

Уширение линий водяного пара давлением водорода, температурная зависимость

Н.Н. Лаврентьева, А.С. Дударёнок*

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

Поступила в редакцию 18.07.2016 г.

Представлены теоретические полуширины колебательно-вращательных линий молекулы воды давлением водорода, для расчета использовался метод средних частот. Вычисления были выполнены для широкого диапазона вращательных квантовых чисел в спектральном диапазоне от 500 до 10000 см^{-1} . В диапазоне вращательного квантового числа J от 0 до 20 расчет проводился методом средних частот от 20 до 50 — данные получены интерполяцией J -зависимости. Определены коэффициенты температурной зависимости уширения линий.

Ключевые слова: полуширина линии, межмолекулярные взаимодействия, метод средних частот, температурный показатель; line broadening, intermolecular interaction, averaged frequency method, temperature exponent.

Введение

Настоящая статья посвящена исследованию уширения линий водяного пара, индуцированного давлением водорода, и его температурной зависимости в интервале от 300 до 2000 К. Эти данные необходимы, прежде всего, для астрономических целей, поскольку водород является самым распространенным веществом во Вселенной, из него состоит большая часть атмосфер холодных звезд, планет-гигантов и экзопланет (планет вне Солнечной системы).

Коэффициенты уширения колебательно-вращательных линий воды давлением водорода γ и температурный показатель N были получены двумя способами: для линий с вращательными квантовыми числами $J < 20$ параметры контура были рассчитаны по методу средних частот (МСЧ) [1], для линий с J от 20 до 50 получены интерполяцией зависимости коэффициентов уширения линий от квантового числа J .

Уширение колебательно-вращательных линий воды давлением водорода при высоких температурах изучено слабо, имеется всего несколько работ, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям столкновительных полуширин колебательно-вращательных линий $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ [2–11]. Для применения метода средних частот, прежде всего, необходимо выявить наиболее верифицированные данные из представленных в литературе. На рис. 1 показано сравнение наиболее обширных измерений [2,3] и расчетов (по методу Робера–Бонами) [4]. Причем в работе [4] представлены данные для ~600 переходов во вращательной полосе

и полосах ν_1 , ν_2 , ν_3 , на рисунке показана только вращательная полоса.

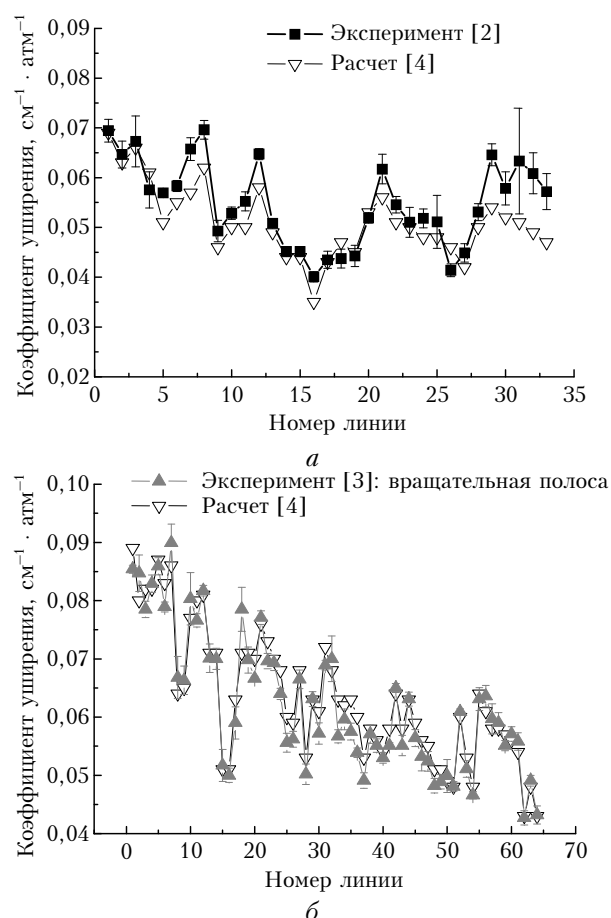


Рис. 1. Измеренные [2] (а), [3] (б) и вычисленные [4] коэффициенты уширения линий

* Нина Николаевна Лаврентьева (lnp@iao.ru); Анна Сергеевна Дударёнок (osip0802@sibmail.com).

