101, iss. 6. P. 4964–4974.
14. Jansen G. Coupled-pair functional calculations on the Ar–CO and Ar₂ van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 223. P. 377–382.
15. Shin S., Shin S.K., Tao F.-M. Ab initio potential energy surface and rovibrational energies of Ar–CO // J. Chem. Phys. 1996. V. 104, iss. 1. P. 183–190.
16. Gianturco F.A., Paesani F. The rovibrational structure of the Ar–CO complex from a model interaction potential // J. Chem. Phys. 2001. V. 115, iss. 1. P. 249–256.
17. Pedersen T.B., Cacheiro J.L., Fernandez B., Koch H. Rovibrational structure of the Ar–CO complex based on a novel three-dimensional *ab initio* potential // J. Chem. Phys. 2002. V. 117, iss. 14. P. 6562–6572.
18. Sumiyoshi Y., Endo Y. Three-dimensional potential energy surface of Ar–CO // J. Chem. Phys. 2015. V. 142, iss. 2. P. 024314–1–11.
19. Докучаев А.Б., Тонков М.В. О нелорентцовском характере поглощения внутри колебательно-вращательной полосы 1–0 окиси углерода // Опт. и спектроскоп. 1984. Т. 56, вып. 2. С. 247–254.
20. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. Influence of line interference on the vibration-rotation band shapes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 1984. V. 31, N 5. P. 521–543.
21. Баранов Ю.И., Тонков М.В. Форма крыльев ИК-полос окиси и двуокиси углерода // Опт. и спектроскоп. 1984. Т. 57, вып. 2. С. 242–247.
22. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. Динамика момента сил при бинарных столкновениях и форма крыльев ИК-полос CO и CO₂ // Химическая физика. 1991. Т. 10, № 7. С. 922–929.
23. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения в микроокнах и крыльях основной полосы CO // Изв. вузов. Физ. 1985. № 211–85. 38 с.
24. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контуры спектральных линий в фундаментальной полосе CO // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1, № 4. С. 36–44.
25. Родимова О.Б. Коэффициент поглощения в крыле 1–0 полосы CO при уширении гелием // Оптика атмосф. и океана. 2020. Т. 33, № 9. С. 663–667.
26. Brewer J. AFOSR Report 67-2795 (Dec 1967). Available from the Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Doc. AD 663448.
27. Dymond J.H., Smith E.B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Oxford: Clarendon, 1980. 518 p.
28. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Асимптотический и квазистатический подходы в теории контура спектральной линии // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 31–45.

O.B. Rodimova. Absorption coefficient and intermolecular vibrations in the CO–Ar system.

Absorption in the 1–0 band of CO broadened by Ar is examined using the asymptotic line wing theory. An expression for the line shape is derived within the asymptotic line-wing theory (ALWT) when the center of mass motion is considered as classical whereas the other variables remain quantum. The line shape parameters are fitted to reach agreement between calculated and experimental data on the absorption in the CO band wing. The classical potential parameters are found from the temperature dependence of the second virial coefficient. A qualitative agreement is found between the quantum potential parameters and intermolecular potential surfaces from quantum-chemical calculations.