

УДК 535.14; 535.342: 539.196

Континуальное поглощение в крыльях вращательной полосы CO в смеси с аргоном

О.Б. Родимова✉*

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

Поступила в редакцию 18.06.2024;
после доработки 02.10.2024;
принята к печати 11.10.2024

Поглощение монооксидом углерода при уширении его линий аргоном рассматривается на основе асимптотической теории крыльев линий. Найдены параметры контура линии, связанные с квантовым потенциалом межмолекулярного взаимодействия, описывающего поглощение в коротковолновом крыле вращательной полосы CO. Этот контур использован для расчета континуального поглощения в длинноволновом крыле вращательной полосы, приводя к согласию с экспериментом. Полученный контур может быть применен для оценки континуального поглощения CO при уширении аргоном в пределах вращательной полосы CO.

Ключевые слова: ИК-поглощение, монооксид углерода, уширение аргоном, крылья линий; IR absorption, carbon monoxide, broadening by argon, line wing.

Введение

Изучению линий колебательно-вращательных полос монооксида углерода CO уделялось значительное внимание начиная с середины XX в. Предметом исследований были положения, интенсивности и ширины линий, а также форма линий при удалении от их центров (см., например, [1]). Усовершенствованная аппаратура позволяет наблюдать тонкие эффекты, подобные переходам с инверсным расщеплением в комплексах [2]. Квантово-механические расчеты характеристик взаимодействия двухатомных молекул становятся достаточно успешными [3] благодаря использованию рассчитанных с хорошей точностью *ab initio* потенциальных поверхностей [4]. Поведению коэффициента поглощения в крыльях полос CO посвящено сравнительно немного работ, хотя первые результаты измерений в этом направлении даны уже в статье [1]. Так, в [5] показаны данные по поглощению в крыле полосы 1–0 молекулы CO в смесях CO с аргоном и гелием. В [6] измерения поглощения приведены для крыльев полос CO 1–0, 2–0, 3–0 при самоуширении и при уширении гелием.

Исследованию поглощения во вращательной полосе CO также постоянно уделяется внимание. Вращательные частоты измерялись в [7] и далее продолжали уточняться (см., например, [8]). Изотопные эффекты, коэффициенты уширения и сдвига в зависимости от температуры, давления, уширяющего газа и используемой аппаратуры оказались интересны в миллиметровой области при исследовании контура линий вблизи центра [9]. В [10]

было отмечено, что при удалении от центров линий, по крайней мере, на 10 см^{-1} наблюдаемый спектр не является обычной суммой резонансных линий CO-мономера, а расположен на нерезонансном пьедестале, квадратично зависящем от частоты и давления. Этот пьедестал естественным образом ассоциируется с континуальным поглощением, подробно изученным ранее в ИК-спектрах H_2O и CO_2 . Дальнейшие работы, выполняемые в Нижнем Новгороде, являются практически первыми, которые сосредоточены на обнаружении и измерении континуального поглощения в области вращательной полосы CO при уширении аргоном [11–14]. Авторами были измерены коэффициенты поглощения CO–Ar в областях $40\text{--}130\text{ см}^{-1}$ (коротковолновая часть вращательной полосы CO) и $3,3\text{--}8,3\text{ см}^{-1}$ (длинноволновая часть вращательной полосы CO) и определено континуальное поглощение как результат вычитания локального вклада сильных линий из экспериментально определенного поглощения. Для конкретизации природы континуального поглощения авторы предполагают воспользоваться классическими траекторными расчетами.

Цель настоящей работы – расчет континуального поглощения CO–Ar в области вращательной полосы спектра CO в рамках асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ).

