

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342: 539.196

Коэффициент поглощения в крыле полосы 1–0 CO при уширении гелием

О.Б. Родимова*

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

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

Поглощение в крыле полосы 1–0 CO в случае уширения гелием при различных температурах рассматривается в рамках асимптотической теории крыльев линий, представляющей поглощение как сумму коэффициентов поглощения отдельными линиями со специальным контуром на далеких расстояниях от центров линий. Параметры контура, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам взаимодействия CO–He, находятся подгонкой к экспериментальным данным по поглощению в крыле полосы 1–0 CO и по температурной зависимости второго вириального коэффициента.

Ключевые слова: крыло фундаментальной полосы CO, уширение гелием, крылья спектральных линий, второй вириальный коэффициент; fundamental CO band wing, He broadening, spectral line wings, second virial coefficient.

Введение

В исследованиях формы контура спектральных линий большую роль сыграло представление о поглощении излучения как о процессе, происходящем в среде осцилляторов (атомов, молекул и т.п.) с мгновенными столкновениями, нарушающими когерентность колебаний поглощающих частиц. Контур линии в этом случае имеет лоренцевскую форму [1]:

$$f(\omega) \sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2},$$

где ω_0 — частота центра линии; γ — полуширина линии; ω — текущая частота. Эта форма линии нашла широкое применение при решении многих спектроскопических задач, связанных с центральными частями линий поглощения. Однако уже в середине XX в. стали появляться работы, свидетельствующие об отличии формы контура от лоренцевской на частотах, достаточно удаленных от центра линии. В теории контура это потребовало не только детализации описания взаимодействия поглощающих частиц, но и уточнения самого процесса взаимодействия с излучением.

В настоящее время наиболее подробно изучено поведение контура при больших смещенных частотах для молекул, поглощение теплового излучения которыми является критичным в условиях атмосферы. Так, в первых работах [2, 3], посвященных крыльям ИК-полос CO₂, были зарегистрированы экспоненциальный спад и температурная зависи-

мость коэффициента поглощения за пределами полос, т.е. в областях, определяемых далекими крыльями линий. В дальнейших работах французских и российских исследователей ([4–6] и ссылки в них) коэффициент поглощения CO₂ в отношении поведения крыльев линий был исследован достаточно подробно. Аналогичная картина наблюдалась и для поглощения водяным паром, если считать, что вне полос поглощения (континуальное поглощение) оно обусловлено суммой коэффициентов поглощения с контуром, отличным от лоренцевского на больших расстояниях от центров линий.

Гипотеза о том, что континуальное поглощение в окнах прозрачности атмосферы обусловлено совокупным вкладом далеких крыльев сильных линий поглощения близлежащих полос водяного пара, была выдвинута еще в 1938 г. в [7]. Широкое применение получила модель континуума [8], которая, обновляясь на основе вновь получаемых экспериментальных данных, является сейчас необходимым элементом в радиационных блоках климатических моделей. Однако природа континуального поглощения H₂O до сих пор остается предметом дискуссий. Две основные гипотезы — поглощение крыльями линий и поглощение димерами воды — по-прежнему имеют своих сторонников. Ситуация осложняется тем, что, как выяснилось в последние годы, разные экспериментальные процедуры могут приводить к результатам, различающимся на порядки [9].

Для молекулы CO также имеются экспериментальные работы по измерениям коэффициентов поглощения, на основе которых могут быть сделаны выводы о форме линий вдали от их центров. Так, уменьшение коэффициента поглощения, по сравнению

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

с рассчитанным с лоренцевским контуром, по мере удаления от центра линии было обнаружено в [10] при измерениях в микроокнах полосы 1–0 CO. Измерения [11] позволяют сделать вывод о превышении действительного контура над дисперсионным ближе к центру линии. Коэффициенты поглощения CO в крыле фундаментальной полосы были измерены в [12–19] для различных температур и уширяющих газов. В [12, 16] приведены результаты измерений коэффициента поглощения $\kappa(\omega, T)$ в микроокнах *P*- и *R*-ветвей полосы 1–0 окиси углерода при $T = 292$ К в смесях CO с CO, N₂, He, H₂, Ne. Температурные изменения формы этой полосы исследовались в [13], где были измерены $\kappa(\omega, T)$ в микроокнах *R*-ветви для смесей CO–He, CO–Ne, CO–H₂ при $T = 78$ К. В [17] измерения в *R*-ветви при $T = 78$ К дополнены данными о смесях CO–CO и CO–N₂, и, кроме того, при 173 К получены данные о поглощении в смесях CO–CO, CO–N₂, CO–He. Отклонения экспериментальных коэффициентов поглощения от рассчитанных с лоренцевским контуром были отмечены для всех измерений, особенно при низких температурах.

Коэффициент поглощения CO при самоуширении и при уширении азотом был рассчитан на основе асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) при $T = 292$ и 78 К в [20, 21], что подтвердило отличие контура от лоренцевского на значительных расстояниях от центров линий. В [22] коэффициент поглощения CO при самоуширении в микроокнах полосы 1–0 CO при $T = 292$ К был рассчитан с помощью «обобщенного контура». Недавно в [23] поглощение CO в смеси с гелием в этой области спектра было рассчитано с использованием современной версии HITRAN в сравнении с экспериментальными данными [17]. Эти данные при нормальной температуре не позволяли в полной мере продемонстрировать особенности поведения контура на больших расстояниях от центров линий. Опубликованные в [18, 19] данные о поглощении CO в смесях с благородными газами Ag и He на расстояниях до 300 см⁻¹ от центра полосы предоставляют такую возможность.

Комплекс CO–He привлекал большое внимание экспериментаторов и теоретиков как димер, остающийся стабильным благодаря силам Ван-дер-Ваальса. Был получен его спектр (см., например, [24, 25]). Были квантово-механически рассчитаны потенциальные поверхности, на основе которых определены уровни энергии и переходы (см., например, [26, 27]). Следует отметить, что в ряде случаев рассматривалась зависимость потенциалов от колебательного состояния молекулы CO (например, [28]).

В настоящей работе представлены расчеты коэффициента поглощения CO, уширенного гелием, за пределами основной полосы при различных температурах. Расчеты проведены в рамках АТКЛ с контуром, поведение которого на больших смещенных частотах отлично от лоренцевского, обсуждается взаимосвязь параметров классического потенциала с потенциалом, дающим температурное поведение второго вириального коэффициента.

1. Коэффициент поглощения CO–He в области 2140–2250 см⁻¹

Выражение для коэффициента поглощения в АТКЛ содержит в качестве параметров классический (управляющий движением центров масс сталкивающихся молекул) и квантовый потенциалы межмолекулярного взаимодействия [29]. Выражение для контура, используемое в АТКЛ, содержит параметры классического $V(r, T)$ и квантового потенциалов взаимодействия и имеет вид

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

где

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

Параметры a_n , C_n , D_n аппроксимируют разности квантовых потенциалов взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях, одночленами (2) с обратной зависимостью от расстояния. Выбор параметров классического потенциала, взятого в форме потенциала Леннарда-Джонса, описан в следующем разделе. Параметры a_n , C_n , D_n находятся при подгонке вычисленных значений коэффициента поглощения к экспериментальным. Стоит отметить, что выражение (1) получается из выражения, справедливого для произвольных частот, при переходе к асимптотическому случаю больших смещенных частот [29]. При переходе в общем выражении к малым смещенным частотам получается лоренцевский контур.

В настоящей работе были найдены параметры a_n , C_n , D_n контура линий полосы 1–0 CO при уширении гелием, относящиеся к квантовому потенциалу, на больших расстояниях от центра линии путем подгонки к экспериментальным данным [18] на расстояниях до 300 см⁻¹ от центра полосы. Контур, используемый в расчете, приведен на рис. 1. При его

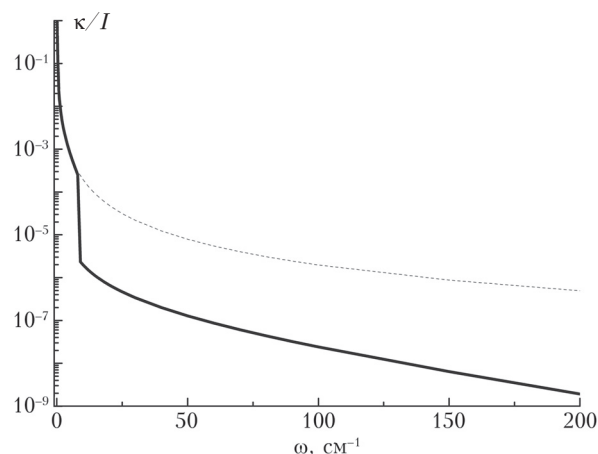


Рис. 1. Контур отдельной линии полосы 1–0 CO–He при $T = 292$ К: пунктирная кривая – лоренцевский контур; черная кривая – контур, используемый в настоящем расчете

получении использовались два одночлена вида (2) с параметрами a_1, C_1, D_1 и a_2, C_2, D_2 , переходящие один в другой по мере увеличения расстояния, так как для аппроксимации разности энергий (рис. 2) на достаточно большом интервале расстояний недостаточно одного одночлена. Значения параметров:

$$a_1 = 6,0; C_{a_1} = 4,5; D_{a_1} = 0,3; a_2 = 10,0; C_{a_2} = 4,75; \\ D_{a_2} = 0,001; \omega_B = 400 \text{ см}^{-1}, \quad (3)$$

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

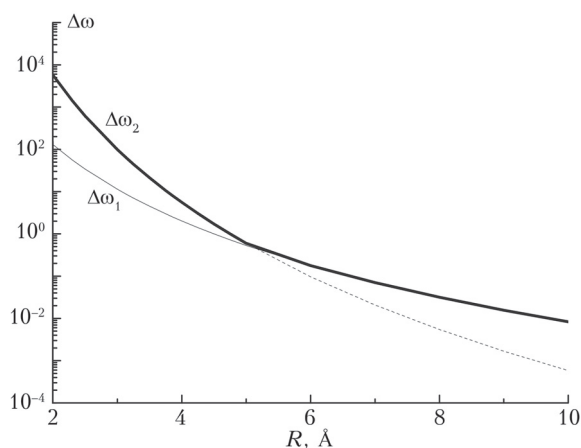


Рис. 2. Поведение разности энергий взаимодействия $[E \times \times (\text{CO}(v=0)\text{--He}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--He})]$ для линий полосы 1–0 CO–He при $T = 292 \text{ K}$: тонкая кривая (a_1, C_1) отвечает расстояниям между центрами масс, большим 5E; пунктирная кривая (a_2, C_2) отвечает расстояниям между центрами масс, меньшим 5E; полужирная черная кривая (следующая до 5E по пунктирной кривой и после 5E по тонкой кривой) — используемая в настоящем расчете

Рис. 3 иллюстрирует результаты расчета. Подгонка параметров квантового потенциала в (1), (2)

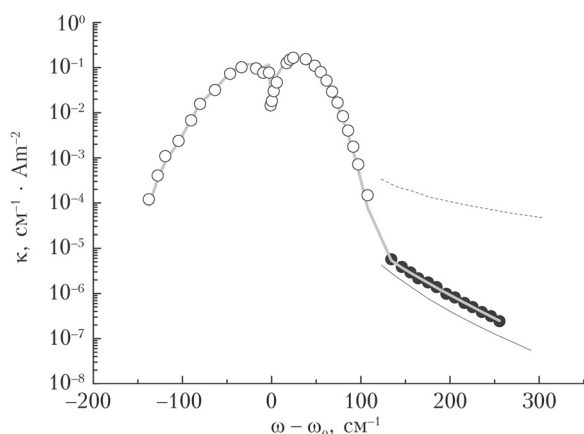


Рис. 3. Коэффициент непрерывного поглощения в пределах и в крыле полосы 1–0 CO–He при $T = 292 \text{ K}$: черные кружки — эксперимент [18]; белые кружки — эксперимент [17]; черная кривая — расчет из [18]; пунктирная кривая — расчет с лоренцевским контуром; серая кривая — настоящий расчет по АТКЛ; $\omega_0 = 2143,27 \text{ см}^{-1}$ — центр полосы

осуществлялась по экспериментальным данным в крыле полосы [18] (черные кружки на рис. 3). С использованием этих параметров расчет в пределах полосы также показывает хорошее согласие с экспериментом [17]. Коэффициент поглощения с использованием лоренцевского контура в дальнем крыле полосы на два порядка и более отличается от измеренного. Рассчитанная температурная зависимость коэффициента поглощения приведена на рис. 4 в сравнении с измеренной в [17].

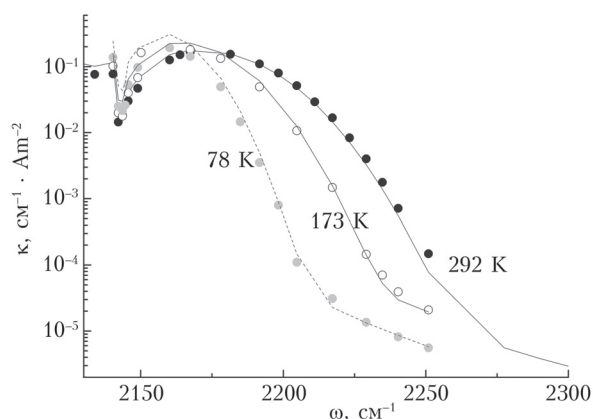


Рис. 4. Коэффициент поглощения в пределах полосы 1–0 CO–He при различных температурах: точки — эксперимент [17]; кривые — настоящий расчет

2. Второй вириальный коэффициент и потенциальная поверхность CO–He

В книге Гиршфельдера с соавторами [30, табл. 1] приведены параметры потенциала (6–12) Леннарда-Джонса для ряда газов, в том числе для CO и He при нормальной температуре. Комбинационные формулы для смесей газов [30, с. 185] с использованием этих величин дают для взаимодействия CO–He параметры потенциала Леннарда-Джонса $\epsilon = 31,97 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 3,168 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Современные квантово-механические расчеты потенциальной поверхности CO–He [31] дают минимум при $\epsilon = 24,895 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma = 3,624 \times 10^{-8} \text{ см}$ для линейной конфигурации. Согласно АТКЛ [29] классический потенциал зависит от температуры и отвечает за температурную зависимость второго вириального коэффициента $B(T)$.

Параметры классического потенциала Леннарда-Джонса выбирались нами таким образом, чтобы описать температурные зависимости вириальных коэффициентов и коэффициента поглощения (рис. 4). Их значения приведены в таблице. На рис. 5 показана температурная зависимость второго вириального коэффициента.

Параметры классического потенциала Леннарда-Джонса, полученные в настоящей работе при описании температурной зависимости второго вириального коэффициента [31]

$T, \text{ K}$	$\epsilon, \text{ см}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^{-8}, \text{ см}$	$B(T), \text{ см}^3 \cdot \text{мол.}^{-1}$
296,2	24	3,35	23,24
173,7	26	3,0	12,26
78,2	29	3,12	-8,57

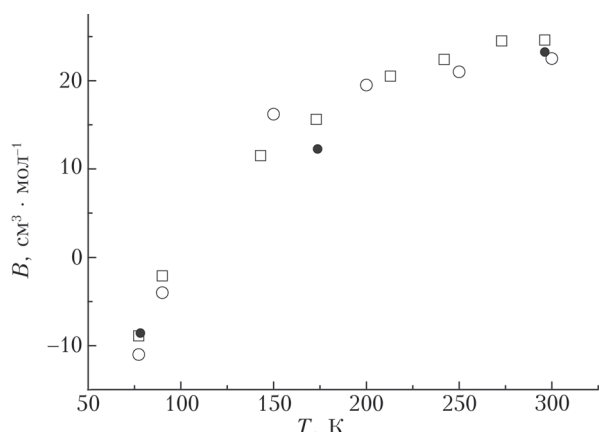


Рис. 5. Второй вириальный коэффициент CO–He как функция температуры. Открытые точки и квадраты – эксперименты В. Scharmm et al., цитированные в [31]; черные точки – значения, полученные нами при подгонке параметров потенциала Леннарда-Джонса

Заключение

Асимптотическая теория крыльев линий, представляющая поглощение как сумму коэффициентов поглощения отдельными линиями со специальным контуром на далеких расстояниях от центров линий, применена к расчету поглощения в крыле полосы 1–0 CO при уширении гелием при различных температурах. В полуклассическом представлении [32] параметры контура относятся к классическому и квантовому потенциалам взаимодействия CO–He. Параметры классического потенциала находятся из температурной зависимости второго вириального коэффициента. Параметры квантового потенциала находятся при подгонке рассчитанных коэффициентов поглощения к экспериментальным данным по поглощению в крыле полосы 1–0 CO при уширении гелием. Параметры квантового потенциала связаны с разностью энергий взаимодействия молекула – атом в разных колебательных состояниях молекулы на расстояниях, отвечающих отталкиванию. Данные по потенциальным поверхностям, имеющиеся в доступных нам работах, пока не позволяют провести достаточно подробное сравнение. В принципе, 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.

1. Lorentz H.A. The absorption and emission lines of gaseous bodies // Proc. KNAW. 1905–1906. V. 8 II. P. 591–611.
2. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 μ band of CO₂ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1964. V. 4, N 4. P. 527–537.
3. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO₂ and H₂O. IV. Shapes of collision-broadened CO₂ lines // J. Opt. Soc. Am. 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.

4. Boissoles J., Boulet C., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Robert D. Collision-induced population transfer in infrared absorption spectra. III. Temperature dependence of absorption in the Ar-broadened wing of CO₂ ν_3 band // J. Chem. Phys. 1990. V. 93, N 4. P.2217–2221.
5. 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. Transfer. 1984. V. 31, N 5. P. 521–543.
6. Niro F., Jucks K., Hartmann J.-M. Spectra calculations in central and wing regions of CO₂ IR bands. IV: software and database for the computation of atmospheric spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2005. V. 95. P. 469–481.
7. Elsasser W.M. Far infrared absorption of atmospheric water vapor // Astrophys. J. 1938. V. 87. P. 497–507.
8. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and the water vapor continuum // Atmos. Res. 1989. V. 23. P. 229–241.
9. Shine K.P., Campargue A., Mondelain D., McPheat R.A., Ptashnik I.V., Weidmann D. The water vapour continuum in near-infrared windows – current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases // J. Mol. Spectrosc. 2016. DOI: 10.1016/j.jms.2016.04.011
10. Benedict W.S., Herman R., Moore G.E., Silverman S.J. Strengths, widths and shapes of lines in the vibration-rotation bands of CO // Astrophys. J. 1962. V. 135, N 1. P. 277–297.
11. Lowder J.F. Self-broadened half-width measurements in the CO fundamental // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1971. V. 11, N 11. P. 1647–1657.
12. Докучаев А.Б., Тонков М.В. Форма внутренней части колебательно-вращательной полосы 1–0 CO // VI Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. 2. Томск: ИОА СО РАН, 1982. С. 89–92.
13. Докучаев А.Б., Тонков М.В. Влияние температуры на контур колебательно-вращательной полосы 1–0 CO // VI Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. 2. Томск: ИОА СО РАН, 1982. С. 93–96.
14. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. Использование модели сильных столкновений в расчетах формы колебательно-вращательных полос // VI Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. 2. Томск: ИОА СО РАН, 1982. С. 97–100.
15. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. Влияние взаимодействий молекул на форму колебательно-вращательных полос в спектрах газов. 2. Свойства спектральной функции // Оптика и спектроскоп. 1983. Т. 54, вып. 5. С. 801–806.
16. Докучаев А.Б., Тонков М.В. О нелорентцовском характере поглощения внутри колебательно-вращательной полосы 1–0 окиси углерода // Оптика и спектроскоп. 1984. Т. 56, вып. 2. С. 247–254.
17. 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. Transfer. 1984. V. 31, N 5. P. 521–543.
18. Баранов Ю.И., Тонков М.В. Форма крыльев ИК-полос окиси и двуокиси углерода // Оптика и спектроскоп. 1984. Т. 57, вып. 2. С. 242–247.
19. 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.
20. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения в микроокнах и крыльях

- основной полосы CO // Изв. вузов. Физика. 1985. № 211-85. 38 с.
21. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральных линий в фундаментальной полосе CO // Оптика атмосф. 1988. Т. 1, № 4. С. 36–44.
 22. Лаврентьева Н.Н., Телегин Г.В. Поглощение в микроокнах прозрачности основной полосы спектра CO // Труды 7 Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Часть III. Томск: ИОА СО РАН, 1986. С. 256–260.
 23. Родимова О.Б. Коэффициент поглощения в крыльях фундаментальной полосы CO // Тез. докл. XXII Рабочей группы «Аэрозоли Сибири». Томск: ИОА СО РАН, 2015. С. 36.
 24. Chuaqui C.E., Le Roy R.J., McKellar A.R.W. Infrared spectrum and potential energy surface of He–CO // J. Chem. Phys. 1994. V. 101, N 1. P. 39–61.
 25. Smith T.C., Hostutler D.A., Hager G.D., Heaven M.C., McBane G.C. State-to-state rotational rate constants for CO + He: Infrared double resonance measurements and simulation of the data using the SAPT theoretical potential energy surface // J. Chem. Phys. 2004. V. 120, N 5. P. 2285–2295.
 26. Heijmen T.G.A., Moszynski R., Wormer P.E.S., Ad van der Avoird. A new He–CO interaction energy surface with vibrational coordinate dependence. I. *Ab initio* potential and infrared spectrum // J. Chem. Phys. 1997. V. 107, N 23. P. 9921–9928.
 27. Peterson K.A., McBane G.C. A hierarchical family of three-dimensional potential energy surfaces for He–CO // J. Chem. Phys. 2005. V. 123, N 8. P. 084314-1–15.
 28. Reid J.P., Simpson C.J.S.M., Quiney H.M. A new He–CO interaction energy surface with vibrational coordinate dependence. II. The vibrational deactivation of CO ($v = 1$) by inelastic collisions with ^3He and ^4He // J. Chem. Phys. 1997. V. 107, N 23. P. 9929–9934.
 29. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
 30. Гуршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Иностранная литература, 1961. 930 с.
 31. Moszynski R., Korona T., Wormer P.E.S., Ad van der Avoird. *Ab initio* potential energy surface, infrared spectrum, and second virial coefficient of the He–CO complex // J. Chem. Phys. 1995. V. 103, N 1. P. 321–332.
 32. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.

O.B. Rodimova. Absorption coefficient in the wing of 1–0 CO band broadened by He.

Absorption in the 1–0 CO band wing broadened by He at different temperatures is regarded within the asymptotic line wing theory. It presents absorption as a sum of the absorption coefficients of individual line with a special shape at far distances from the line center. The line shape parameters pertaining to quantum and classical interaction potentials are found as a result of fitting to the experimental absorption data in the 1–0 CO band wing and the temperature dependence of the second virial coefficient.