

Расчет коэффициента континуального поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 в смеси с аргоном на основе асимптотической теории крыльев линий

О.Б. Родимова^{✉*}

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

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.;
после доработки 14.08.2023 г.;
принята к печати 1.11.2023 г.

Поглощение углекислым газом при уширении аргоном рассматривается на основе асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ). Найдены параметры контура линии, связанные с классическим потенциалом, который, согласно АТКЛ, определяет движение центров масс молекул, и квантовым потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Температурная зависимость поглощения CO_2 —Ar за кантом полосы 4,3 мкм объяснена изменением классического потенциала, описывающего поведение второго вириального коэффициента в рассматриваемой области температур.

Ключевые слова: углекислый газ, уширение аргоном, крылья линий, второй вириальный коэффициент; carbon dioxide, the Ar broadening, spectral line wings, second virial coefficient.

Введение

Известно, что поглощение углекислым газом в крыльях колебательных полос в широком диапазоне давлений не может быть описано как обусловленное суммой отдельных линий с лоренцевским контуром на расстояниях от центров линий более десятков и сотен полуширин. В этом отношении наиболее подробно экспериментально исследован интервал в коротковолновом крыле полосы 4,3 мкм CO_2 . Работа [1] является одной из первых, где обнаружено экспоненциальное уменьшение с частотой поглощения в чистом CO_2 и смесях CO_2 с O_2 и N_2 . Наличие экспоненциального спада в далеких крыльях полос CO_2 было зафиксировано в публикации [2], в которой, кроме крыльев полосы 4,3 мкм, рассматривались также крылья полос 1,4 и 2,7 мкм в случае самоуширения и уширения газами O_2 , N_2 , Ar, He, H_2 . Особый интерес представляют измерения поглощения CO_2 в смесях с благородными газами, так как соответствующие расчеты в рамках теоретических моделей представляются более простыми, чем в случае уширения молекулярными газами, и дают больше возможностей для анализа. В работах [3–6] проведены измерения в микроокнах и крыле полосы 4,3 мкм CO_2 , в том числе и при уширении аргоном. В [7, 8] поглощение CO_2 —Ar в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 измерено при комнатной и повышенной температурах.

Правильное моделирование поглощения в крыльях колебательных полос CO_2 важно прежде всего для описания распространения излучения в атмосферах Земли и планет. В описании поглощения в крыльях полос CO_2 преобладают две версии. Одна из них представляет его как суммарный эффект далеких крыльев линий, имеющих нелоренцевскую форму, что может быть, в частности, нарушением ударного приближения (см., например, [9, 10]). С другой стороны, в течение длительного времени считалось, что поглощение в крыле полосы является следствием интерференции линий полосы, которая меняет их контур на больших смещенных частотах. Один из вариантов учета интерференции линий без нарушения ударного приближения применяется в [11] в большом спектральном интервале, от 750 до 8500 cm^{-1} , и демонстрирует удовлетворительное согласие с измерениями для центров полос и близких крыльев.

Поглощение CO_2 —Ar в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 было рассчитано в рамках ранней версии асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) в [12]; результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Расчет поглощения CO_2 —Ar с помощью «обобщенного» контура, получаемого исходя из принципов АТКЛ, но со значительными ограничениями, описан в [13]. Применение разных способов учета интерференции линий в этой области нельзя было назвать достаточно успешным (см., например, рис. 5 в [7]). В [11] было признано, что интерференция линий все же не в состоянии описать поведение

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

в далеких крыльях, так что приходится вводить эмпирические соотношения для коэффициентов поглощения. Более того, сейчас принято считать [14], что существующие модели интерференции применимы только на частотах, не слишком удаленных от центров линий. Проблемы учета интерференции при больших смещенных частотах теоретически рассмотрены в [15]. В последние годы широко распространены расчеты молекулярного поглощения на основе методов классической динамики [16, 17]. Их преимущество состоит в том, что они позволяют выделить ответственные за поглощение доли свободных пар стабильных и метастабильных димеров, конкретизируя тем самым природу континуального поглощения. Поглощение $\text{CO}_2\text{--Ar}$ в крыле полосы ν_3 в зависимости от температуры не рассматривалось с этих позиций.

Цель работы — исследовать температурную зависимость поглощения $\text{CO}_2\text{--Ar}$ в крыле полосы 4,3 мкм на основе экспериментальных данных [7, 8].

