

Коэффициент поглощения димерами углекислого газа в пределах полос 4,3 и 15 мкм CO₂

О.Б. Родимова✉*

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

Поступила в редакцию 04.08.2023;
после доработки 12.10.2023;
принята к печати 16.10.2023

Возможное поглощение димерами углекислого газа в равновесном газе оценивается как разность между экспериментальным поглощением CO₂ и рассчитанным на основе асимптотической теории крыльев линий. Успешность такой процедуры зависит от количества и качества исходных экспериментальных данных. Данные о поглощении в полосах 4,3 и 15 мкм CO₂ не отвечают полностью этим требованиям, однако качественное согласие полученного димерного поглощения с измеренными и расчетными положениями полос димера (CO₂)₂ позволяет говорить об этой процедуре как о дополнительном способе оценки поглощения стабильными димерами важных для ИК-атмосферного поглощения молекул H₂O и CO₂.

Ключевые слова: ИК-спектр, углекислый газ, димеры (CO₂)₂, крылья линий; IR spectrum, carbon dioxide, dimers (CO₂)₂, spectral line wings.

Введение

Вывод выражения для коэффициента поглощения в асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) [1, 2] предполагает рассмотрение взаимодействующих молекул на произвольных расстояниях между ними. Таким образом, расчет коэффициента поглощения по АТКЛ включает поглощение как квазисвязанными димерами, так и свободными сталкивающимися молекулами. Вне расчета остаются поглощение стабильными димерами, которые должны рассматриваться отдельно. Отсюда следует, что разность между экспериментальным коэффициентом поглощения и рассчитанным по АТКЛ должна включать в себя поглощение молекулами и комплексами, не совпадающими с исходными поглощающими молекулами. В случае мономолекулярного газа в остаточном поглощении лидирующее положение, как правило, занимают димеры исходных молекул.

Как один из примеров применения изложенной концепции в работе [3] рассматривается соотношение между поглощением мономерами и димерами водяного пара в пределах вращательной полосы H₂O. В этой работе контур линий, полученный из АТКЛ на основе спектрального и температурного поведения коэффициента поглощения водяного пара в интервале 8–12 мкм, был использован для расчета коэффициента континуального поглощения в об-

ласти 14–200 см⁻¹. Разность между результатами этого расчета и континуальным поглощением, измеренным с помощью специального резонаторного спектрометра [4], обнаружила спектральные черты, присущие стабильным димерам водяного пара. Они были соотнесены с колебательным спектром димеров, следующим из квантово-механических расчетов, причем величина их суммарного поглощения вполне согласуется с величиной полученной разности.

Последующие расчеты показали, что успешный результат предложенной концепции должен быть обусловлен наличием следующих составляющих:

- 1) контура линии с детальной частотной зависимостью;
- 2) подробных данных о колебательных спектрах димеров;
- 3) подробных экспериментальных данных по континуальному поглощению.

Такое удачное сочетание условий встречается далеко не всегда.

Димерное поглощение в ИК-спектре водяного пара рассматривалось с позиций АТКЛ в [5, 6]. В [5] анализировались дополнительные экспериментальные данные, помимо [4], и результаты АТКЛ оказались в согласии с результатами, полученными другими способами, хотя условие (3) выполнялось не всегда. В [6] поглощение димерами рассматривалось в ИК-полосах водяного пара при разных температурах с использованием экспериментальных данных [7].

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

Цель статьи — анализ возможности применения описанного способа оценки поглощения связанными димерами воды для ИК-спектров CO_2 .

