

Расчет коэффициентов самоуширения спектральных линий молекулы D₂O в модели точных траекторий

В.И. Стариков*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

Поступила в редакцию 22.01.2008 г.

Проведено вычисление коэффициентов уширения γ и сдвига δ колебательно-вращательных линий поглощения молекулы D₂O в полосах ν_2 , $\nu_1 + \nu_2$, $3\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ собственным давлением. Использовалась модель точных траекторий. Исследованы влияние случайных резонансов на значения γ и δ и асимптотическое поведение этих коэффициентов при больших вращательных квантовых числах в полосе ν_2 . Определены параметры аналитической модели для коэффициентов самоуширения γ , позволяющей рассчитывать коэффициенты γ без использования полуклассических методов.

Ключевые слова: самоуширение, D₂O, случайные резонансы, аналитическое выражение.

Введение

Водяной пар является объектом многочисленных спектроскопических исследований. Главное внимание в литературе уделяется основной изотопической модификации H₂¹⁶O, на остальные модификации приходится десятые доли процента. Тем не менее исследование спектроскопических свойств изотопических модификаций молекулы водяного пара дает дополнительную информацию о параметрах и свойствах молекулы, что вызывает устойчивый интерес к изучению колебательно-вращательных (КВ) спектров ее изотопов.

В настоящей статье представлен расчет коэффициентов самоуширения γ и самосдвига δ (т.е. собственным давлением) для полосы ν_2 , хорошо изученной до больших значений вращательных квантовых чисел $J \sim 25$, $K_a \sim 25$. Это дает возможность исследовать асимптотическое поведение этих коэффициентов.

Кроме того, исследовано влияние случайных резонансов на значение γ и δ в молекуле водяного пара. Для этой цели молекула D₂¹⁶O является даже более удобным объектом для исследования, чем H₂¹⁶O, поскольку в ней случайные резонансы для нижних полиад взаимодействующих состояний проявляются уже для малых значений вращательного квантового числа J . И наконец, определены параметры аналитической модели для коэффициентов самоуширения γ , позволяющей проводить расчеты этих коэффициентов и их температурную зависимость без использования полуклассических методов расчета. Такие расчеты могут быть полезны для оценки коэффициентов γ различных колебательных полос D₂¹⁶O.

Метод расчета

Для колебательно-вращательной линии поглощения $(i) \rightarrow (f)$ (i и f – совокупности КВ квантовых чисел) коэффициенты γ_{if} и δ_{if} определялись по формуле

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sigma_{J_2}, \quad (1)$$

в которой комплексная величина σ_{J_2} вычислялась в методе Робера – Бонами [1] с использованием соотношения

$$\sigma_{J_2} = \int_0^\infty v F(v) dv \int_{r_0}^\infty Dr_c dr_c \left[1 - (1 - S_2^{\text{middle}'}) \times \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}*} - S_2^{\text{middle}'}) \right], \quad (2)$$

где D – якобиан перехода от переменных $\{b, v\}$ к $\{r_c, v\}$ (b – прицельный параметр, r_c – наименьшее расстояние между взаимодействующими молекулами), величина r_0 определена в [1]; $S_2^{\text{middle}'}$ означает часть S_2^{middle} , которая диагональна по квантовым числам возмущающей молекулы и $S_2^{\text{middle}'} = S_{2,i}^{\text{middle}} - S_{2,i}^{\text{middle}'}$. Помимо этого, в формулах (1), (2) n – плотность газа; J_2 – квантовые числа для вращательного состояния возмущающей молекулы; ρ_{J_2} – статистический вес этого состояния; $F(v)$ – бoльцмановская функция распределения молекул по скоростям v . Все формулы для функций прерывания $S(b)$ взяты из [2], но в них использовались модельные резонансные функции (MET-функции), т.е. это модельные представления для функций, полученных в модели точных траекторий. Эти функции определены в [3–6] для изотропного потенциала, выбранного в форме

* Виталий Иванович Стариков (star@iao.ru).

потенциала Леннарда – Джонса. Их применение к расчету коэффициентов самоуширения линий поглощения для серии колебательных полос основной изотопической модификации позволило существенно улучшить качество расчетов [6]. В настоящей статье, так же как и в [6], для потенциала Леннарда – Джонса использовались параметры $\epsilon/k_B = 356$ К, $\sigma = 2,725$ Å. Отметим, что в некоторых публикациях приведено несколько наборов параметров этого потенциала для водяного пара. Так, например, в [7] обсуждаются значения 11 наборов таких параметров.

