

С.Д. Творогов, Е.П. Гордов, О.Б. Родимова

Межмолекулярные взаимодействия и молекулярная спектроскопия: от полуклассического представления квантовой теории к крыльям линий

*Институт оптики атмосферы СО РАН,
Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 5.06.2007 г.

Дается формулировка понятий классического и квантового потенциалов в рамках полуклассического представления, описана их роль в теории крыльев спектральных линий, показана классичность парного потенциала, возникающего в термодинамических коэффициентах. Обсуждаются температурная зависимость коэффициента поглощения в крыльях линий CO_2 и H_2O и температурное поведение вторых вириальных коэффициентов этих газов.

1. Метод полуклассического представления

Метод полуклассического представления [1] эффективен для задач определенного типа. Есть две взаимодействующие подсистемы (и взаимодействие нельзя игнорировать): первая — существенно квантовая, а вторая — классическая. Пример на эту тему — задача о столкновительном контуре линий в спектре газа (подробности см. в [2]). Здесь первая подсистема — внутримолекулярные степени свободы взаимодействующих молекул и вторая — их центры масс.

Идею метода проще всего пояснить, полагая, что проблема контура уже сведена к бинарному варианту. В этом случае точный гамильтониан задачи есть

$$H = H_1(x) + H_2(y) + K(q) + U(x, y, q), \quad (1)$$

где $H_1(x)$ — гамильтониан квантовых степеней свободы x , непосредственно взаимодействующей с полем молекулы; $H_2(y)$ — то же самое для молекулы «буферной»; $K(q)$ — оператор кинетической энергии центров масс q ; U — кулоновский потенциал межмолекулярного взаимодействия. Оператор эволюции представлен как

$$S = BCQ. \quad (2)$$

Через C обозначен оператор эволюции для гамильтониана

$$H = H_1(x) + H_2(y) + U(x, y, q), \quad (3)$$

он определяет деформацию квантовых состояний молекул, центры масс которых движутся по (многочисленной) классической траектории $q(t)$ (t — время). Гамильтониан уравнения для $B(q)$ устроен так, что соответствующие матричные элементы вычис-

ляются через решение классической задачи с потенциалом V — он должен регламентировать динамику центров масс. Оператор Q корректирует подобное разделение переменных, и прагматическую эффективность метода должно гарантировать условие: норма $\|Q\|$ близка к единице. Это совершенно естественное обстоятельство приводит к задаче о соответствующем рациональном выборе $V(q)$. Он, как выясняется, связан с квантовым средним U по гиббсовской матрице плотности R с гамильтонианом H , и поэтому параметры V оказываются зависящими от температуры Θ .

Уже видно, что в задаче о двух взаимодействующих подсистемах с гамильтонианом (1) должны фигурировать две характеристики межмолекулярного взаимодействия: квантовый потенциал U при $q \rightarrow q(t)$ и классический потенциал V . Смысл этих терминов ясен из интерпретации сомножителей (2).

Еще один существенный элемент метода — возможность перенести проблему Q на статистическую часть задачи, стандартным образом изменяя матрицу плотности при вычислении квантовых средних. И финалом окажется выражение для матрицы плотности в классическом пределе для динамики центров масс:

$$\rho = \rho_1 \rho_2 G, \quad (4)$$

где ρ_1 , ρ_2 — гиббсовские матрицы плотности для $H_1(x)$, $H_2(y)$; G — больцмановский множитель с потенциалом V .

2. Второй вириальный коэффициент и контур линии в крыле

Непосредственное вычисление классического потенциала V — задача очень непростая, но есть обходной

путь, ориентирующийся на связь классического потенциала с термодинамическими характеристиками газа (вириальные коэффициенты, константы описания процессов переноса и т.п.). Факт, что в выражениях для термодинамических характеристик фигурирует именно классический потенциал, — прямое следствие применения метода полуклассического представления в соответствующих формулах статистической физики.

Выражение вириального коэффициента через V следует сразу же после вычисления статистической суммы по (4). Константы переноса вычисляются через квантовые средние операторов, зависящих только от q , и последующее применение (2) оставит зависимость только от V (после ссылки на теорему Лиувилля).

