

РАСЧЕТ ФОРМЫ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. П. Гальцев и В. В. Цуканов

В классическом приближении при использовании модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия проведены расчеты контуров колебательно-вращательных полос поглощения углекислого газа. Исследовано влияние давления и температуры на контур полос без канта и с кантом. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными и квантовомеханическими расчетами показывает хорошее совпадение результатов.

Предложенный ранее [1-3] метод статистического моделирования формы колебательно-вращательных полос поглощения позволяет восстанавливать спектральный ход коэффициента поглощения при заданном модельном потенциале межмолекулярного взаимодействия; этот метод был использован для проведения расчетов в системе CO_2-CO_2 .

При достаточно общих предположениях на основании флуктуационно-диссипационной теоремы спектральный коэффициент поглощения легко связать с Фурье-образом релаксационной функции [усредненной по ансамблю возмущающих молекул функции корреляции (ФК)] дипольного момента поглощающей молекулы $\Phi_\mu(\tau)$. Считая колебательное и вращательное движение в молекуле некоррелированными друг с другом, $\Phi_\mu(\tau)$ можно записать в виде

$$\Phi_\mu(\tau) = \Phi_\mu^e(\tau) \Phi_\mu^r(\tau). \quad (1)$$

Если не учитывать влияние соударений на колебательную энергию молекулы, то роль колебательной ФК $\Phi_\mu^e(\tau)$ сведется просто к тому, что текущая частота соответствующего спектра будет отсчитываться от частоты колебательного перехода ν_0 . Вращательная ФК $\Phi_\mu^r(\tau)$ может быть вычислена в классическом приближении, а при необходимости уточнена введением квантовомеханической поправки [4].

Таким образом, расчет формы колебательно-вращательной полосы для одного конкретного колебательного перехода на частоте ν_0 сводится к вычислению $\Phi_\mu^r(\tau)$ и выполнению ее Фурье-преобразования.

На первом этапе решения динамической части задачи необходимо выбрать тип потенциала взаимодействия и связанное с ним максимальное значение прицельного параметра столкновения (из условия, что парное столкновение молекул вызывает набег фазы, превышающий некоторую определенную величину, например, 0.01 рад). Как показала серия проведенных нами расчетов [1, 2], центральная часть полосы малочувствительна к конкретному виду потенциальной функции, а формы крыла полосы близки одна к другой при использовании изотропной части потенциала в виде функций Морзе и Букингема [2]. В связи с тем, что проведение расчетов с потенциалом Морзе требует несколько меньших затрат машинного времени, в данной работе мы использовали именно потенциальную функцию Морзе. Для получения анизотропной части потен-

циала применялась стандартная процедура разложения ориентационной зависимости потенциала по полиномам Лежандра от косинусов углов, характеризующих ориентацию молекул относительно межмолекулярной оси (углы ϑ_1 и ϑ_2). При этом мы ограничились нулевым и вторым членами разложения. Такая форма анизотропной части потенциала обычно характерна при решении задач о колебательно-вращательной релаксации. Таким образом, использовался потенциал межмолекулярного взаимодействия вида

$$V(R, \vartheta_1, \vartheta_2) = \epsilon \left\{ \exp[-\alpha(R - R_e)] - 2 \exp\left[-\frac{\alpha}{2}(R - R_e)\right] \right\} \times \\ \times (1 + \gamma \cos 2\vartheta_1)(1 + \gamma \cos 2\vartheta_2). \quad (2)$$

Здесь R — расстояние между центрами масс молекул; параметры потенциала для системы CO_2-CO_2 выбраны следующими: $\epsilon/k=190$ К, $R_e=4.5$ Å, $\gamma=0.17$, $\alpha=2.66$ Å⁻¹, k — постоянная Больцмана.

Проведенные нами расчеты показали, что для такого потенциала максимальный прицельный параметр, характеризующий столкновение, составляет величину 7 Å, что почти в два раза превышает газокинетический диаметр молекул, равный 4 Å. Параметры молекулы CO_2 принимались равными: масса $m=7.3 \cdot 10^{-23}$ г, момент инерции $I=7.2 \cdot 10^{-39}$ г·см², вращательная постоянная $B=0.39$ см⁻¹.

Усреднение ФК по параметрам столкновений и интервалам свободного пробега проводилось методом Монте-Карло [2,3]. Молекулы моделировались жесткими ротаторами с непрерывной функцией распределения по частотам вращения, соответствующей распределению молекул по вращательным квантовым числам J

$$P(J) = \frac{2\pi\hbar c B}{kT} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}\right], \quad (3)$$

где c — скорость света, T — абсолютная температура газа.