Используемые в данной статье параметры ϵ и σ получены из второго вириального коэффициента [8]. Именно они улучшают качество восстановления коэффициентов γ и δ для основной изотопической модификации [6]. Значения электрооптических параметров для молекулы $D_2^{16}O$ взяты те же, что и для $H_2^{16}O$ (см. [3]).

Полоса ν_2

Эта полоса изучена до больших вращательных квантовых чисел $J \sim 25$, $K_a \sim 25$ [9]. Данные [9] по вращательным уровням энергии основного и (010) колебательного состояний были использованы для получения волновых функций, необходимых в расчетах коэффициентов уширения и сдвига. Метод получения КВ-волновых функций описан в [3, 10].

Коэффициенты γ и δ были рассчитаны для переходов с вращательными квантовыми числами конечного состояния $J_f = 25$, $K_{a,f} = 25$ для $\Delta J = J_f - J_i = 0, \pm 1$, $\Delta K = |K_{a,f} - K_{a,i}| = 1, 3$ для комнатной температуры $T = 296$ К. Для температур $T = 216, 256, 400, 600, 800, 1200$ К расчеты проведены для $J_f = 15$, $K_{a,f} = 15$ с $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = 1; 3$. Всего было рассчитано около 20 820 значений γ и столько же значений δ .

Сравнение коэффициентов γ , вычисленных для линий $D_2^{16}O$ и $H_2^{16}O$, имеющих одинаковый набор вращательных квантовых чисел нижнего и верхнего состояний, показано на рис. 1 и 2. На рис. 1 все данные расположены в порядке возрастания γ для линий $D_2^{16}O$.

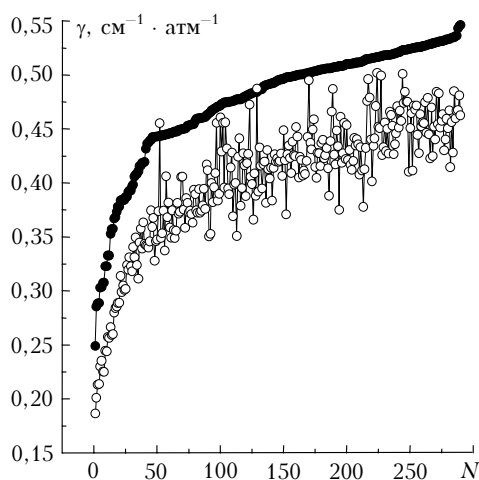


Рис. 1. Сравнение коэффициентов самоуширения γ для линий полосы ν_2 ($J_f < 7$) в молекулах $H_2^{16}O$ (светлые кружки) и $D_2^{16}O$ (темные)

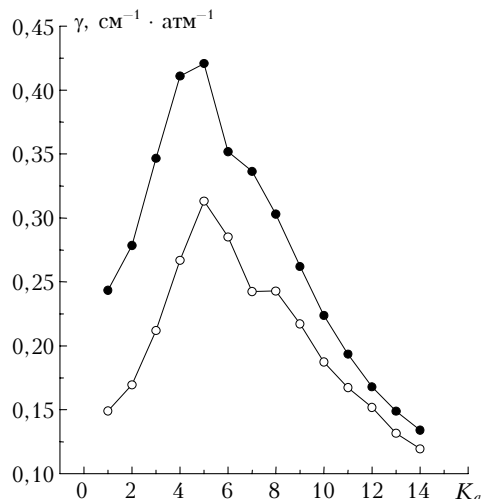


Рис. 2. Зависимость коэффициентов самоуширения γ для линий $[J, K_a, K_c] \rightarrow [J, K_a + 1, K'_c]$ полосы ν_2 ($J = 15$) в молекулах $H_2^{16}O$ (светлые кружки) и $D_2^{16}O$ (темные)

На рис. 2 показана зависимость от вращательного квантового числа K_a . Видно, что вычисленные значения γ для $D_2^{16}O$ систематически выше, чем для $H_2^{16}O$, однако отношение $\gamma_{D_2O}/\gamma_{H_2O}$ меняется от линии к линии и в асимптотике больших значений вращательных квантовых чисел J или K_a это отношение близко к единице. Вычисленное асимптотическое поведение коэффициентов самоуширения γ показано на рис. 3.