1. Основные положения метода

Метод средних частот был разработан авторами совместно с *Q. Ma*; в работе [1] он представлен для случая приближения прямолинейных траекторий относительного движения сталкивающихся молекул. Для более общего случая, основанного на модификации метода Робера–Бонами [3], выражение для полуширины линии может быть записано в следующем виде:

$$\gamma_{if} = \frac{n_2}{c} \int_0^{+\infty} d\nu \nu f(\nu) \int_0^{+\infty} db b [1 - \cos(S_1 + \text{Im} S_2) \exp(-\text{Re} S_2)], \quad (1)$$

где n_2 – число молекул буферного газа в единице объема; c – скорость света; ν – относительная скорость сталкивающихся молекул; $f(\nu)$ – функция распределения Максвелла; b – прицельный параметр; $S_1(b)$, $S_2(b)$ – функции прерывания первого и второго порядка, соответственно, по межмолекулярному потенциалу для функции эффективности.

Теперь из расчетной формулы (1) (точнее, из входящих в функцию эффективности компонентов) выделим совокупность величин, которые отражают влияние частиц уширяющего газа на внутреннее состояние поглощающей молекулы. Из них сконструируем некоторую эффективную величину – среднюю частоту столкновительных переходов для линии $i \rightarrow f$:

$$\bar{\omega}_{if} = \frac{1}{W} \left\{ \sum_{i'} (2i' + 1) D^2(ii'|l_1) f(\omega_{ii'}) \omega_{ii'} + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2(ff'|l_1) f(\omega_{ff'}) \omega_{ff'} \right\}, \quad (2)$$

где

$$W = \sum_{i'} (2i' + 1) D^2(ii'|l_1) f(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2(ff'|l_1) f(\omega_{ff'}).$$

Здесь $D^2(ff''|l_1)$, $D^2(ii''|l_1)$ – матричные элементы дипольного ($l_1 = 1$), квадрупольного ($l_1 = 2$) моментов столкновительных переходов; $f(\omega_{ii'})$, $f(\omega_{ff'})$ – резонансные функции, связанные с частотами переходов $\omega_{ii'}$, $\omega_{ff'}$ для каналов рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$. Таким образом, мы проводим усреднение частот столкновительных переходов по каналам рассеяния с матричными элементами дипольного, квадрупольного моментов в качестве весов (среднее арифметическое взвешенное) и для линии $i \rightarrow f$ получаем некоторую эффективную величину, характеризующую влияние взаимодействия на поглощающую молекулу.

Для реализации метода средних частот нужно каждой полуширине линии из набора «хорошо веренных» данных поставить в соответствие среднюю частоту столкновительных переходов. Найденная зависимость будет иметь вид гладкой моно-

тонной кривой, на ее основе легко можно получить аппроксимационное выражение.

2. Детали расчета

Набор средних частот столкновительных переходов был получен для различных вариантов вращательных квантовых чисел. В рассматриваемом случае они насчитаны заранее для всех возможных переходов до значений квантового числа полного углового момента $J = 20$. При вычислениях учитывались диполь-квадрупольные, квадруполь-квадрупольные и поляризационные части взаимодействия.

Поскольку полуширины линий водяного пара, индуцированные давлением водорода, из работ [2–5] хорошо согласуются между собой, именно их мы использовали для реализации метода средних частот. Зависимость коэффициентов уширения линий от средней частоты столкновительных переходов представлена на рис. 2.