Частоты, определяемые значением J (которое далее уже теряет свою квантовую природу), в P - и R -ветвях полосы определяются хорошо известным выражением

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2. \quad (4)$$

В этой формуле вращательные постоянные B' и B'' относятся соответственно к нижнему и верхнему колебательным уровням, а параметр m равен $-J$ для P -ветви и $J+1$ для R -ветви.

В случае $B'=B''$ полоса не имеет канта и соотношение (3) может быть приближенно заменено классическим распределением по частотам вращения ω для жесткого ротатора

$$P(\omega) = \frac{I}{kT} |\omega| \exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right). \quad (5)$$

При этом методика расчета формы колебательно-вращательной полосы ничем не отличается от ранее описанной [2].

При наличии канта ($B' \neq B''$) необходимо вводить соответствующую классическую функцию распределения $P(\omega)$ отдельно для P - и R -ветви и находить две ФК дипольного момента $[\Phi_\mu^r(\tau)]_P$ и $[\Phi_\mu^r(\tau)]_R$. Положение канта в R -ветви ($B < B''$) соответствует значению $m = (B' + B'')/2$ ($B'' - B'$). Это накладывает ограничение на максимальное значение возможной частоты свободного вращения для R -ветви ($\omega \leq \omega_{\max}$).

Расчеты были проведены как для полос без канта при использовании выражения (6) для усреднения ФК по частотам свободного вращения, так и для полос с кантом на примере полосы 4.3 мкм с использованием выражений (3) и (4) с параметрами $B'=0.3871$ см⁻¹, $B''=0.3902$ см⁻¹, $\nu_0=2349.14$ см⁻¹ [5] что дает значение $\nu_{\max}^R=49.1$ см⁻¹.

Процедура усреднения с учетом выражений (3) и (4) может быть сведена к следующему. Задается произвольное значение частоты свободного

вращения, затем по формуле (4) находится соответствующее ей значение числа J в P -ветви и по формуле (3) соответствующая вероятность P_R , которая приписывается столкновению для его учета в ФК $[\Phi_r(\tau)]_R$. Если выбранное значение ω удовлетворяет неравенству $\omega \leq \omega_{\max}$, то это же значение частоты свободного вращения с соответствующей вероятностью P_R используется и для расчета ФК $[\Phi_r(\tau)]_R$. Если же $\omega > \omega_{\max}$, то соответствующий процесс столкновения при расчете ФК R -ветви не учитывается. Естественно, что при этом начальные частоты вращения двух сталкивающихся молекул никоим образом не зависят одна от другой.

Поскольку усреднение по интервалам свободного пробега не связано с усреднением по параметрам столкновений, то оказывается возможным проводить расчеты сразу для нескольких значений давления газа.

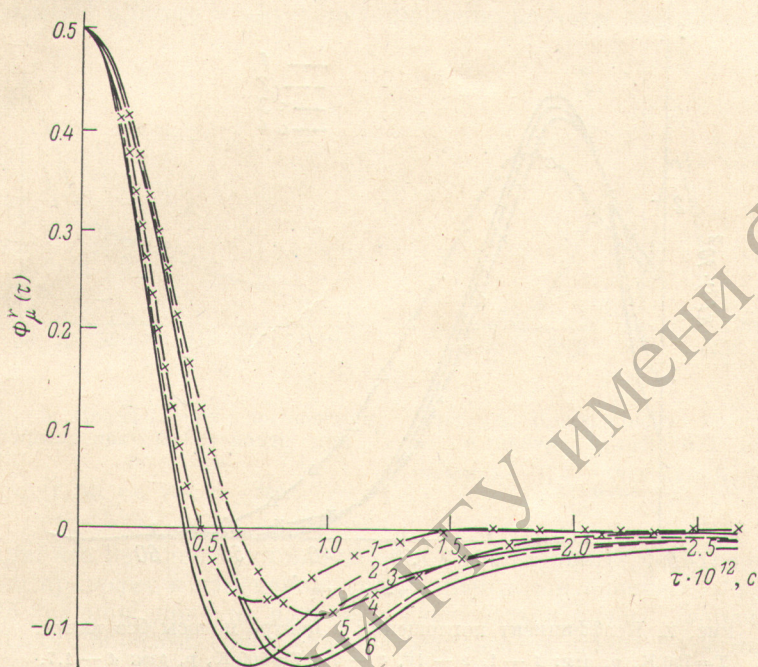


Рис. 1. Функции корреляции дипольного момента.