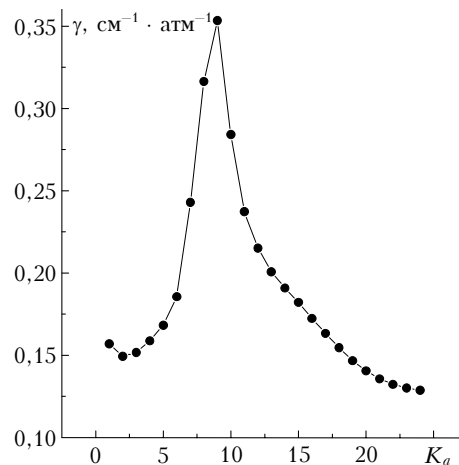


Рис. 3. Асимптотическая зависимость коэффициента самоуширения γ от квантового числа K_a ($J = 25$) для линий $[J, K_a, K_c] \rightarrow [J - 1, K_a + 1, K'_c]$ полосы ν_2 молекулы $D_2^{16}O$

Видно, что при данном вращательном квантовом числе $J = 25$ в полосе с $\Delta J = -1$ зависимость от K_a имеет максимум при $K_a \sim 10$ и для $K_a \rightarrow J$ значения γ стремятся к постоянному числу. Такое поведение является типичным и наблюдается для других переходов.

Полосы $\nu_1 + \nu_2$, $3\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$

Для получения волновых функций взаимодействующих колебательных состояний (110), (030) и (011)

из второй триады были использованы данные из [11]. Расчет волновых функций проведен для $J \leq 10$. Резонансные взаимодействия в этой триаде проявляются уже при малых значениях вращательного квантового числа J . В табл. 1 приведены коэффициенты смешивания для волновых функций вращательных уровней энергий с $J = 8$ колебательного состояния (110). Они показывают, что эти уровни энергий, за исключением, быть может, последней пары, находятся в сильном резонансном взаимодействии с уровнями энергий других колебательных состояний (030) и (011).

Таблица 1
Коэффициенты смешивания (%) волновых функций для уровней энергий с $J = 8$ колебательного состояния (110) молекулы $D_2^{16}O$

Вычисленные уровни энергий, cm^{-1}	$J K_a K_c$	(030)	(110)	(011)
4223,4252	8 0 8	14,47	71,29	14,24
4223,5954	8 1 8	14,40	71,27	14,32
4297,4951	8 1 7	19,35	71,97	8,67
4301,3137	8 2 7	18,38	72,05	9,58
4347,0851	8 2 6	23,82	69,88	6,30
4370,2034	8 3 6	21,04	72,46	6,49
4385,4684	8 3 5	24,23	70,79	4,98
4443,0456	8 4 5	21,01	72,95	6,04
4444,6860	8 4 4	21,32	71,65	7,04
4530,0547	8 5 4	17,51	71,40	11,09
4529,9749	8 5 3	17,25	70,35	12,40
4644,5731	8 6 3	12,97	39,85	47,18
4644,4959	8 6 2	13,08	40,32	46,61
4761,7227	8 7 2	13,42	81,29	5,29
4761,7227	8 7 1	13,42	81,29	5,29
4898,5115	8 8 1	5,98	92,78	1,24
4898,5115	8 8 0	5,98	92,78	1,24

Для того чтобы исследовать влияние случайных резонансов на значения γ и δ , дополнительно были получены волновые функции в модели изолированных колебательных состояний (110), (030) и (011). В качестве примера на рис. 4 и 5 показаны значения γ и δ , вычисленные для полосы $\nu_1 + \nu_2$ в двух приближениях.

В первом приближении состояние (110) рассматривалось совместно с колебательными состояниями (030) и (011) (резонансное приближение), во втором это состояние рассмотрено как изолированное (приближение изолированного состояния). Максимальная разность (порядка 25%) в значениях коэффициентов γ получается для переходов, для которых коэффициент смешивания вовлеченных в переход уровней энергий из табл. 1 составляет около 50%.

Очень сильное влияние случайные резонансы оказывают на вычисленные значения коэффициентов самосдвига, о чем свидетельствует рис. 5. Разность в значениях коэффициентов δ , полученных с учетом и без учета случайных резонансов, может достигать сотни процентов. Рис. 4 и 5 свидетельствуют о необходимости строгого учета случайных резонансов в схемах расчетов коэффициентов самоуширения и самосдвига для молекулы $D_2^{16}O$.