1. Полоса 4,3 мкм CO_2

В исследованиях спектров CO_2 с целью определения на основе АТКЛ присутствия димеров углекислого газа можно столкнуться с трудностями при выполнении условий 1–3. Так, для чистого CO_2 и широко известной полосы 4,3 мкм практически нет опубликованных достаточно подробных экспериментальных коэффициентов поглощения. Подходящие данные имеются в работе [8, рис. 10], где приведен коэффициент поглощения CO_2 в полосе 4,3 мкм. На рис. 1 представлен расчет коэффициента поглощения на основе АТКЛ с контуром, параметры которого подбирались для описания поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 и приведены в [9, табл. 1] вместе с параметрами контура для других полос CO_2 . Вертикальные прямые обозначают центры полос димеров: черные [10, табл. 1] и светло-серые [11, табл. 1] получены при измерениях CO_2 в матрице аргона, темно-серые [11, табл. 1] рассчитаны в программе MP2/aug-cc-pVDZ.

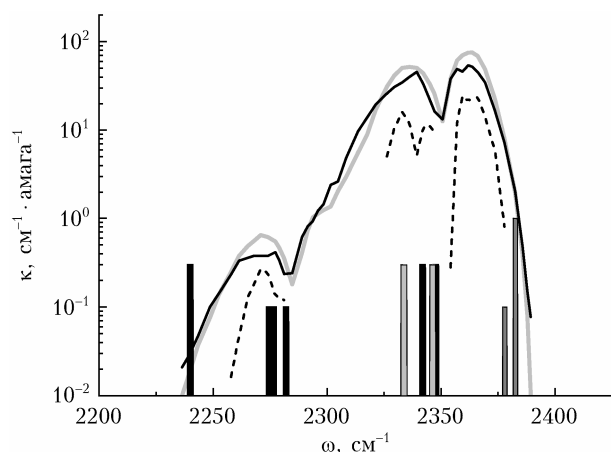


Рис. 1. Коэффициент поглощения CO_2 в пределах полосы 4,3 мкм: серая кривая — эксперимент [8] ($T = 250$ K, разрешение $3,8 \text{ см}^{-1}$), черная кривая — расчет коэффициента поглощения по АТКЛ в настоящей работе, пунктирная кривая — разность между экспериментом и расчетом, которая может характеризовать поглощение димерами, вертикальные прямые — центры полос димеров [10, 11] (см. пояснение в тексте)

Несмотря на указанные недостатки, можно говорить о качественном согласии положения расчетных и экспериментальных полос поглощения димера CO_2 .

2. Полоса 15 мкм CO_2

В области 15 мкм поглощение CO_2 определяется совокупностью линий, относящихся, по крайней мере, к 18 колебательным переходам (см., напри-

мер, [12, 13]). Интервал $780\text{--}890 \text{ см}^{-1}$, в котором поглощение можно считать обусловленным в основном крыльями линий, был определен Берчем [14]. Коэффициент поглощения в этом интервале был рассмотрен на основе АТКЛ в [13] с подгонкой параметров контура, позволяющей воспроизвести спектральную и температурную зависимости поглощения. Однако к настоящему времени базы данных характеристик спектральных линий, используемые в расчете, претерпели существенные изменения. Поэтому потребовалась дополнительная подгонка параметров контура. Коэффициент поглощения считался как сумма коэффициентов поглощения отдельных линий, имеющих специфическую форму в крыле (см., например, [15], формулы (1), (2)). На рис. 2 показаны результаты расчета коэффициента поглощения для двух температур. Отметим, что поведение коэффициента поглощения в рассматриваемом интервале обусловлено крыльями достаточно удаленных линий, более $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ от их центров. Иными словами, эксперимент [14] не дает возможности судить о поведении поглощения ближними крыльями, следовательно, условие 1 нельзя считать выполненным.