$T=500$ К, p , атм: 1 — 50, 2 — 10, 3 — 1; $T=300$ К, p , атм: 4 — 85, 5 — 17, 6 — 1.7.

Все вычисления ФК проводились в интервале изменения τ от 0 до $5.1 \cdot 10^{-12}$ с с шагом 10^{-14} с. ФК P - и R -ветвей нормировались таким образом, чтобы их суммарное значение при $\tau=0$ равнялось единице, что соответствует нормировке на единицу интегральной интенсивности полосы. Заметим, что при использовании выражения (5) P - и R -ветви оказываются зеркально симметричными относительно колебательной частоты перехода ν_0 и ФК должна быть нормирована в нуле на 0.5.

Для получения спектральной зависимости коэффициента поглощения $K(\nu)$ при проведении Фурье-преобразования ФК были использованы спектральные окна шириной 6.5, 13 и 26 см^{-1} . Эти значения определяют эффективную разрешающую силу [2].

Для полос без канта вычисления проводились при температурах $T=300$ К (давления $p=1.10$ и 50 атм) и $T=500$ К ($p=1.7$, 17 и 83 атм). На рис. 1 приведены соответствующие функции корреляции для всех перечисленных условий. Отчетливо видны смещение минимума ФК по оси времени при изменении температуры газа и деформация ФК при изменении давления. Во всем интервале рассмотренных значений давления ФК имеет отчетливый минимум, что соответствует возможности отделения P - и R -ветвей при выполнении Фурье-преобразования.

На рис. 2 показана центральная часть полос поглощения при тех же температурах, восстановленная с разрешением 6.5 см^{-1} . С ростом давления обнаруживается размытие максимума функции $K(\nu)$, соответствующее в квантовомеханической модели росту полуширины и перекрыванию отдельных линий поглощения.

На рис. 3 изображены средние значения коэффициента поглощения (с разрешением 13 см^{-1}) в далеком крыле для температур 300 и 500 К и давления 1 атм. Здесь следует отметить, что если в центре полосы зависимость $K(\nu)$ от давления имеет сложный характер, то в крыле при всех рассмотренных значениях давления наблюдается пропорциональность коэффициента поглощения давлению. Поскольку это является и экспе-

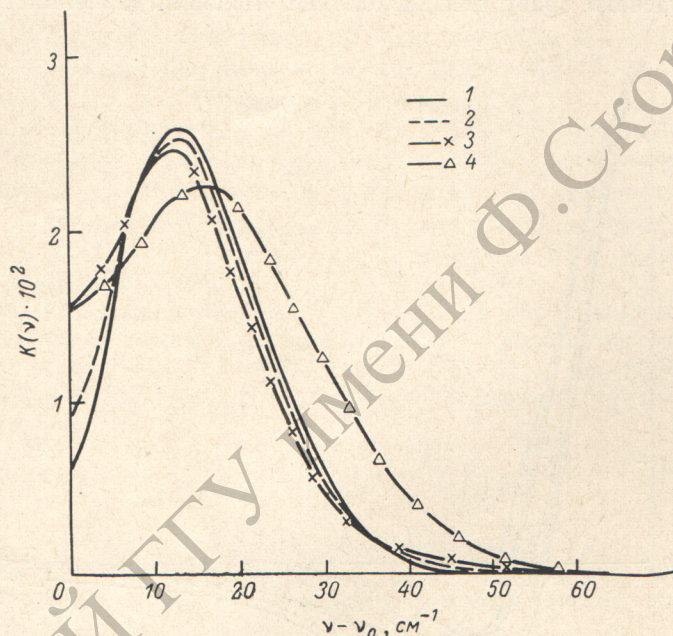


Рис. 2. Коэффициент поглощения в центре полосы без канта.

$T=300 \text{ К}$, p , атм: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 50; $T=500 \text{ К}$, p , атм: 4 — 1.7.