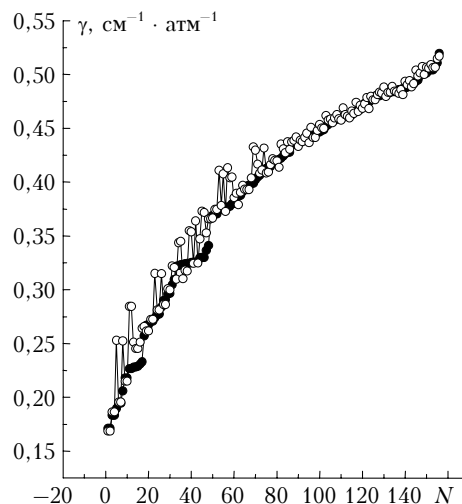


Рис. 4. Сравнение коэффициентов самоуширения γ молекулы $D_2^{16}O$, вычисленных для линий полосы $\nu_1 + \nu_2$ ($J_f = 8$) с учетом (темные кружки) и без учета (светлые) влияния случайных резонансов

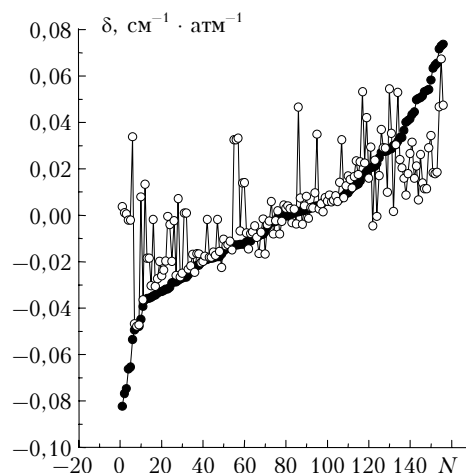


Рис. 5. Сравнение коэффициентов самосдвига δ молекулы $D_2^{16}O$, вычисленных для линий полосы $\nu_1 + \nu_2$ ($J_f = 8$) с учетом (темные кружки) и без учета (светлые) влияния случайных резонансов

Моделирование рассчитанных значений γ

Для полосы ν_2 , как отмечено выше, были проведены расчеты коэффициентов γ и δ для температур $216 \leq T \leq 1200$ К. Эти расчеты проведены с целью моделирования температурной зависимости коэффициентов уширения γ .

В работах [3, 12] были предложены аналитические формулы для определения коэффициентов γ , содержащие подгоночные параметры, которые определяются из вычисленных или экспериментальных значений для γ . Одна из них, с небольшой модификацией, а именно:

$$\gamma(K_i, K_f) = \gamma(sur) = x_1 + (x_2 + x_5(-1)^{J_i+K_i+K_{c,i}}) \times \\ \times (1./\text{Ch}[x_3(K_i - x_4)] + 1./\text{Ch}[x_3(K_f - x_4)]), \quad (3)$$

в которой

$$x_k = x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f) + x_{k2}(J_i + J_f)^2, \quad (4)$$

использовалась в данной статье. Модификация связана с введением дополнительного слагаемого, содержащего параметр x_5 . Это слагаемое учитывает зависимость коэффициента самоуширения от квантового числа K_c у начального вращательного состояния. Зависимость параметров x_k от температуры выбрана в виде

$$x_k(J, T) = x_k(J, T_0)(T/T_0)^{n_k}, \quad (5)$$

в котором $x_k(J, T_0)$ определяются соотношением (4). Обычно температурную зависимость γ при небольших изменениях T моделируют соотношением

$$\gamma(T) = \gamma(T_0)(T_0/T)^n. \quad (6)$$

Параметры модели (3), (4) x_{k0} , x_{k1} , x_{k2} , n_k ($k = 1, \dots, 5$) определялись методом наименьших квадратов из вычисленных значений γ и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры $x_k(T_0)$ ($T_0 = 296$ К) и n_k из формул (3) и (4), которые определяют температурную зависимость коэффициентов самоуширения молекулы $D_2^{16}O^*$

Параметр	Значение	Параметр	Значение
x_{10}	$0,1253 \pm 0,001$	n_3	$-0,34648 \pm 0,01214$
n_1	$-0,63916 \pm 0,02123$	x_{40}	$-0,6066 \pm 0,0396$
x_{20}	$0,2216 \pm 0,0022$	x_{41}	$0,1867 \pm 0,0012$
x_{21}	$-(0,1348 \pm 0,0162) \cdot 10^{-2}$	n_4	0,0
x_{22}	$-(0,3196 \pm 0,0271) \cdot 10^{-4}$	x_{50}	0,0
n_2	$-0,77932 \pm 0,00743$	x_{51}	$(0,6234 \pm 0,0378) \cdot 10^{-3}$
x_{30}	$0,2116 \pm 0,0120$	n_5	$-2,0427 \pm 0,0646$
x_{31}	$0,01219 \pm 0,0008$		
x_{32}	$-(0,1820 \pm 0,0141) \cdot 10^{-3}$		

* Параметры x_{10} , x_{20} , x_{21} , x_{30} имеют размерность $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, остальные параметры безразмерные.

Качество определения коэффициентов γ по аналитической формуле $\gamma(\text{sur})$ (3) такое же, как для основной изотопической модификации [12]. Около 90% всех значений γ восстанавливаются по модели $\gamma(\text{sur})$ (3) с точностью 20% в сравнении с рассчитанными по формулам (1), (2) значениями γ , около 8,5% восстанавливаются с точностью от 20 до 40% и приблизительно 1,5% значений γ восстанавливаются с точностью от 40 до 50%.

Заключение

Полученные параметры аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (3) могут быть использованы для расчета

V.I. Starikov. Calculation of the self-broadened linewidth coefficients of D_2O absorption lines using exact trajectory model.

The self-broadened linewidth coefficients γ and pressure-induced frequency shift coefficients δ of the ν_2 , $\nu_1 + \nu_2$, $3\nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ vibrational bands of D_2O molecule were calculated in the framework of the semiclassical approach taking into account the exact trajectory model. The influence of the accidental resonances on values of γ and δ was investigated. The computed linewidth coefficients γ were fitted to an empirical expression.

коэффициентов самоуширения γ линий поглощения $D_2^{16}O$ для широкого интервала вращательных квантовых чисел ($J, K_a \leq 25$) и температур, а также изучения спектров молекулы в других спектральных диапазонах. Дополнительно оценено влияние случайных результатов на вычисленные значения коэффициентов γ и δ . Весьма существенно эти результаты влияют на значения коэффициентов самосдвига, о чем свидетельствует рис. 5.

Автор выражает благодарность С.Н. Михайленко и Е.Н. Стариковой за помощь в проведении численных расчетов.

1. Robert D., Bonamy J. Short range effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. de Phys. 1979. V. 40. N 4. P. 923–943.
2. Leavitt R.P. Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 11. P. 5432–5450.
3. Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. 308 с.
4. Лаврентьева Н.Н., Стариков В.И. Аппроксимация резонансных функций для реальных траекторий в ударной теории уширения. I. Электростатические взаимодействия, действительные части // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18. № 9. С. 814–819.
5. Laurentieva N.N., Starikov V.I. Approximation of resonance functions for exact trajectories in the pressure-broadening theory. Real parts // Mol. Phys. 2006. V. 104. P. 2759–2766.
6. Стариков В.И. Вычисление коэффициентов самоуширения линий поглощения водяного пара в модели точных траекторий // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104. № 4. С. 576–587.
7. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.M., Taine J. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 8. P. 4256–4267.
8. Гирифельдер Дж., Куртис Ч., Бред Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
9. Mellau G., Mikhailenko S.N., Starikova E.N., Tashkun S.N., Over H., Tyuterev V.I.G. Rotational levels of the (000) and (010) state of $D_2^{16}O$ from hot emission spectra in the 320–860 см^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 224. P. 32–60.
10. Протасевич А.Е., Михайленко С.Н., Стариков В.И. Высоковозбужденные вращательные состояния H_2O . Уширение и сдвиги линий собственным давлением. Полоса ν_2 // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 790–796.
11. Starikova E.N., Mikhailenko S.N., Mellau G.C., Tyuterev V.I.G. Analysis of (030), (110), and (011) interacting states of $D_2^{16}O$ from hot temperature emission spectra // Proc. SPIE. 2006. V. 6580. 658008.
12. Стариков В.И., Протасевич А.Е. Аналитическое представление для коэффициентов самоуширения водяного пара // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 3. С. 368–373.