1. Поглощение $\text{CO}_2\text{--Ar}$ при температуре 296 К

В выражение для коэффициента поглощения в АТКЛ входят две группы параметров [9, 10]. Одна относится к классическому потенциалу взаимодействия молекул, ответственному за движение центра масс молекул, другая — к разности квантовых потенциалов взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях.

В работах [12, 13] классический потенциал $V(\epsilon, \sigma)$, управляющий движением центров масс, брался в виде потенциала Леннарда–Джонса с $\epsilon/k = 153$ К, $\sigma = 3,7$ Å, получаемыми на основе комбинационных правил из соответствующих параметров для чистых газов [18]. Разность квантовых потенциалов аппроксимировалась набором двух одночленов с обратной зависимостью от расстояния между центрами масс сталкивающихся молекул $r_{an} = C_{an}/|\omega - \omega_j|^{1/a_n}$, переходящих один в другой по мере роста отстройки частоты от центра линии; ω_j — центр линии; ω — текущая частота. Параметры a_n , C_{an} , D_{an} (D_{an} — множитель, относящийся к одночлену в целом) находились путем подгонки вычисленных коэффициентов поглощения к экспериментальным значениям. Как выяснилось далее, классический потенциал $V(\epsilon, \sigma)$ в рамках полуклассического представления [19] входит в выражение для второго вириального коэффициента $B(T)$. Это давало возможность связать параметры классического потенциала с температурной зависимостью второго вириального коэффициента (рис. 1). Видно, что расчет $B(T)$ с $\epsilon/k = 140$ К, $\sigma = 8$ Å хорошо описывает поведение $B(T)$ в области комнатных температур.

Параметры квантового потенциала снова находились из подгонки расчетных значений коэффициента поглощения к экспериментальным при комнатной температуре и по определению от температуры не зависят: $a_4 = 4,0$; $C_{a_4} = 5,0$; $D_{a_4} = 0,48$;

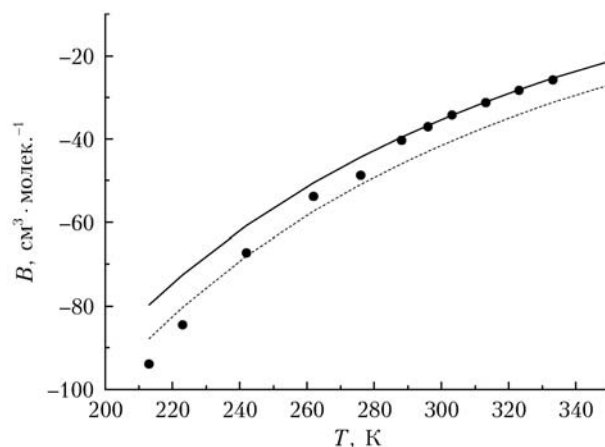


Рис. 1. Второй вириальный коэффициент системы $\text{CO}_2\text{--Ar}$ в зависимости от температуры: кружки — экспериментальные данные из работы [20]; сплошная кривая — расчет $B(T)$ [18, формула (4.8)] с потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами $\epsilon/k = 140$ К, $\sigma = 3,8$ Å; пунктирная кривая — расчет $B(T)$ с потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами $\epsilon/k = 153$ К, $\sigma = 3,7$ Å

$a_{13} = 13,0$, $C_{a_{13}} = 4,92$, $D_{a_{13}} = 0,0045$; $a_{15} = 15,0$, $C_{a_{15}} = 5,0$, $D_{a_{15}} = 0,00015$. Числа 4, 15, 13 в индексах возникают при аппроксимации кривой, представляющей разность энергий взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных (межмолекулярных) состояниях. Эта кривая зависит от расстояния между центрами масс молекул r_{an} . На рис. 2 показан полученный при этом контур спектральной линии. Коэффициент поглощения на данной частоте обусловлен суммой вкладов линий с контуром, отличным от лоренцевского на больших смещенных частотах. Параметры линий взяты из базы данных HITRAN2004. Выражение для расчета коэффициента поглощения можно найти, например, в [21], формулы (1), (2) в [9, 10].

Рис. 3 иллюстрирует полученные результаты в сравнении с имеющимися экспериментальными

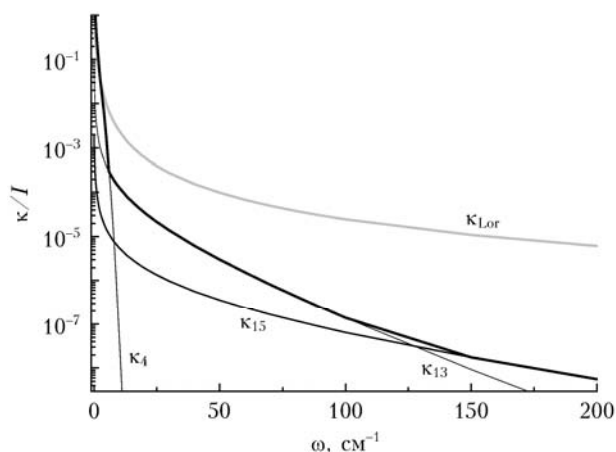


Рис. 2. Коэффициент поглощения отдельной линии CO_2 при уширении аргоном, $\omega = 0$ — центр линии; серая кривая — лоренцевский контур; κ_4 , κ_{13} , κ_{15} — части контура, описываемые соответствующими одночленами; полужирная кривая — результирующий контур

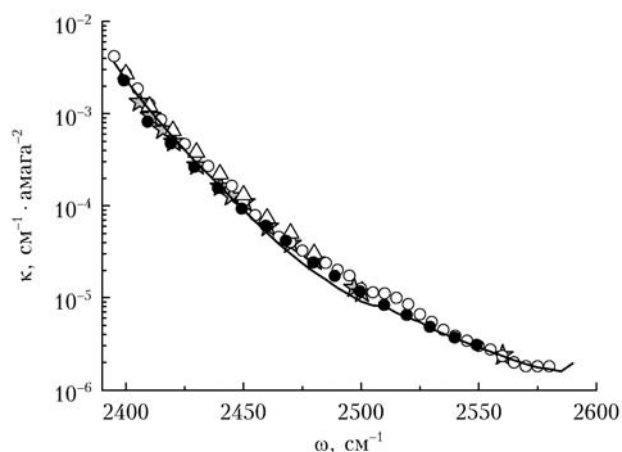


Рис. 3. Коэффициент поглощения $\text{CO}_2\text{--Ar}$ за кантом полосы 4,3 мкм при $T = 296$ К: экспериментальные данные из [2] — звезды, [8] — треугольники, [4] — черные кружки, [7] — открытые кружки, полужирная кривая — настоящий расчет с удалением вклада селективного (лоренцевского) поглощения линий в окрестности ± 1 см^{-1} от рассматриваемой частоты

данными [7]. Согласие можно считать хорошим, если учесть, что экспериментальные данные [7] были подвергнуты «очищению» от лоренцевской основы слабых линий, центры которых попали в область континуума [22].

2. Поглощение $\text{CO}_2\text{--Ar}$ при повышенных температурах

Зависимость коэффициента поглощения от температуры в крыльях линий согласно концепции АТКЛ определяется зависимостью от температуры классического потенциала, которую можно получить из температурной зависимости второго вириального коэффициента. К сожалению, нам неизвестны значения $B(T)$ при высоких температурах, для которых измерены коэффициенты поглощения $\text{CO}_2\text{--Ar}$ [8]. Поэтому мы, в сущности, решали некую обратную задачу: находили параметры классического потенциала, с помощью которых можно было получить нужную температурную зависимость коэффициента поглощения. Результаты расчета представлены на рис. 4. Как и на рис. 3, расчет произведен с удалением линий в окрестности ± 1 см^{-1} от рассматриваемой частоты, чтобы исключить селективное поглощение линиями расположенных здесь слабых полос CO_2 . Как видно из рис. 4, эта температурная зависимость слабая, но проявляется совершенно отчетливо. Не слишком значительны были и необходимые изменения параметров классического потенциала. Глубину ямы оказалось возможным не менять, используя небольшие вариации в положении минимума. Так, для $T = 765$ К, $\epsilon/k = 140$ К, $\sigma = 3,9$ Å.

Рис. 5 демонстрирует изменение относительного вклада различных частей контуров линий с температурой на разных частотах. Из рис. 2 видно, что

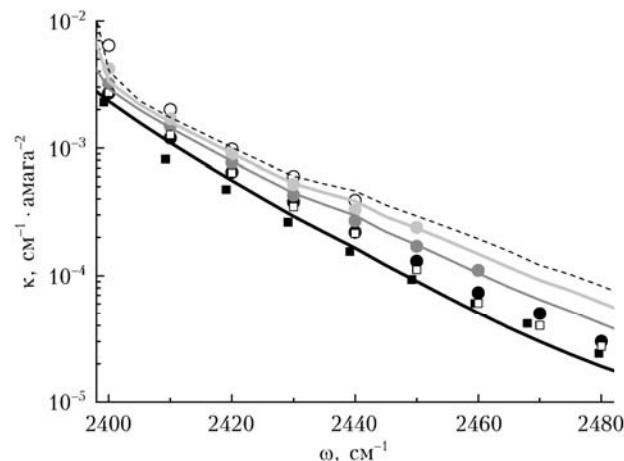


Рис. 4. Коэффициент поглощения $\text{CO}_2\text{--Ar}$ за кантом полосы 4,3 мкм при разных температурах: пунктирная кривая — экспериментальные данные [8]; при $T = 293$ К (черные кружки), $T = 470$ К ($\sigma = 3,85$ Å) (темно-серые кружки), $T = 613$ К ($\sigma = 3,88$ Å) (светло-серые кружки), $T = 765$ К (открытые кружки), кривые соответствующего цвета — настоящий расчет; экспериментальные данные [4] (черные квадраты) и [7] (открытые квадраты) при $T = 296$ К (неопределенность данных 5–15%)

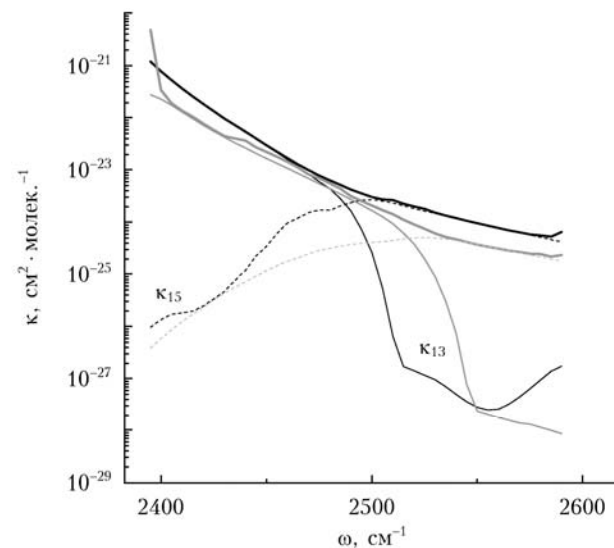


Рис. 5. Изменение с температурой относительного вклада разных частей контура линий в полное поглощение за кантом полосы 4,3 мкм: при $T = 293$ К (черные кривые) и при $T = 765$ К (серые кривые); полужирные кривые — полный коэффициент поглощения, тонкие кривые — κ_{13} , пунктирные кривые — κ_{15}

контур линии нам известен до отстроек ~ 200 см^{-1} от центра линии. Согласно рис. 4, за кантом полосы (2400 см^{-1}) коэффициент поглощения описывается с помощью этого контура, причем при росте температуры — до частот ~ 2500 см^{-1} . Понятно, что для этих частот коэффициент поглощения определяется крыльями сильных линий, сосредоточенных в области центра полосы (~ 2350 см^{-1}), т.е. как раз крыльями линий на расстояниях 15–125 см^{-1} от центров линий (κ_{15}).

Рис. 5 показывает, что при росте температуры вклад крыльев линий на расстояниях $15\text{--}125\text{ см}^{-1}$ от центров линий становится преобладающим на частотах за кантом полосы $\sim 2500\text{ см}^{-1}$, причем этот вклад начинает преобладать раньше по частоте при более низких температурах.

Заключение

Поглощение CO_2 при уширении аргоном для температур $293\text{--}765\text{ К}$ исследовалось экспериментально в работе [8], где произведен также расчет поглощения на основе предложенной авторами теории с учетом интерференции [7, 23]. Согласно приведенным в [8] данным (см. табл. 2, 3) измеренные и вычисленные коэффициенты поглощения различаются примерно в четыре раза. Кроме того, в очень далеких крыльях множитель χ , отличающий контур от лоренцевского, может становиться отрицательным.

Согласно нашим расчетам, проведенным в рамках АТКЛ, согласие измеренных и вычисленных коэффициентов поглощения можно считать хорошим. Температурная зависимость коэффициента поглощения в рассматриваемом интервале, где оно обусловлено далекими крыльями сильных линий полосы $4,3\text{ мкм}$, вполне соответствует стандартному подходу АТКЛ.

Сравнение двух методов расчета поглощения в далеких крыльях — учет интерференции и применение специального контура в крыле (АТКЛ) — показывает в данном случае несомненное преимущество метода АТКЛ.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the $4.3\text{ }\mu\text{m}$ band of CO_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1964. V. 4, N 4. P. 527–537.
2. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . IV. Shapes of collision-broadened CO_2 lines // J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.
3. Докучаев А.Б., Тонков М.В. Определение формы крыльев колебательно-вращательных линий полосы двуокиси углерода // Опт. и спектроскоп. 1980. Т. 48, вып. 4. С. 738–744.
4. Сантаров Х., Тонков М.В. Исследование ИК-поглощения в крыле колебательно-вращательной полосы $\nu_3\text{ CO}_2$ // Опт. и спектроскоп. 1983. Т. 54. С. 944–946.
5. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. Influence of the line interference on the vibratio-rotation band shapes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1984. V. 31, N 6. P. 521–543.
6. Bulanin M.O., Tonkov M.V., Filippov N.N. Study of collision-induced rotational perturbations in gases via the wing shape of infrared bands // Can. J. Phys. 1984. V. 62. P. 1306–1314.
7. Boisssoles J., Menoux V., Le Doucen R., Boulet C., Robert D. Collisionally induced population transfer effects in infrared absorption spectra. II. The wing of the Ar-broadened ν_3 band of CO_2 // J. Chem. Phys. 1989. V. 91, N 4. P. 2163–2171.
8. Boisssoles 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 $\text{CO}_2\text{ }\nu_3$ band // J. Chem. Phys. 1990. V. 93, N 4. P. 2217–2221.
9. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
10. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
11. Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G. Measurements and modelling of high pressure pure CO_2 spectra from 750 to 8500 см^{-1} . I — Central and wing regions of the allowed vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 6. P. 925–936.
12. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения в микроокнах полос углекислого газа // Изв. вузов. Физ. 1982. Вып. 5. С. 54–58.
13. Телегин Г.В., Фомин В.В. Расчет коэффициента поглощения в спектре CO_2 . Микроокна прозрачности и периферия полосы $4,3\text{ мкм}$, уширение аргоном и гелием // Опт. и спектроскоп. 1982. Т. 52, вып. 2. С. 247–252.
14. Hartmann J.-M., Ha Tran, Armante R., Boulet C., Campargue A., Forget F., Gianfrani L., Gordon I., Guerlet S., Gustafsson M., Hodges J.T., Kassi S., Lisak D., Thibault F., Toon G.C. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 213. P. 178–227.
15. Творогов С.Д., Родимова О.Б., Несмелова Л.И. Спектральный обмен и периферия контура спектральных линий. Критический обзор // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3, № 5. С. 468–484.
16. Ivanov S.V., Buzykin O.G. Precision considerations of classical and semiclassical methods used in collision line broadening calculations: Different linear molecules perturbed by argon // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 119. P. 84–94.
17. Hartmann J.-M., Boulet C., Tran H., Nguyen M.T. Molecular dynamics simulations for CO_2 absorption spectra. I. Line broadening and the far wing of the ν_3 infrared band // J. Chem. Phys. 2010. V. 133, N 14. P. 144313-1–144313-6.
18. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Иностранная литература, 1961. 930 с.
19. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
20. Hutson J.M., Ernesti A., Law M.M., Roche C.F., Wheatley R.J. The intermolecular potential energy surface for $\text{CO}_2\text{--Ar}$: Fitting to high-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes and second virial coefficients // J. Chem. Phys. 1996. V. 105, N 20. P. 9130–9140.
21. Родимова О.Б. Коэффициент поглощения в крыле 1–0 полосы CO при уширении гелием // Оптика

- атмосф. и океана. 2020. Т. 33, № 9. С. 663–667;
Rodimova O.B. Absorption coefficient in the 1–0 CO
band wing broadened by helium // Atmos. Ocean. Opt.
2021. V. 34, N 5. P. 390–394.
22. *Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A.* Tem-
perature dependence of the absorption in the region be-
yond the 4.3 μm band of CO₂. I: Pure CO₂ case //
Appl. Opt. 1985. V. 24, N 6. P. 897–906.
23. *Boulet C., Boissoles J., Robert D.* Collisionally induced
population transfer effects in infrared absorption spectra.
I. A line-by-line coupling theory from resonances to the
far wing // J. Chem. Phys. 1988. V. 89, N 2. P. 625–634.

O.B. Rodimova. Calculation of the absorption coefficient of the Ar-broadened CO₂ in the 4.3 μm band wing on the basis of the asymptotic line wing theory.

Carbon dioxide absorption broadened by argon is studied on the basis of the asymptotic line wing theory. The line shape parameters concerned with the classical potential governing the center-of-mass motion and the quantum intermolecular interaction potential are found. The temperature dependence of the CO₂–Ar absorption beyond the 4.3 μm band edge is explained through changes in the classical potential describing the temperature behavior of the second virial coefficient in the temperature region under study.