Асимптотическая оценка квантовой корреляционной функции дипольного момента вместе с методом полуклассического представления предоставляют возможность описать периферию контура спектральной линии в виде [2]:

$$\kappa(\omega) \sim D \frac{1}{\tilde{r}} \int_0^{\tilde{r}_s} \frac{e^{-V(r)/kT}}{\sqrt{\tilde{r}^2 - r^2}} r dr. \quad (5)$$

С точностью до известного множителя $\kappa(\omega)$ — коэффициент поглощения света частоты ω спектральной линией с центром ω_0 . Далее, $\tilde{r}(\omega, \omega_0)$ — корень уравнения $E'' - E' = \hbar\omega$, где E'' , E' — соответствующие спектральной линии собственные значения гамильтониана (3) (\hbar — постоянная Планка); явный вид (5) определяет квантовый потенциал, как это следует из его определения. Теперь $q \rightarrow r$ — расстояние между молекулами, когда V полагается центральным (k — постоянная Больцмана). Величина D зависит (и достаточно сложным образом) от всех фигурирующих в задаче гамильтонианов. Условие применимости (5) — $|\omega - \omega_0| \gg \gamma$, γ — полуширина линии.

Расчет D и \tilde{r} предполагает предварительное решение уравнения Липпманна—Швингера со всеми квантовыми деталями, что вряд ли возможно с приемлемой для спектроскопии точностью. Поэтому (5) трактуется как аппроксимационное выражение, позволяющее восстановить классический и квантовый потенциалы из экспериментальных данных о коэффициенте поглощения. Детали решения соответствующей обратной задачи подробно обсуждаются (и иллюстрируются) в [2–4] (и ссылки в них).

Предыдущие обстоятельства создают возможность сопоставить величины, извлекаемые из совершенно независимых экспериментов. Речь идет о классическом потенциале межмолекулярного взаимодействия, определяемого из температурной зависимости второго вириального коэффициента и из спектральных данных о коэффициентах поглощения тоже при различных температурах. В последнем случае, конечно же, надо полагать, что квантовый потенциал U от температуры не зависит. Стоит еще добавить, что интегральный множитель из (5) определяет в значительной степени зависимость коэффициента поглощения от температуры и давления.

3. Полоса 4,3 мкм CO_2

Классический потенциал V для молекул CO_2 при расчете коэффициента поглощения при нормальной температуре аппроксимировался потенциалом Леннарда—Джонса с параметрами, взятыми из термодинамических измерений при этой температуре [5]. При заданном классическом потенциале параметры квантового потенциала восстанавливались в [2–4] из измерений [6, 7] коэффициента поглощения в крыле полосы 4,3 мкм. Далее квантовый потенциал считался неизменным, и из экспериментальных данных по коэффициенту поглощения при других температурах находились параметры классического потенциала, которые таким образом зависели от температуры. Затем с классическим потенциалом, полученным из анализа коэффициента поглощения в крыльях линий, вычислялся второй вириальный коэффициент

$$B(T) = -\frac{2\pi N_0}{3kT} \int_0^\infty e^{-V(R)/kT} \frac{dV(R)}{dR} R^3 dR. \quad (6)$$

Полученный при этом температурный ход вириального коэффициента представлен на рис. 1 вместе с экспериментальными данными об этой характеристике. Квантовый потенциал показан на рис. 2.

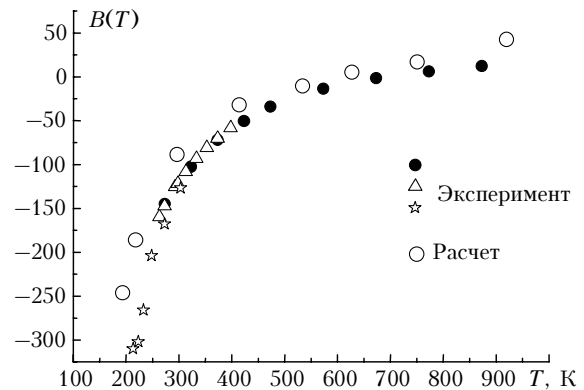


Рис. 1. Значения второго вириального коэффициента, рассчитанные с классическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия, полученным из данных по коэффициенту поглощения в полосе 4,3 мкм CO_2 , в сравнении с экспериментальными данными. Эксперимент [12–14]

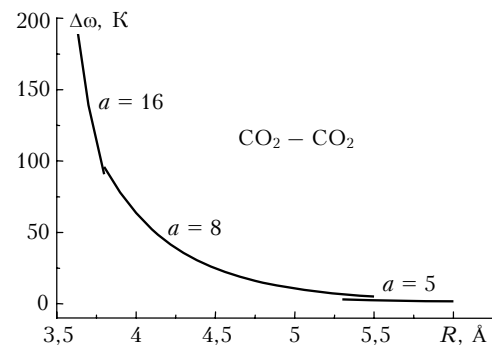


Рис. 2. Аппроксимации квантового потенциала взаимодействия $\Delta E \sim \Delta\omega = (C/R)^a$, использованные в расчете коэффициента поглощения CO_2 в районе 4,3 мкм

4. Интервал 8–12 мкм в спектре паров воды

В рамках квазистатического варианта теории крыльев линий имеющиеся в литературе потенциалы, испытанные в [8], не дали хорошего описания коэффициента поглощения. Поэтому в [8] новые параметры квантового потенциала $U(r, \Omega)$ (Ω – угловые переменные, характеризующие ориентацию молекул), заданного в аналитической форме, были найдены из условия хорошего описания экспериментальных данных по коэффициенту поглощения H_2O в интервале $300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ при $T = 296\text{ К}$. Этот потенциал использовался в [8] и для расчета второго вириального коэффициента.

Отметим, что наши действия по схеме, описанной в п. 3, дали классический потенциал, не позволяющий описать данные по температурной зависимости второго вириального коэффициента (рис. 3).

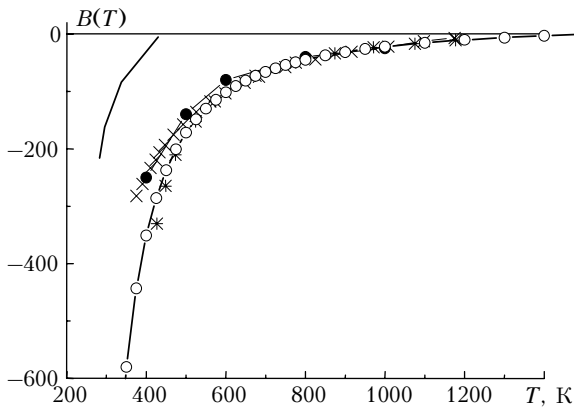


Рис. 3. Второй вириальный коэффициент в зависимости от температуры для водяного пара: \times – расчетные данные работы [8]; \bullet – расчетные данные [9] с потенциалом Леннарда–Джонса, зависящим от температуры; $*$, o – эксперимент [10, 11]; — – расчетные данные по схеме п. 3

Причиной тому, как нам представляется, является дополнительный физический фактор, существующий, как показано в [2, 15], для крыла вращательной полосы молекулы воды. Речь идет о весьма интересном эффекте – пространственной дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости. Изменения появляются уже в самом определении коэффициента поглощения, и приводят они к дополнительному множителю $\Phi(\omega)$ в (5).

Иными словами, информация о потенциалах межмолекулярного взаимодействия должна извлекаться по прежней схеме, но из функции κ/Φ . К сожалению, существующая сейчас модель [15] гарантирует лишь весьма качественные элементы Φ . Вопрос о том, можно ли выяснить какие-либо сведения относительно этой величины, выглядит достаточно интересным как аргумент в пользу существования самого обсуждаемого эффекта.

Сугубо качественный анализ ориентируется лишь на самые общие элементы модели. В соответствии с ней дополнительный множитель $\Phi \rightarrow 1$ при уменьшении температуры, и поэтому надо ожидать, что

определенный при самой низкой «экспериментальной» температуре и с V из вириального коэффициента он окажется самым близким к действительному. Если далее с ним посчитать коэффициент поглощения (5) для более высокой температуры (со своим V , разумеется), то Φ можно представить как отношение экспериментального коэффициента поглощения к предыдущей оценке. И, опять-таки в соответствии с моделью, должно быть $\Phi < 1$. Кривая 1 на рис. 4 демонстрирует именно такую картину.

Альтернативный вариант – квантовый потенциал извлекается из коэффициента поглощения для высокой температуры – приводит к кривой 2 на рис. 4.

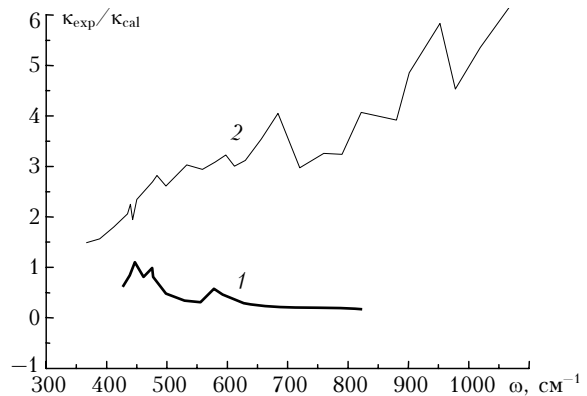


Рис. 4. К определению множителя Φ в коэффициенте поглощения, вызванного эффектом пространственной дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости. Отношения экспериментального и вычисленного коэффициентов поглощения, найденные для температур 296 и 430 К при различных квантовых и классических потенциалах

Фактически она свидетельствует о значимой роли квантового потенциала, что совершенно неудивительно, ибо он формализует «золотое» правило Ферми.

Вернемся к «спектроскопическому», с привлечением интервала 8–12 мкм, второму вириальному коэффициенту для молекулы воды, вычисленному в [8]. Прием, который здесь использован, фактически игнорирует различие квантового и классического потенциалов: при вычислении аналога $\tilde{r}(\omega, \omega_0)$ подбирается модельный потенциал так, чтобы описать спектральный (во всем рассматриваемом интервале) коэффициент поглощения для температуры 296 К, и затем этот же потенциал используется в больцмановском множителе и при построении температурной зависимости второго вириального коэффициента. Последняя хорошо согласуется с данными для достаточно высокой температуры, но есть заметное различие для «исходной» температуры 296 К (см. рис. 3).

Результаты [8] достаточно интересны в несколько неожиданном (может быть) отношении. Анализ используемого приема обращения резольвенты с позиций математически точной теории возмущений убеждает, что его применение фактически эквивалентно описанию вращения молекул на классическом языке. И относительный успех [8] свидетельствует, по-видимому, о возможной эффективности подобного приближения в теории контура вращательных линий.

Заключение

Метод полуклассического представления, будучи значимым для теории периферии контура спектральных линий, применим и при вычислении термодинамических характеристик среды. Такое обстоятельство предоставляет возможность обсуждать связь спектроскопических и термодинамических величин, сопоставляя результаты совершенно независимых экспериментов. Это, в свою очередь, дает, во-первых, хороший шанс тестировать приближения теории контура линии. И во-вторых, существенно упростить довольно громоздкую вычислительную работу — извлекать классический потенциал из температурной зависимости второго вириального коэффициента, использовать классическое приближение для вращательных степеней свободы при построении квантового потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Немаловажными оказываются и качественные свидетельства существования пространственной дисперсии коэффициента поглощения в «окне прозрачности» атмосферы — подобный эффект, как выясняется [2, 15], влечет за собой нарушение локального термодинамического равновесия.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 05-05-64256.

1. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
2. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
3. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Спектральное поведение коэффициента поглощения в полосе

4,3 мкм CO₂ в широком диапазоне температур и давлений // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 9. С. 939–946.

4. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 22. P. 8736–8745.
5. Гурцифельдер Дж., Кермусс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 930 с.
6. 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. and Radiat. Transfer. 1964. V. 4. N 4. P. 527–537.
7. 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. Amer. 1969. V. 59. N 3. P. 267–280.
8. Ma Q., Tipping R.H. The frequency detuning correction and the asymmetry of line shapes: The far wings of H₂O–H₂O // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 10. P. 4102–4115.
9. Singh O., Joshi A.W. Effective potential for water vapour // Pramana. 1980. V. 15. N 5. P. 407–412.
10. Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L. Intermolecular potential functions and the properties of water // Chem. Phys. 1982. V. 64. P. 95–114.
11. Harvey A.H., Lemmon E.W. Correlation for the second virial coefficient of water // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. N 1. P. 369–376.
12. Mac Cormack K.E., Schneider W.G. Intermolecular potentials. II. Carbon dioxide // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. N 7. P. 849–855.
13. Dadson R.S., Evans E.J., King J.H. The second virial coefficient of carbon dioxide // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 92. Part 4. N 578. P. 1115–1121.
14. Cook D. The second virial coefficient of carbon dioxide at low temperatures // Can. J. Chem. 1957. V. 35. N 3. P. 268–275.
15. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.

S.D. Tvorogov, E.P. Gordov, O.B. Rodimova. Intermolecular interactions and molecular spectroscopy: from the semiclassical representation of quantum theory to the line wing theory.

The formulation of concepts of classical and quantum potentials within the framework of the semiclassical representation is given, their role in the line wing theory is described, the classic character of the intermolecular interaction potential appearing in thermodynamic coefficients is shown. The temperature dependence of the absorption coefficient in the CO₂ and H₂O line wings and the temperature behaviour of the second virial coefficients of these gases is discussed.