риментально проверенным фактом, то можно рассматривать такой результат как дополнительное подтверждение правильности методики и результатов расчета. Зависимость коэффициента поглощения от температуры в крыле полосы не является монотонной, так как, с одной стороны, она обусловлена изменением формы распределения частот свободного вращения, а с другой стороны — проявлением зависимости коэффициента $K(\nu)$ в крыле от температуры для каждой отдельной фиксированной начальной частоты вращения ν_0^r (классический аналог крыла линии поглощения с центром на частоте ν_0^r). В той области частот, где начальное распределение $P(\omega)$ не сказывается на спектральном ходе $K(\nu)$, кривые для разных температур в логарифмическом масштабе достаточно хорошо описываются линейной функцией, а их наклон несколько меняется при изменении температуры. Это обусловлено тем, что с изменением температуры меняется среднее время столкновения молекул (независимо от конкретного вида потенциала взаимодействия). Известен тот факт, что логарифм времени релаксации, которое в конечном счете выражается через среднее время столкновения, пропорционален $T^{-1/2}$. Предполагая, что зависимость коэффициента поглощения от температуры можно описать функцией вида $(T_0/T)^n$ ($T_0=300 \text{ К}$), можно найти показатель n в этой формуле по результатам нашего расчета. Так как в крыльях полосы, как уже отмечалось [2], наблюдается разброс точек, присущий методу статистических испытаний, то для оценки показателя n использовался метод наименьших квадратов. При этом принималось, что фактор

n не зависит от частоты ν . Полученное таким способом значение n равно 1.9 ± 0.2 . В работе [5] по измерению коэффициента поглощения за кантом полосы 4.3 мкм CO_2 было найдено, что $n=2$. Эта величина, хотя и несколько выше найденного нами значения, но в пределах разброса совпадает с ним. Однако при сравнении результатов наших расчетов с экспериментальными данными необходимо иметь в виду то, что зависимость поглощения от температуры определяется температурной зависимостью чисто вращательных переходов (то, что получено в наших расчетах) и температурной зависимостью интенсивности колебательного перехода (то, что нами не учитывается). В эксперименте также проявляется влияние «горячих» переходов. Поэтому влияние температуры на коэффициент поглощения может быть различным для разных колебательных полос, что приведет к отланию от найденной нами зависимости. Проведенные Осиповым [8] прямые квантовомеханические расчеты для полосы 4.3 мкм

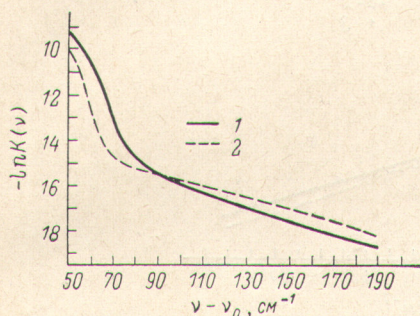


Рис. 3. Коэффициент поглощения в крыле полосы без канта при $p=1$ атм.
 $T, K: 1 - 500, 2 - 300$.

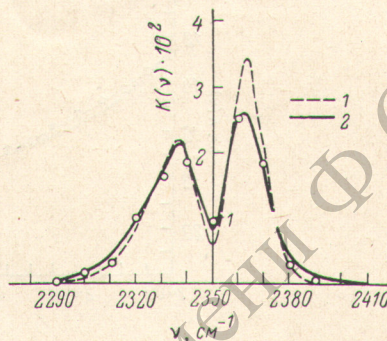


Рис. 4. Коэффициент поглощения в центре полосы 4.3 мкм.
 $p, \text{атм}: 1 - 1, 2 - 10, T=310 K$. Точки — значения S/d .

показали, что изменение интенсивности колебательных переходов практически не приводит к изменению коэффициента поглощения за кантом полосы до тех пор, пока не начинают сказываться слабые «горячие» переходы. Таким образом, сопоставление результатов наших расчетов с экспериментальными данными [5] вполне законно. Однако неясно, чем вызвана такая сильная зависимость коэффициента поглощения от температуры. Поглощение в крыльях полосы определяется крыльями сильных линий и поэтому пропорционально их полуширине, а многочисленные измерения показывают, что она в случае CO_2 приблизительно пропорциональна T^{-1} (исключением является работа [6], где для R -ветви полосы 4.3 мкм CO_2 измерения температурной зависимости полуширины показали, что фактор n меняется в зависимости от вращательного квантового числа и в среднем равен 1.5, а при малых J может быть и больше 2). Возможной причиной большого значения n мы считаем рост относительного числа столкновительных комплексов [3] с уменьшением температуры.

На рис. 4 и 5 приведены результаты, полученные для полосы 4.3 мкм. Отметим, что в отличие от предыдущего случая ФК для P - и R -ветвей значительно отличаются одна от другой. Это приводит к асимметрии полосы поглощения, когда спектральное распределение интенсивности в P - и R -ветвях уже нельзя описывать единообразно. Сложнее в этом случае и зависимость коэффициента поглощения в центре полосы (рис. 4) от давления. При увеличении давления происходит заметное перераспределение интенсивности ветвей, что может быть истолковано в рамках модели $P-R$ -диффузии [7]. Полученные при больших давлениях значения $K(\nu)$ могут быть сравнимы со средним значением интенсивности S/d , рассчитанным квантовомеханически. При давлении 10 атм наблюдается хорошее соответствие между полученными нами значениями $K(\nu)$ и значениями S/d , взятыми из работ [8, 9]. Но наибольший интерес представляет срав-