1. Континуальное поглощение CO–Ar в коротковолновой части вращательной полосы CO

Ранее в работе [15] расчет континуального поглощения CO–Ar был проведен для крыла фундаментальной полосы CO при уширении аргоном

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

с использованием экспериментальных данных [5]. Как известно [16, 17], в АТКЛ поглощение представляется суммой поглощения отдельными линиями, имеющими специфическую форму в крыле. Выражение для контура в АТКЛ получено в рамках полуклассической теории, когда движение центров масс описывается классически, а квантовое описание внутренних движений молекул связано с классическим движением центров масс посредством полуклассического представления [18]. Потенциал, который управляет классическим движением центров масс, принят в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами, зависящими от температуры. Эти параметры находились из температурной зависимости второго вириального коэффициента и при $T = 292$ К были равны $\varepsilon = 100$ см⁻¹; $\sigma = 3,92$ Å. Контур в крыльях линий аппроксимировался двумя одночленами, $|\Delta\omega|^{1/a_i} = C_{a_i}/r_{a_i}$, переходящими один в другой по мере изменения расстояния. Соответствующие параметры имели следующие значения (D_{a_i} — параметр веса, с которым одночлен входит в коэффициент поглощения):

$$\begin{aligned} a_1 &= 6; C_{a_1} = 4,5; D_{a_1} = 0,3; \\ a_2 &= 16; C_{a_2} = 4,75; D_{a_2} = 0,011. \end{aligned} \quad (1)$$

Используя значения (1) в качестве исходных, в результате подгонки к экспериментальным данным [12] были получены параметры контура линий в коротковолновой части вращательной полосы. Этот контур оказался близок контуру линий фундаментальной полосы, отличаясь от него в основном на частотах, близких к центру линий:

$$\begin{aligned} a_1 &= 6; C_{a_1} = 4,5; D_{a_1} = 0,1; a_2 = 16; C_{a_2} = 4,75; \\ D_{a_2} &= 0,08; \varepsilon = 100 \text{ см}^{-1}; \sigma = 3,92 \text{ Å}. \end{aligned} \quad (2)$$

Изображение контура приведено на рис. 1.

Коэффициент континуального поглощения, посчитанный с контуром (2) с параметрами линий из HITRAN2020, оказался близок к эксперименту (рис. 2).

2. Континуальное поглощение CO—Ar в длинноволновой части вращательной полосы CO

Предполагая, что контур линии симметричен, мы рассмотрели обуславливаемое им континуальное поглощение в обоих интервалах, в которых появились новые экспериментальные данные [10–14]. Рис. 2 показывает рассчитанное континуальное поглощение в интервале 40–130 см⁻¹ в сравнении с экспериментальными данными. Рис. 3 демонстрирует то же самое для интервала 3–8 см⁻¹. Оба рисунка свидетельствуют о том, что контур линии, характерный для АТКЛ, параметры которого получены из подгонки к эксперименту в одном спектральном интервале (в данном случае — в коротковолновом крыле вращательной полосы CO, рис. 1), вполне пригоден для описания континуального поглощения в пределах всей вращательной полосы CO, в том числе в ее длинноволновом крыле.