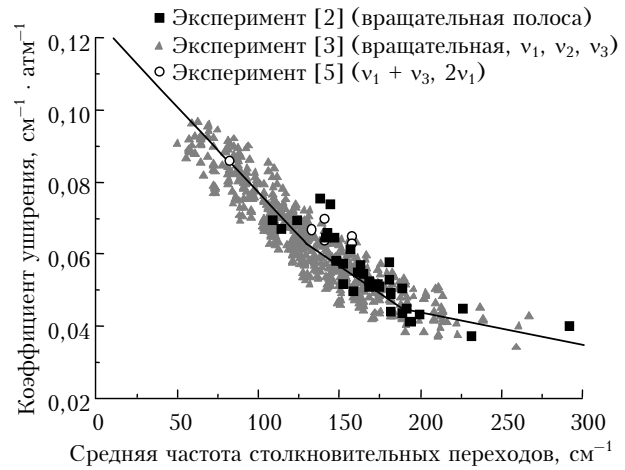


Рис. 2. Коэффициенты уширения линий [2, 3, 5] как функция средней частоты столкновительных переходов, а также соответствующая ей аппроксимация

Видно, что данные хорошо сгруппированы в пределах экспериментальных неопределенностей и легко аппроксимируются тремя отрезками прямой:

$$\gamma = -0,00048 \bar{\omega}_{if} + 0,1250 \quad \text{при } 0 < \bar{\omega}_{if} \leq 130,$$

$$\gamma = -3,0 \cdot 10^{-4} \bar{\omega}_{if} + 0,1015 \quad \text{при } 130 \leq \bar{\omega}_{if} < 190, \quad (3)$$

$$\gamma = -0,9 \cdot 10^{-4} \bar{\omega}_{if} + 0,0620 \quad \text{при } \bar{\omega}_{if} \geq 190.$$

Полуширины линий $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ были получены по формуле (3) для значений вращательного квантового числа $J \leq 20$; для $20 < J \leq 50$ экспериментальных данных нет, поэтому была проведена процедура интерполяции. Для этой цели значения коэффициентов уширения $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ были построены в зависимости от вращательного квантового числа J и затем усреднены по квантовым числам K_a , K_c . Указанная зависимость и средние значения представлены на рис. 3.

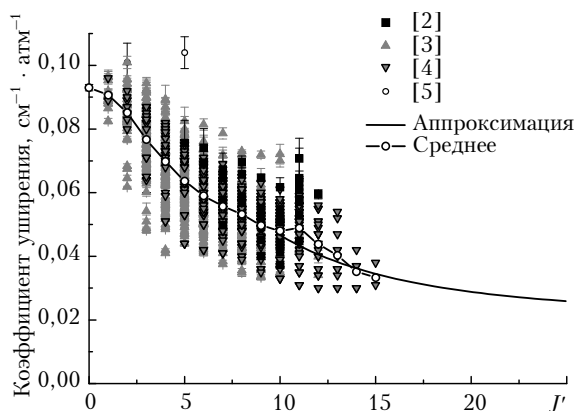


Рис. 3. Коэффициенты уширения линий [2–5] как функция вращательного квантового числа, а также соответствующая ей аппроксимация

В результате была получена следующая аппроксимация коэффициентов уширения системы сталкивающихся молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ для больших значений квантового числа J :

$$\gamma = 0,101 - 0,081J^2/(7^2 + J^2) \text{ при } 20 < J < 50. \quad (4)$$

3. Результаты вычислений полуширин линий

Полученные по двум изложенным выше методам коэффициенты уширения линий сравнивались с имеющимися в литературе данными. В таблице приведены значения среднеквадратичных отклонений (СКО) полученных нами величин от экспериментальных или рассчитанных значений [2–10], во второй колонке указано число линий, участвовавших в сравнении.

В целом наблюдается хорошее согласие данных. Однако результаты наших расчетов сильно расходятся с расчетными данными из [10], вычисленными с использованием метода random phase approximation (RPA) [10]; полуширины практически всех линий существенно ниже наших. Отметим,

что приведенные в [10] значения ниже всех литературных данных на ~25–30%, что, очевидно, свидетельствует о неприменимости метода RPA для расчетов коэффициентов уширения линий молекул типа асимметричного волчка. Пример сравнения наших данных с измерениями [3] (полоса ν_3) показан на рис. 4, представленные значения расходятся в пределах 7,3%, что сравнимо с ошибками измерений.

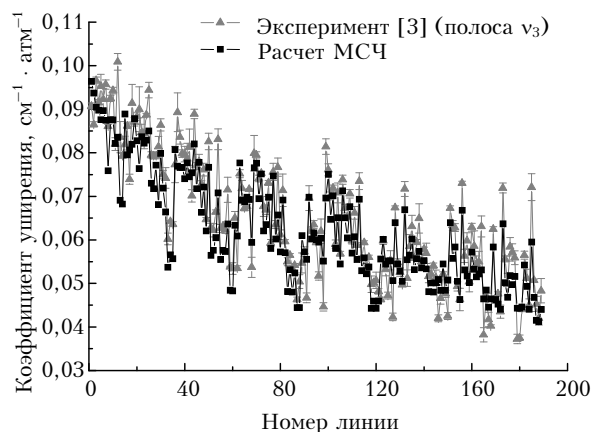


Рис. 4. Коэффициенты уширения линий [3] как функция номера линии, соответствующего возрастанию частоты перехода

4. Температурная зависимость полуширин линий

Поскольку искомые полуширины линий могут быть востребованы при исследовании атмосфер экзопланет, в работе была исследована температурная зависимость полуширин линий для данной смеси газов. Температурный показатель N полуширины линии обычно определяется выражением

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^N, \quad (5)$$

где γ_0 – полуширина линии при опорной температуре $T_0 = 296$ К.

Величины СКО рассчитанных полуширин от представленных в литературе

Источник	Число переходов	СКО, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (для γ)	СКО, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (для N)
[2]	41	0,0082 (10,4%)	—
[3]	Все: 629	0,0055 (7,4%)	—
	Вращательная полоса: 64	0,0042 (5,4%)	—
	ν_1 : 102	0,0068 (8,5%)	—
	ν_2 : 273	0,0052 (7,5%)	—
	ν_3 : 189	0,0057 (7,3%)	—
[4]	386	0,0042 (6,2%)	—
	32	—	0,034 (4,9%)
[5]	10	0,0189 (17,0%)	0,355 (36,9%)
[6]	2	0,0060 (7,3%)	—
[7]	1	0,0124 (13,9%)	—
[8]	4	0,0073 (8,8%)	—
[9]	1	0,0024 (6,6%)	—
[10]	227	0,0123 (24,1%)	0,119 (18,2%)

Заключение

Аналогично полуширинам линий температурные показатели для коэффициентов уширения линий $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ [4] были представлены на графике зависимости от средних частот столкновительных переходов (рис. 5). Как видно из рисунка, данную зависимость легко представить в виде трех прямолинейных составляющих, для их получения использовалось 16, 10 и 6 величин N для первого ($\bar{\omega}_{if} < 120$), второго ($120 \leq \bar{\omega}_{if} < 170$) и третьего участков ($\bar{\omega}_{if} \geq 170$) соответственно. Вычисленные с помощью такой аппроксимации данные сравнивались с имеющимися в литературе температурными показателями [4, 5, 10], результаты сравнения приведены в таблице.

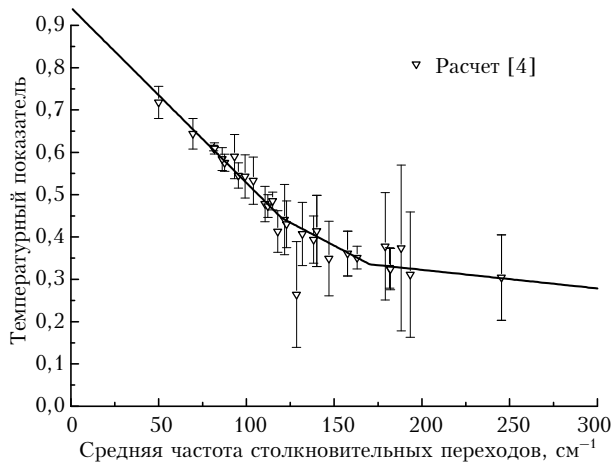


Рис. 5. Температурный показатель для полуширин линий [4] как функция средней частоты столкновительных переходов

Температурная зависимость измеренной [11] и вычисленной [10] полуширины для линии $3_{12} \leftarrow 3_{03}$ в интервале 45–225 К показана на рис. 6.