нение результатов расчета с экспериментальными данными о коэффициенте поглощения за кантом полосы 4.3 мкм. Такое сравнение проведено на рис. 5. На нем нанесены нормированные коэффициенты поглощения, рассчитанные нами и полученные разными авторами на основе экспериментальных данных. Использовались результаты работы [10], где были выполнены расчеты по формуле Бенедикта с параметрами, найденными методом минимизации, по данным [11]. Нанесены также непосредственно данные работы [11] и результаты работы [5] для $T=310$ К. Приведенные экспериментальные данные предварительно нормировались на интегральную интенсивность полосы 4.3 мкм, которая принималась равной $2700\text{см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ при нормальных условиях. Как видно из рис. 5, совпадение результатов следует признать очень хорошим, если учесть, что в расчете не применялось ни одного параметра подгонки. Расхождение по абсолютной

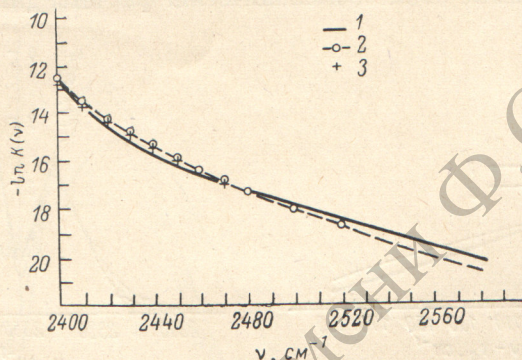


Рис. 5. Коэффициент поглощения за кантом полосы 4.3 мкм.

1 — результаты расчета авторов, 2 — данные работы [11], 3 — данные работы [5].

величине и по спектральному ходу объясняется тем, что в расчетах использовался потенциал Морзе. Как следует из результатов работы авторов [2], коэффициент поглощения в крыле для потенциала Букингема имеет более плавную зависимость от частоты. Если учесть это обстоятельство, то рассчитанные значения практически попадут на экспериментальные кривые.

Таким образом, предложенный метод статистического моделирования позволяет в классическом приближении при условии правильного задания потенциала межмолекулярного взаимодействия рассчитать контур полосы поглощения, хорошо согласующийся с экспериментально определенным, в том числе в далеких крыльях (учет квантовомеханической поправки [4] позволит распространить результаты в область очень далеких частот $\nu \rightarrow \nu_0$). Если предположить, что форма вращательной полосы не зависит от типа колебательного перехода, то, используя известные интенсивности колебательных переходов, можно применить полученные результаты для расчета спектра поглощения с неразрешенной вращательной структурой.

В заключение отметим, что предложенный метод статистического моделирования при введении некоторых дополнительных предположений может быть применен и для расчета формы полос поглощения более сложных молекул. Результаты таких расчетов будут опубликованы.

С другой стороны, экспериментальные исследования поглощения вдали от центра полосы (лучше всего за кантом с невысоким разрешением, но при больших оптических плотностях) открывают широкие возможности для изучения потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Литература

- [1] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. В сб.: Теоретическая спектроскопия. Тез. докл. XVIII Всесоюз. съезда по спектроскопии, 37, М., 1977.
- [2] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. Опт. и спектр., 45, 75, 1978.

- [3] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. *Опт. и спектр.*, 42, 1063, 1977.
[4] S. Bratoz, J. Rios, J. Guissani. *J. Chem. Phys.*, 52, 439, 1970.
[5] М. О. Буланн. В сб.: *Проблемы физики атмосферы*. № 13, ЛГУ, Л., 1976.
[6] L. D. Tubbs, D. Williams. *J. Opt. Soc. Am.*, 62, 284, 1972.
[7] А. И. Бурштейн, М. Л. Стрекалов, С. И. Темкин. *ЖЭТФ*, 66, 899, 1974.
[8] В. М. Осипов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, Л., 1971.
[9] А. П. Гальцев, В. М. Осипов. *Изв. АН СССР, ФАО*, 9, 1097, 1973.
[10] А. П. Гальцев, В. М. Осипов, Т. А. Шереметьева. *Изв. АН СССР, ФАО*, 9, 1195, 1973.
[11] D. Burch, D. Gryvnaк, P. Patty, C. Bartky. *J. Opt. Soc. Am.*, 59, 267, 1969.

Поступило в Редакцию 1 июня 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины