

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЗА КАНТОМ ПОЛОС УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

А. П. Гальцев и В. В. Цуканов

Кратко описан уточненный метод расчета спектрального коэффициента поглощения колебательно-вращательных полос. Изучено влияние температуры на коэффициент поглощения за кантом полосы ν_3 углекислого газа. Показано, что эта зависимость имеет разный характер на различных расстояниях от канта и определяется видом потенциала межмолекулярного взаимодействия, что позволяет восстанавливать его по экспериментальным данным, полученным при разных температурах.

Изучение температурной зависимости коэффициента поглощения газовых сред имеет большое научное и прикладное значение. Однако в настоящее время не существует теоретических работ, достаточно убедительно интерпретирующих экспериментальные данные о характере изменения с температурой как параметров спектральных линий, так и непрерывного поглощения за пределами отдельных колебательно-вращательных полос. Кроме того, нет и экспериментальных работ, в которых было бы изучено поведение спектрального коэффициента поглощения в широком диапазоне изменения температуры и на различных смещенных от центра полос частотах.

Исследование температурной зависимости может дать много полезной информации о характере межмолекулярных сил, так как динамика межмолекулярных столкновений в основном определяется именно поступательной энергией взаимодействующих частиц. Ясно, например, что, хотя с увеличением температуры уменьшается среднее время взаимодействия молекул, одновременно растет влияние короткодействующего потенциала отталкивания, о котором имеется довольно мало априорной информации.

Нами была поставлена задача изучить температурную зависимость коэффициента поглощения за кантами полос углекислого газа на примере полосы ν_3 с помощью разработанного ранее метода статистического моделирования [1].

Как известно, спектральный коэффициент поглощения связан с фурье-образом функции корреляции (ФК) дипольного момента поглощающей молекулы $\Phi_{\alpha\beta}(\tau)$ (индексы α и β характеризуют колебательные квантовые числа состояний перехода) [2, 3].

Считая колебательное и вращательное движения молекулы некоррелированными [4], можно $\Phi_{\alpha\beta}$ свести к вращательной ФК

$$\Phi_{\alpha\beta}(\tau) = \Phi^r(\tau) = \langle \mathbf{u}(\tau) \mathbf{u}(0) \rangle, \quad (1)$$

где $\mathbf{u}$ — единичный вектор дипольного момента молекулы.

Зависимость формы полосы от колебательной энергии, таким образом, будем считать обусловленной зависимостью от колебательных состояний параметров модельной потенциальной функции, описывающей взаимодействие молекул [5, 6].

Вращательная ФК допускает классическое вычисление, а при необходимости ФК на коротких временах [7]. При этом с точностью до $O(\hbar^2)$ фурье-образ классической ФК просто домножается на величину $\exp(-\hbar\omega^r/2kT)$.

Если ввести угол отклонения оси симметрии молекулы за время $\tau - \Theta(\tau)$, то (1) примет вид [8, 9]

$$\Phi^r(\tau) = \langle \cos \{ \Theta(\tau) \} \rangle. \quad (2)$$

Скобки здесь обозначают статистическое усреднение.

Усреднение ФК по интервалам свободного пробега можно провести аналитически. Пусть $[\Phi^r(\tau)]_1$ — ФК с учетом единичного столкновения. Тогда

$$\Phi^r(\tau) = \langle [\Phi^r(\tau)]_1 \rangle_{\text{анс}}. \quad (3)$$

Вводя случайный параметр t_0 , характеризующий начало столкновения, перепишем соотношение (2) для $[\Phi^r(\tau)]_1$

$$[\Phi^r(\tau)]_1 = \left\langle \cos \left[\int_0^{t_0} \omega^r(t) dt + \int_{t_0}^{\tau} \omega^r(t) dt \right] \right\rangle = \left\langle \cos \left[\omega_0^r t_0 + \int_{t_0}^{\tau} \omega^r(t) dt \right] \right\rangle_{t_0}, \quad (4)$$

где ω_0^r — частота свободного вращения молекулы. Так как

$$\int_0^{\tau-t_0} \omega^r(t) dt = \begin{cases} \int_0^{\tau-t_0} \omega^r(t) dt, & t_0 \leq \tau, \\ \omega_0^r(\tau - t_0), & t_0 > \tau, \end{cases} \quad (5)$$

то после замены переменных в интеграле и усреднения по t_0 при заданной плотности распределения $P(t_0)$

$$[\Phi^r(\tau)]_1 = \int_0^{\tau} dt_0 P(t_0) \cos \left[\omega_0^r t_0 + \int_0^{\tau-t_0} \omega^r(t) dt \right] + \int_{\tau}^{\infty} dt_0 P(t_0) \cos(\omega_0^r t_0). \quad (6)$$

Усредняя это выражение по начальным частотам свободного вращения и задаваясь пуассоновской плотностью распределения $P(t_0)$ со средним временем свободного пробега τ_0 , получим

$$\begin{aligned} [\Phi^r(\tau)]_1 = & (1/\tau_0) \int_0^{\tau} dt_0 \exp(-t_0/\tau_0) \int_0^{\infty} d\omega_0^r P(\omega_0^r) \cos \left[\omega_0^r t_0 + \int_0^{\tau-t_0} \omega^r(t) dt \right] + \\ & + \exp(-\tau/\tau_0) \int_0^{\infty} d\omega_0^r P(\omega_0^r) \cos \omega_0^r \tau \equiv \Phi_1(\tau) + \Phi_2(\tau). \end{aligned} \quad (7)$$

Последнее соотношение показывает, что ФК распадается на две части, одна из которых (Φ_2) не зависит вообще от конкретного вида столкновения и при данных термодинамических параметрах среды может быть вычислена сразу. Она имеет смысл ФК, получаемой в ударном приближении (в модели j -диффузии). Кстати, τ_0 в ударном приближении является подгоночным параметром. Вторая часть (Φ_1) описывает вклад в ФК, обусловленный эволюцией ω^r в ходе столкновения. Заметим, что в выражении для Φ_1 в аргументе косинуса можно положить $t_0 = 0$, считая слагаемое $\omega_0^r t_0$ начальной фазой свободного вращения, а член

$\int_0^{\tau-t_0} \omega^r(t) dt$ — набегом фазы в течение столкновения $\Delta\varphi(\tau)$. Тогда

$$\Phi_1(\tau) = [1 - \exp(-\tau/\tau_0)] \int_0^{\infty} d\omega_0^r P(\omega_0^r) \cos[\Delta\varphi(\tau)]. \quad (8)$$

Это результат, аналогичный ранее полученному в работе [10] для ФК в случае отдельной линии поглощения.

Статистическое усреднение ФК, включающее в себя усреднение по параметрам столкновений, проводилось методом Монте-Карло [1, 11]. При построении $\omega^r(t)$ использовалась компланарная модель столкновений [12], примени-

мость которой показана в ряде работ, посвященных изучению динамики межмолекулярных столкновений (например, [3, 13]).

Результатом статистического моделирования процессов межмолекулярных взаимодействий является получение оценки ФК на конечном интервале $[0, \tau_{\max}]$ с заданным шагом по времени. Для определения коэффициента поглощения требуется осуществить ее фурье-преобразование. Чтобы полученная оценка спектра была состоятельной, необходимо провести сглаживание фурье-образа ФК по частоте, домножая ФК на весовую функцию $A(\tau)$ [14, 15]. Нами использовались функции вида

$$A(\tau) = \sin(\pi\tau/\tau_m)/(\pi\tau/\tau_m) \quad (9)$$

(оценка Пугачева—Даниэля), обеспечивающая разрешение $\Delta f = \tau_m^{-1}$, и

$$A(\tau) = [1 + \cos(\pi\tau/\tau_m)]/2 \quad (10)$$

(оценка Блэкмана—Тьюки).

Необходимо заметить, что в вычисленный спектр значительные ошибки на больших смещенных частотах вносит постоянная составляющая ФК Φ_0 , которая присутствует в оценке ФК на конечном интервале. Легко показать, в частности, что при использовании прямоугольного спектрального окна (оценка Пугачева—Даниэля) наличие постоянной составляющей в ФК приводит к появлению в спектре на частоте $k\Delta\omega$ «паразитной» функции вида $\frac{\Phi_0}{2\pi} \{ \text{si}[(k+1)\pi] - \text{si}[(k-1)\pi] \}$, где si — интегральный синус. Как известно, асимптотика этой функции при $k \rightarrow \infty$ имеет вид $\text{si}(k\pi) \sim (\pi/2) - \frac{(-1)^k}{k\pi} \left[1 - \frac{2!}{k^2\pi^2} + \frac{4!}{k^4\pi^4} \dots \right]$ [16], т. е. представляет собой очень медленно меняющуюся функцию по сравнению с «полезным» спектром. При этом появляются локальные максимумы, минимумы и отрицательные значения спектра. Таким образом, на больших смещенных частотах «отношение сигнала к шуму» будет много меньше единицы. Чтобы избежать этого, нужно устранить постоянную составляющую из оценки ФК, например, с помощью цифровой фильтрации [14, 17, 18].

Кроме того, в полученном спектре всегда наблюдается статистический шум, для уменьшения которого можно применять полиномиальное сглаживание по методу наименьших квадратов [19, 20]. Обычно в наших расчетах использовался полином 2—3-го порядка со сглаживанием по 9—11 точкам.

Реальное взаимодействие молекул следует описывать в терминах многомерных поверхностей потенциальных энергий [21, 22], представляющих энергию системы в виде функции конфигураций отдельных молекул, относительных расстояний и взаимных ориентаций. Однако ввиду трудностей вычислительного характера обычно постулируют те или иные модельные функции, описывающие взаимодействие молекул. Поскольку проведенные ранее расчеты [1] показали хорошее согласие с экспериментальными данными, нами опять был использован модельный потенциал Морзе

$$V(R, \vartheta_1, \vartheta_2) = \varepsilon \{ \exp[-\alpha(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_e)/2] \} \times \\ \times (1 + \gamma \cos 2\vartheta_1)(1 + \gamma \cos 2\vartheta_2). \quad (11)$$

Здесь R — расстояние между центрами масс молекул; параметры потенциальной функции: $\varepsilon/k = 190$ К, $R_e = 4.5$ Å, $\gamma = 0.17$, $\alpha = 2.66$ Å⁻¹. С этим потенциалом были проведены расчеты для $T = 200, 300, 500, 700$ и 1000 К и давлений $p = 1, 10, 50$ атм.

Кроме того, использовался и потенциал типа Кихары с учетом квадруполь-квадрупольного взаимодействия [23, 24]

$$V(R, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1, \varphi_2) = \varepsilon_0 [(R_0/R)^{12} - (R_0/R)^6] + 3/4 (Q^2/R^5) f(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1, \varphi_2). \quad (12)$$

В этом выражении $\varepsilon_0/k = 316$ К, $R_0 = 3.3$ Å, $Q = -4.3$ ед. СГСЭ; $\tilde{R} = R - r_0$ — минимальное расстояние между «непроницаемыми молекулярными ядрами», $r_0 = 2.3$ Å — размеры ядра; $R > r_0$; функция f зависит от ориентационных углов

ϑ_1, ϑ_2 и φ_1, φ_2 , характеризующих положение молекул относительно межмолекулярной оси

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1, \varphi_2) = 1 - 5 \cos^2 \vartheta_1 - 5 \cos^2 \vartheta_2 - 15 \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 + \\ + 2 [4 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]^2. \quad (13)$$

Естественно, что в компланарном приближении $\varphi_1 = \varphi_2$. С этим потенциалом расчеты проводились для $T=200, 300, 500$ и 1000 К при $p=1, 10$ и 50 атм.

На рис. 1 изображены в полулогарифмическом масштабе (в произвольных единицах энергии) потенциальные функции (11) и (12) для некоторых ориентаций молекул и усредненные по углам ϑ_1 и ϑ_2 . Видно, что в области $R > 5 \text{ \AA}$ эти зависимости близки, а в области сильного отталкивания резко отличаются друг от друга, хотя и могут быть приближены, если ввести в потенциал (11) такое же

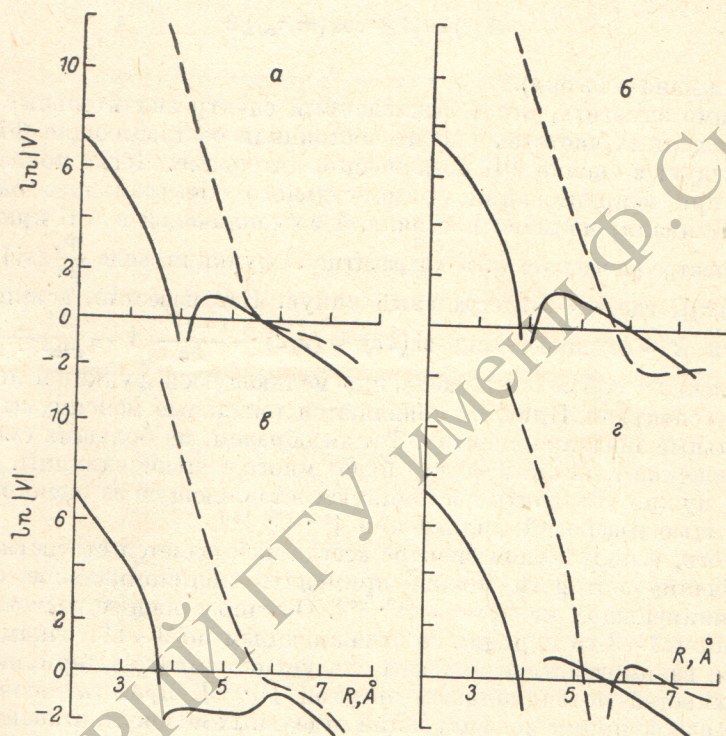


Рис. 1. Потенциальные функции $V(R)$.

Сплошная линия — (11), штриховая — (12). а — усредненные по ориентациям молекул; б — при $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 0$; в — при $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \pi/2$; г — при $\vartheta_1 = 0, \vartheta_2 = \pi/2$.

«жесткое ядро», как и в (12). Таким образом, можно ожидать, что коэффициенты поглощения, рассчитанные с потенциалами (11) и (12), будут сильно отличаться друг от друга.

На рис. 2 приведена полученная зависимость $K(\nu)$ за кантом полосы для обоих потенциалов при $T=300$ К. Там же нанесены данные работ [25] и [26], нормированные на интегральную интенсивность полосы, равную $2700 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Некоторое отличие от результатов работы [1] объясняется различным разрешением (в данном случае оно составляло 5 см^{-1}). Из приведенной зависимости видно, что известная эмпирическая формула Бенедикта, на основании которой и построено $K(\nu)$ по данным работы [26], описывает коэффициент поглощения лишь в ограниченном диапазоне частот. В частности, как видно из рис. 2, коэффициент поглощения начиная с $\nu \sim 2450 \text{ см}^{-1}$ убывает медленнее, чем это предсказывает эмпирическая формула. Подобное поведение коэффициента поглощения отмечено в работе [27].

Заметим, что сравнение с экспериментальными данными несколько осложнено наличием в рассматриваемой области частот «горячих» переходов, которые

при температурах 500, 700 и тем более 1000 К сильно меняют ход $K(\nu)$ за кантом полосы ν_3 .

Интересно проследить за изменением коэффициента поглощения с температурой на различных фиксированных расстояниях от канта. Такая зависимость для потенциала (11) представлена на рис. 3. Видно, что на небольших смещенных частотах (кривая 1) коэффициент поглощения резко спадает при увеличении температуры. Этот результат напоминает полученные в работе [28] результаты температурной зависимости профиля индуцированной столкновениями полосы 7.5 мкм CO_2 . Такая близость результатов и неудивительна, если учесть, что по физической природе процессы столкновительного уширения спектральных линий (в области далеких крыльев) и процессы, обуславливающие индуцированное поглощение, очень близки. При увеличении расстояния от канта (кривая 2) температурная зависимость $K(T)$ становится все более слабой, а затем (кривая 3) переходит в противоположную — с ростом температуры растет и коэффициент поглощения.

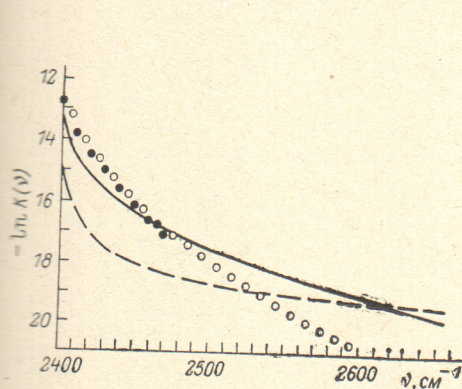


Рис. 2. Ход коэффициента поглощения за кантом полосы ν_3 .

Сплошная линия — результаты расчета с потенциалом (11), штриховая — с потенциалом (12). Точки и кружки — данные работ [25] и [28] соответственно.

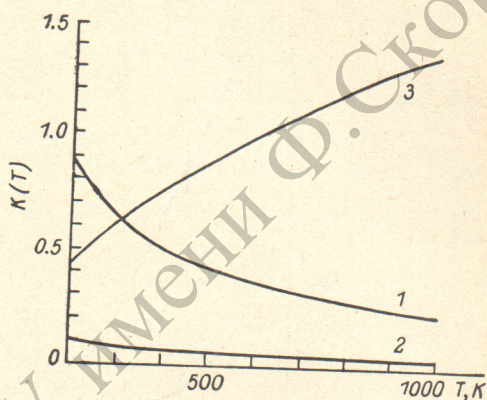


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения от температуры на разных частотах [потенциал (11)].

1 — $\nu = 2450 \text{ см}^{-1}$, $K \cdot 10^7$, 2 — $\nu = 2600 \text{ см}^{-1}$, $K \cdot 10^7$, 3 — $\nu = 3000 \text{ см}^{-1}$, $K \cdot 10^8 \text{ см}$.

Полученные данные представляются нам чрезвычайно интересными. В большинстве случаев температурное изменение коэффициента поглощения (как и уширения отдельных линий) описывается степенной зависимостью вида $K(T) = K(T_0)(T_0/T)^n$. Следует ожидать, что в этом выражении показатель степени n является функцией частоты. Мы попытались найти эту зависимость для потенциалов (11) и (12) в среднем для диапазона температур $200 \div 1000 \text{ К}$. Полученный результат отображен на рис. 4. Обе кривые качественно напоминают друг друга и при стремлении $\nu \rightarrow \infty$ асимптотически приближаются к значению $n = -1$. При малых же смещенных частотах различие в n очень велико. Для потенциальной функции Морзе в работе [1] мы нашли $n = 1.9 \pm 0.2$ в области частот $2400 \div 2550 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с полученным экспериментальным значением $n = 2$ [25]. Видно, что это близко к среднему значению n в указанном диапазоне частот.

Такой ход температурной зависимости коэффициента поглощения может быть, по-видимому, объяснен следующим образом. Флуктуации частоты вращения молекулы, вызванные столкновениями, могут иметь двойкий характер. В одном случае может произвольно измениться фаза, в то время как вращательная энергия останется постоянной (упругие, или адиабатические столкновения), а в другом случае может измениться и вращательная энергия (неупругие, или неадиабатические столкновения). Оба эти процесса, вызывающие сдвиг фазы при столкновениях, влияют на формирование контура полосы, но в разных частях спектра в разной степени. Как показано в работах авторов [10, 12], в далеком крыле основную роль в формировании $K(\nu)$ играют именно неадиабатиче-

ские процессы. Известно, что при взаимодействиях вероятность перехода оказывается либо пропорциональной температуре, если основной вклад вносят короткодействующие силы отталкивания, либо обратно пропорциональной температуре, если переходы вызваны далекодействующими силами притяжения [29]. Подобный же результат при изучении констант скоростей колебательно-вращательных переходов получен и в работах [30-32]. Однако непосредственно за кантом зависимость коэффициента поглощения от температуры гораздо сильнее, чем T^{-1} .

Нами уже делалась попытка объяснить это влиянием столкновительных комплексов [1]. Подобная интерпретация появилась и в работе [33], где в рамках модели плоских колеблющихся ротаторов показано, что температурная зависимость вероятности колебательно-вращательных переходов в области 200-300 К пропорциональна $T^{-1.6}$, а в области 300-600 К — $T^{-1.4}$. Это объясняется ролью долгоживущих столкновений, доля которых с ростом температуры уменьшается.

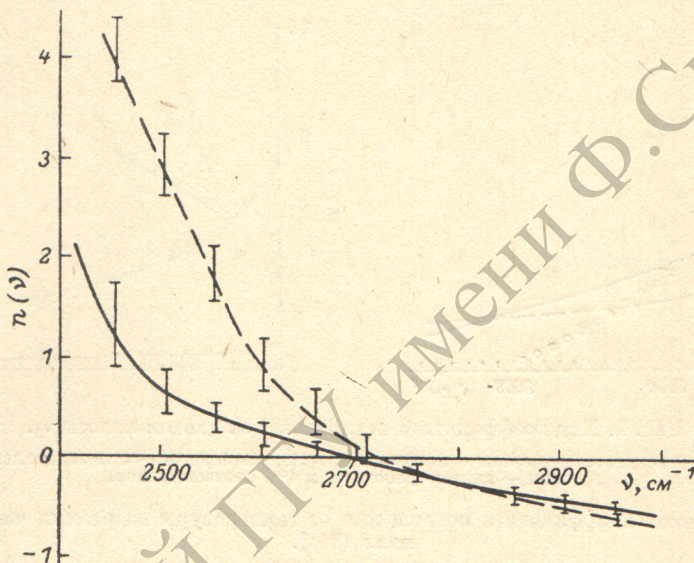


Рис. 4. Зависимости $n(\nu)$ для потенциала (11) — сплошная линия и для потенциала (12) — штриховая.

Если сравнить обе зависимости $n(\nu)$, то можно отметить, что в области частот 2400-2500 cm^{-1} результаты расчета близки к экспериментальным для потенциала типа Морзе и сильно отличаются от результатов, полученных для потенциала типа Рихары. Это, по-видимому, обусловлено тем, что во втором случае отсутствует экспоненциальный член, учитывающий перекрытие электронных оболочек молекул при столкновении, и, кроме того, анизотропным является только член потенциальной функции, описывающий квадруполь-квадрупольное взаимодействие.

Полученное столь резкое различие в поведении $n(\nu)$ для разных потенциалов позволяет надеяться, что именно с привлечением данных о температурной зависимости коэффициента поглощения можно успешно решать задачу о восстановлении потенциалов взаимодействия, в том числе и на малых межмолекулярных расстояниях, где мультипольное разложение потенциала неприменимо [22, 34].

Физически очевидно, что у релаксационных процессов, спектров, индуцируемых столкновениями, и процессов формирования далеких крыльев линий и полос поглощения существует много общих черт, поскольку все эти процессы происходят на близких расстояниях между молекулами и за короткие интервалы времени. Однако для решения задачи о восстановлении вида потенциала межмолекулярного взаимодействия следует отдать предпочтение последнему явлению — формированию крыла в полосе поглощения, так как именно спек-

тральный ход коэффициента поглощения и его температурная зависимость наиболее чувствительны к виду потенциала на разных межмолекулярных расстояниях, а также форме его анизотропной части.

Литература

- [1] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. *Опт. и спектр.*, **46**, 467, 1979.
- [2] Y. Guissani. Theories des spectres infra-rouges des liquides. Forme des bandes isolées associées aux modes normaux non dégénérés des molécules polyatomiques dissoutes dans des solvants inertes. These doct. Sci. phys. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, 1977.
- [3] S. Bratos, J. Rios, Y. Quissani. *J. Chem. Phys.*, **52**, 439, 1970.
- [4] D. Micha. *J. Chem. Phys.*, **70**, 3165, 1979.
- [5] E. Dougherty, H. Rabitz, J. Detrich, R. Conn. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4742, 1977.
- [6] G. A. Parker, R. T. Pack. *J. Chem. Phys.*, **69**, 3268, 1978.
- [7] P. Schofield. *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 239, 1960.
- [8] S. Dattagupta, A. K. Sood. *Pramana*, **13**, 423, 1979.
- [9] E. P. Gross, J. Otieno-Malo. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2229, 1972.
- [10] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. *Опт. и спектр.*, **47**, 463, 1979.
- [11] R. N. Porter, L. M. Raff. *Dyn. Mol. Collisions*, Part B, 1976.
- [12] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. *Опт. и спектр.*, **42**, 1063, 1977.
- [13] M. Pattengill. *J. Chem. Phys.*, **68**, 3315, 1978.
- [14] Г. Дженкинс, Д. Ваттс. *Спектральный анализ и его приложения*, вып. 2. Мир, М., 1972.
- [15] Т. Андерсон. *Статистический анализ временных рядов*. Мир, М., 1976.
- [16] *Справочник по специальным функциям*. Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. Наука, М., 1979.
- [17] А. В. Оппенгейм, Р. В. Шафер. *Цифровая обработка сигналов*. Связь, М., 1979.
- [18] A. K. Atakan, W. E. Blass, D. E. Jennings. *Appl. Spectrosc.*, **34**, 369, 1980.
- [19] A. Savitzky, M. J. E. Golay. *Analyt. Chem.*, **36**, 1627, 1964.
- [20] Т. Такизава. Нихон дайгаку букригакубу сидзэн кагаку кэнкюсё кэнкю кий, № 13, 4/1, 1978.
- [21] В. Б. Леонас. *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Физ. атома и молекулы. Оптика. Магнитный резонанс*, **1**, 1980.
- [22] И. Г. Каплан, О. Б. Родимова. *УФН*, **126**, 403, 1978.
- [23] A. Koide, T. Kihara. *Chem. Phys.*, **5**, 34, 1974.
- [24] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. *Опт. и спектр.*, **45**, 75, 1978.
- [25] М. О. Буланин. *Проблемы физики атмосферы*, вып. 13, 14, Л., 1976.
- [26] D. Burch, D. Gruvnaк, R. Patty, Ch. Bartky. *JOSA*, **59**, 267, 1969.
- [27] F. D. Roney. *Opt. Lett.*, **6**, 451, 1981.
- [28] L. Mannik, J. Stryland. *Can. J. Phys.*, **50**, 1355, 1975.
- [29] В. М. Кондратьев, Е. Е. Никитин. *Химические процессы в газах*. Наука, М., 1981.
- [30] A. E. De Pristo, H. Rabitz. *Chem. Phys.*, **44**, 171, 1979.
- [31] H. T. Powell. *J. Chem. Phys.*, **63**, 2635, 1975.
- [32] K. Takayanagi. *Rotational and vibrational transitions in molecular collisions. Mod. Develop. Shock Res. Proc. 10th Int. Shock Tube Symp., Kyoto, 1975. S1*, 67, 1975.
- [33] H. K. Shin, Y. H. Kim. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3186, 1980.
- [34] Ng Kin Chue, W. J. Meath, A. R. Alnatt. *Mol. Phys.*, **33**, 699, 1977.

Поступило в Редакцию 9 октября 1981 г.