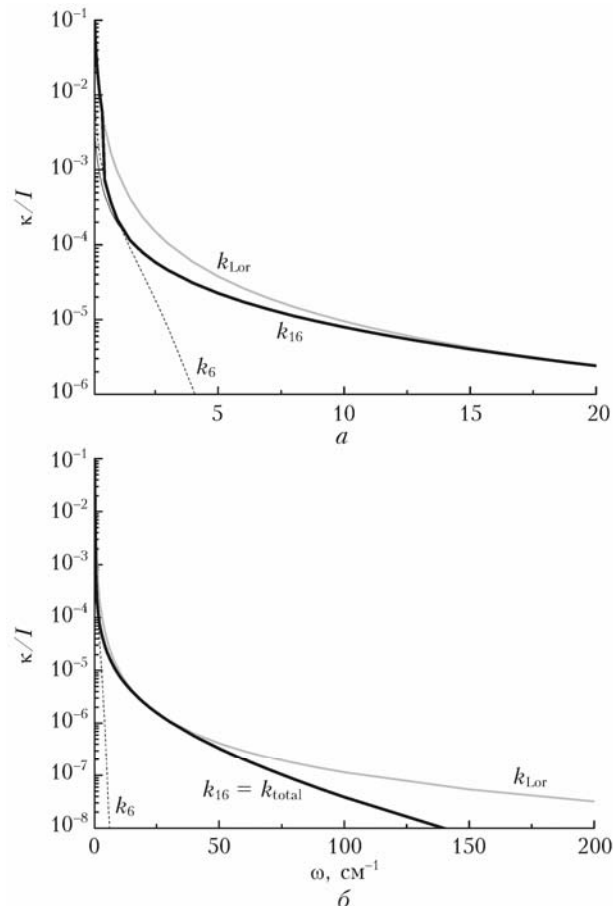


Рис. 1. Составной контур отдельной линии (полужирная кривая), используемый в расчетах поглощения CO—Ar. Тонкими серыми (k_{Lor}) и пунктирными кривыми (k_6 , k_{16}) показаны лоренцевский контур и части (2) составного контура, отвечающие $a_1 = 6$ и $a_2 = 16$ соответственно. Части (а) и (б) отвечают разным расстояниям от центра линии

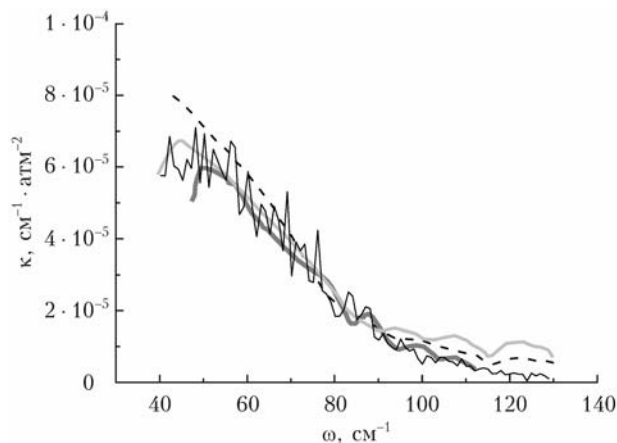


Рис. 2. Континуальное поглощение системы CO—Ar. Эксперимент [14]: $P_{CO} = 37,5$ торр, $P_{Ar} = 712,5$ торр (темно-серая кривая); $P_{CO} = 74,9$ торр, $P_{Ar} = 675,1$ торр (светло-серая кривая); $P_{CO} = 112,3$ торр, $P_{Ar} = 637,5$ торр (пунктирная кривая); настоящий АТКЛ-расчет с шагом 1 см⁻¹, $P_{CO} = 37,5$ торр, $P_{Ar} = 712,5$ торр (черная кривая)

Коэффициенты континуального поглощения для разных давлений показаны на рис. 4. Для сравнения был выбран рис. 24 в презентации [14].

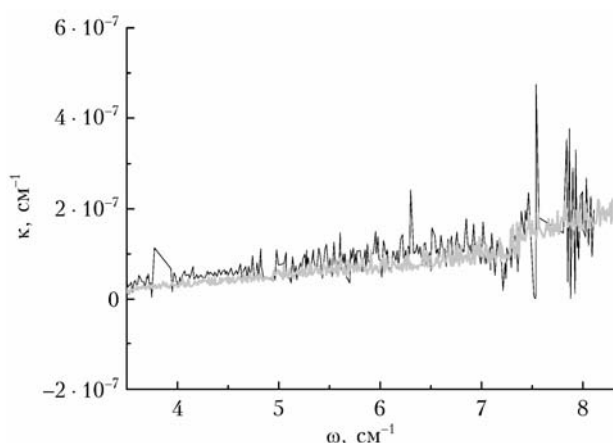


Рис. 3. Континуальное поглощение системы СО: континуальный коэффициент поглощения, извлеченный из эксперимента [13], $P_{\text{CO}} = 250$ торр (черная кривая); настоящий АТКЛ-расчет с контуром, найденным на основе данных [10–14] (серая кривая). Чистый СО, $T = 297$ К, $P_{\text{CO}} = 250$ торр

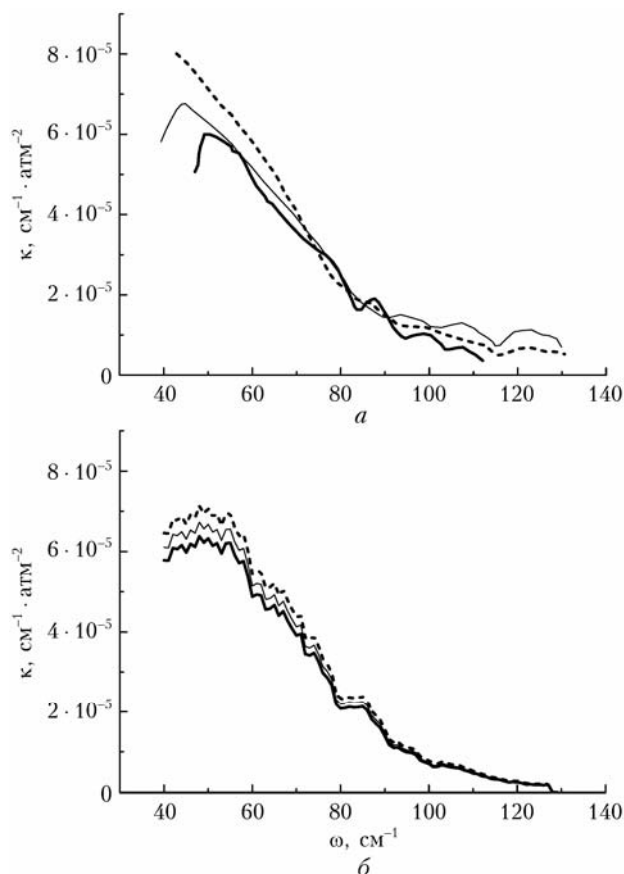


Рис. 4. Нормализованное континуальное поглощение $k_{\text{cont}}/(P_{\text{CO}}P_{\text{Ar}})$: измеренные величины [14] (а); АТКЛ-расчет (б). Пунктирные кривые – $P_{\text{CO}} = 112,3$ торр, $P_{\text{Ar}} = 637,5$ торр; черные кривые – $P_{\text{CO}} = 37,5$ торр, $P_{\text{Ar}} = 712,5$ торр; тонкие черные кривые – $P_{\text{CO}} = 74,8$ торр, $P_{\text{Ar}} = 675,1$ торр

Таким образом, полученный контур оказывает пригоден и для описания данных при разных давлениях.

Заключение

Континуальное поглощение СО при уширении аргонном рассмотрено на основе асимптотической теории крыльев линий в спектральном интервале, включающем коротковолновое и длинноволновое крылья вращательной полосы СО. Контур линии в далеком крыле в асимптотической теории крыльев линий АТКЛ отличается от лоренцевского и описывается с помощью параметров, связанных с температурным поведением второго вириального коэффициента и с разностью квантовых потенциалов взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Эти параметры найдены из подгонки рассчитанных данных к экспериментальным для коротковолнового крыла вращательной полосы СО и использованы для расчета континуального поглощения СО в длинноволновом крыле вращательной полосы СО, приведшего к согласию с экспериментальными данными.

Результаты проведенных расчетов показывают, что полученный контур может быть применен для оценки континуального поглощения СО при уширении аргонном в пределах вращательной полосы СО.

Использование значений параметров контура, вычисляемых из подгонки рассчитанных данных к измеренным значениям, позволяет говорить об АТКЛ как о полуэмпирической модели, но в то же время следует помнить, что это явление временное. Основой для оптимизма в данном случае являются наличие выражений для параметров, относящихся к квантовому внутримолекулярному взаимодействию, а также значения этих параметров, полученные в квантово-механических расчетах некоторых простых систем.

Рассчитанный в настоящей работе контур СО–Аг достаточно близок к контуру СО₂–Аг, отличаясь от него в основном в области, близкой к центру линии.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Benedict W.S., Herman R., Moors G.E., Silverman S. The strengths, widths, and shapes of lines in the vibration-rotation bands of CO // *Astrophys. J.* 1962. V. 135, N 1. P. 277–297. DOI: 10.1139/P56-091.
2. 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, N 14. P. 6100–6106. DOI: 10.1063/1.1355660.
3. Yang B., Balakrishnan N., Zhang P., Wang X., Bowman J.M., Forrey R.C., Stancil P.C. Full-dimensional quantum dynamics of CO in collision with H₂ // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145, N 3. P. 034308-1–034308-14. DOI: 10.1063/1.4958951.
4. Hill J.G., Mazumder S., Peterson K.A. Correlation consistent basis sets for molecular core-valence effects with explicitly correlated wave functions: The atoms B–Ne and Al–Ar // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, N 5. P. 054108-1–054108-12. DOI: 10.1063/1.3308483.

5. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. Динамика момента сил при бинарных столкновениях и форма крыльев ИК-полос СО и СО₂ // Химическая физика. 1991. Т. 10, № 7. С. 922–929.
6. 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.
7. Rosenblum B., Nethercot A.H., Towns C.H. Isotopic mass ratios, magnetic moments and the sign of the electric dipole moment in carbon monoxide // Phys. Rev. 1958. V. 109, N 2. P. 400–412. DOI: 10.1103/PhysRev.109.400.
8. Mäder H., Guarnieri A., Doose J., Nissen N., Markov V.N., Shtanyuk A.M., Andrianov A.F., Shanin V.N., Krupnov A.F. Comparative studies of $J' \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$ CO line parameters in frequency and time domains // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180, N 1. P. 183–187.
9. Colmont J.-M., Nguyen L., Rohart F., Wlodarczak G. Lineshape analysis of the $J = 3 \leftarrow 2$ and $J = 5 \leftarrow 4$ rotational transitions of room temperature CO broadened by N₂, O₂, CO₂, and noble gases // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 246, N 1. P. 86–97. DOI: 10.1016/j.jms.2007.08.003.
10. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Makarov D.S., Vilkov I.N., Golubiatnikov G.Yu., Galanina T.A., Koshelev M.A., Balashov A.A., Simonova A.A., Thibault F. Pure rotational $R(0)$ and $R(1)$ lines of CO in Ar baths: Experimental broadening, shifting and mixing parameters in a wide pressure range versus *ab initio* calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. V. 25. P. 1310–1330. DOI: 10.1039/D2CP04917A.
11. Tretyakov M.Yu. Bimolecular spectra and atmospheric continuum: Precise experiment and nonempirical modeling // The IX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2023): Abstracts of Reports. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2023. С. 14.
12. Галанина Т.А., Кошелев М.А., Pirali O., Третьяков М.Ю., Иванов С.В. Континуальное поглощение СО–Аг в дальнем ИК-диапазоне // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Материалы XXIX Международного симпозиума, г. Томск, 26–30 июня 2023 г. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2023. С. А353–А356. URL: <https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/29/A.pdf>.
13. Serov E.A., Makarov D.S., Vilkov I.N., Golubiatnikov G.Yu., Galanina T.A., Koshelev M.A., Balashov A.A., Tretyakov M.Yu., Simonova A.A. Comprehensive study of CO spectra in Ar bath in the millimeter wavelength range // The IX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2023): Abstracts of Reports. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2023. С. 85.
14. Galanina T., Koshelev M., Ivanov S., Tretyakov M. Continuum absorption of CO–Ar mixture in the far IR range. URL: https://symp.iao.ru/files/symp/hrms/20/presentation_15685.pdf.
15. Родимова О.Б. Коэффициент поглощения и межмолекулярные колебания в системе СО–Аг // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 3. С. 164–168. DOI: 10.15372/AOO20210302; Rodimova O.B. Absorption coefficient and intermolecular vibrations in the CO–Ar system // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 4. P. 288–292.
16. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
17. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
18. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.

O.B. Rodimova. Continuum absorption in the wings of the rotational CO band in mixture with Argon.

Absorption by carbon monoxide in a mixture with argon is considered on the basis of the asymptotic line wing theory. Line contour parameters, related to the quantum potential of intermolecular interaction describing absorption in the short-wavelength wing of the CO rotational band, have been found. This contour is used for describing continuum absorption within the longwave wing of the CO rotational band, leading to agreement with experiment. Thus, the line contour obtained can be applied for estimation of the CO continuum absorption within the CO rotational band.