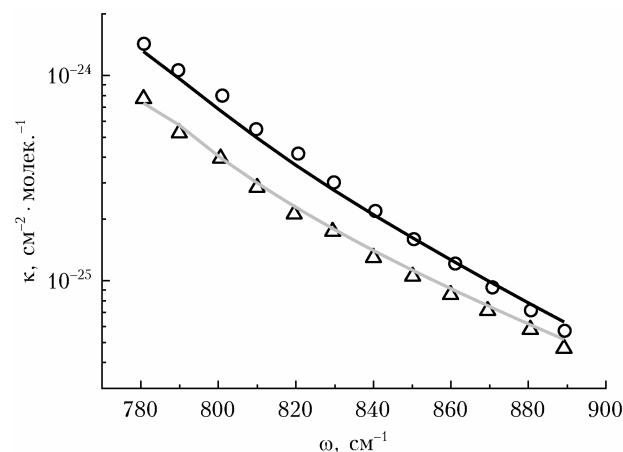


Рис. 2. Коэффициент поглощения CO_2 в крыльях полос 15 мкм при разных температурах [14]: кружки — $T = 240$ K, треугольники — $T = 296$ K, черная и серая кривые — настоящий расчет

Подробные данные о коэффициенте поглощения для чистого CO_2 среди системы полос 15 мкм имеются в [16, рис. 8] для спектрального интервала $750\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. Коэффициенты поглощения в области $750\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 3. Расчеты колебаний димера $(\text{CO}_2)_2$ в этой области спектра можно найти в [17, рис. 5].

В свете сказанного выше о спектральных данных, имеющих в рассматриваемом интервале, можно констатировать их недостаточность для однозначного определения димерного поглощения. Однако может быть отмечено качественное согласие полученного димерного поглощения с положением рассчитанных квантово-механически димерных полос.

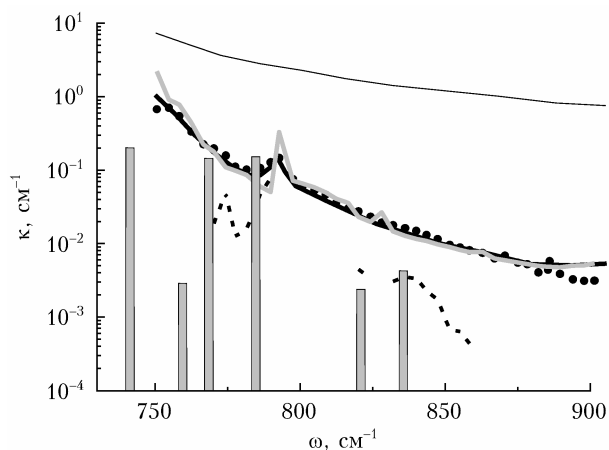


Рис. 3. Поглощение в высокочастотном крыле полосы 15 мкм CO_2 при $T = 294$ К и $P = 51,28$ амага: точки — экспериментальные значения [16], тонкая черная кривая — расчет [16] без учета интерференции линий, полужирная черная кривая — расчет [16] с учетом интерференции линий, вертикальные прямые — центры полос димеров [17], серая кривая — настоящий расчет АТКЛ, пунктирная кривая — разность между экспериментом и расчетом, которая может характеризовать поглощение димерами

Заключение

Димерное поглощение в ИК-спектре водяного пара рассматривалось ранее с позиций АТКЛ достаточно успешно [3, 5, 6], так как условия 1–3, перечисленные во Введении и касающиеся характеристик исходных спектральных данных, были выполнены.

Подобные исследования спектров CO_2 сопряжены с трудностями выполнения условий 1 и 3. Так, для чистого CO_2 и широко известной полосы 4,3 мкм практически нет опубликованных достаточно подробных коэффициентов поглощения. В случае полосы 15 мкм контур линии CO_2 для ближних крыльев известен только приблизительно и для чистого CO_2 данные о коэффициенте поглощения в центре системы полос отсутствуют как раз в области, где имеются экспериментальные колебательные частоты димеров ($600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ [10, 11]).

Тем не менее предварительные расчеты показывают, что поглощение димерами в ИК-спектрах важных для атмосферы молекул (прежде всего, H_2O и CO_2) может быть оценено и с использованием АТКЛ.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Список литературы

- Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
- Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
- Богданова Ю.В., Родимова О.Б. Соотношение между поглощением мономерами и димерами водяного пара в пределах вращательной полосы H_2O // Оптика атмосф. и океана. 2018. Т. 31, № 5. С. 341–348; Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Ratio between monomer and dimer absorption in water vapor within the H_2O rotational band // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 5. P. 457–465.
- Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Roy P. Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H_2O molecule: New experimental data and their comparative analysis // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 187. P. 116–123.
- Родимова О.Б. Поглощение димерами воды в длинноволновом крыле вращательной полосы H_2O // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 11. С. 902–905; Rodimova O.B. Dimer absorption in the longwave wing of the H_2O rotational band // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 2. P. 100–104.
- Родимова О.Б. Поглощение димерами воды в ИК-полосах водяного пара при различных температурах // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 2. С. 86–92; Rodimova O.B. Absorption by water dimers in water vapor IR spectra at different temperatures // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 4. P. 293–299.
- Simonova A.A., Ptashnik I.V., Elsey J., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M. Water vapour self-continuum in near-visible IR absorption bands: Measurements and semiempirical model of water dimer absorption // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277, N 107957. P. 1–17.
- Bernstein L.S., Robertson D.C., Conant J.A., Sandford B.P. Measured and predicted atmospheric transmission in the 4.0–5.3- μm region, and the contribution of continuum absorption by CO_2 and N_2 // Appl. Opt. 1979. V. 18, N 14. P. 2454–2461.
- Климешина Т.Е., Петрова Т.М., Родимова О.Б., Солодов А.А., Солодов А.М. Поглощение CO_2 за кантами полос в области 8000 см^{-1} // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 11. С. 925–931.
- Schrivier A., Schrivier-Mazzuoli L., Vigasin A.A. Matrix isolation spectra of the carbon dioxide monomer and dimer revisited // Vib. Spectrosc. 2000. V. 2. P. 83–94.
- Castano J.A.G., Fantoni A., Romano R.M. Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO_2 dimer and $\text{CO}_2\text{--N}_2$ complex // J. Mol. Struct. 2008. V. 881. P. 68–75.
- Stull R.V., Wyatt P.J., Plass G.N. The infrared transmittance of carbon dioxide // Appl. Opt. 1964. V. 3, iss. 2. P. 243–254.
- Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения в микроокнах полос углекислого газа // Изв. вузов. Физика. 1982. Вып. 5. С. 54–58.
- Burch D.E. Investigation of the absorption of infrared radiation by atmospheric gases // Semi-Annual Technical Report. Air Force Cambridge Research Lab., Publ. U-4784 under contract № F 19628-69-C-0263 (31 January 1970).
- 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; Rodimova O.B. Absorption coefficient in the 1–0 CO band wing broadened by helium // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 5. P. 390–394.

16. *Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G.* Measurements and modelling of high pressure pure CO₂ spectra from 750 to 8500 cm⁻¹. I – Central and wing regions of the allowed vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2011. V. 112, iss. 6. P. 925–936.
17. *Vigasin A.A., Huisken F., Pavlyuchko A.I., Ramonnat L., Tarakanova E.G.* Identification of the (CO₂)₂ dimer vibrations in the ν_1 , $2\nu_2$ region: Anharmonic variational calculations // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209, iss. 1. P. 81–87.

O.B. Rodimova. Absorption coefficient of CO₂ dimers within 4.3 and 15 μ m CO₂ bands.

Absorption due to (CO₂)₂ dimers is estimated as the difference between the experimental CO₂ absorption and that calculated on the basis of the asymptotic line wing theory. The successfulness of this procedure depends on the quantity and quality of the given experimental data. Available data on the absorption within the 4.3 and 15 μ m CO₂ bands do not satisfy in full these requirements. However, the qualitative agreement of the dimer absorption obtained with the measured and calculated positions of the (CO₂)₂ bands allows one to say about the procedure as additional way of estimating absorption of the stable dimers of H₂O and CO₂ molecules important for the atmospheric IR absorption.