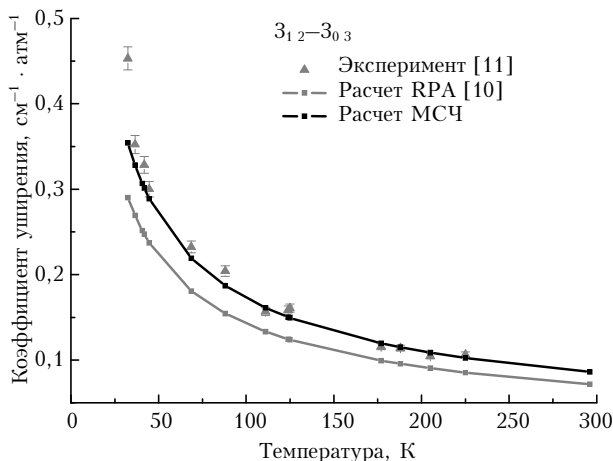


Рис. 6. Коэффициент уширения как функция температуры для орто-перехода $3_{12} \leftarrow 3_{03}$

Видно хорошее совпадение коэффициентов уширения, полученных по методу средних частот, и экспериментальных значений.

Получен большой массив расчетных данных по коэффициентам уширения линий и их температурным показателям для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, необходимых для вычисления сечений поглощения водяного пара экзопланет. Квантовое число полного углового момента варьируется в интервале от 0 до 50. Хорошее согласие полученных в работе величин демонстрирует применимость метода средних частот при расчетах полуширин линий в случае столкновений с легкими молекулами водорода, тогда как метод был развит для случая уширения более тяжелыми молекулами азота и кислорода. Кроме того, данный метод впервые был использован для получения температурной зависимости полуширин линий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00244_мол_а), CNRS в рамках International Associated Laboratory SAMIA.

1. Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н., Ма Q. Метод средних частот для расчета полуширин линий молекул типа асимметричного волчка // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28. № 8. С. 675–681; Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N., Ma Q. The average energy difference method for calculation of line broadening of asymmetric tops // Atmos. Ocean. Opt. 2015. V. 28, N 6. P. 503–509.
2. Steyert D.W., Wang W.F., Sirota J.M., Donahue N.M., Reuter D.C. Hydrogen and helium pressure broadening of water transitions in the 380–600 cm^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 83, iss. 2. P. 183–191.
3. Brown L.R., Plymate C. H_2 -broadened H_2^{16}O in four infrared bands between 55 and 4045 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1996. V. 56, iss. 2. P. 263–282.
4. Gamache R.R., Lynch R., Brown L.R. Theoretical calculations of pressure broadening coefficients for H_2O perturbed by hydrogen or helium gas // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1996. V. 56, iss. 4. P. 471–487.
5. Langlois S., Birbeck T.P., Hanson R.K. Temperature-Dependent Collision-Broadening Parameters of H_2O Lines in the 1.4- μm Region Using Diode Laser Absorption Spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 167, iss. 2. P. 272–281.
6. Dutta J.M., Jones C.R., Goyette T.M., Lucia F.C. The Hydrogen and Helium Pressure Broadening at Planetary Temperatures of the 183 and 380 GHz Transitions of Water Vapor // Icarus. 1993. V. 102, iss. 2. P. 232–239.
7. Golubiatnikov G.Yu. Shifting and broadening parameters of the water vapor 183-GHz line ($3_{13}-2_{20}$) by H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , He , Ne , Ar and Kr at room temperature // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 230, iss. 2. P. 196–198.
8. Brown L.R., Benner D.C., Devi V.M., Smith M.A.H., Toth R.A. Line mixing in self- and foreign-broadened water vapor at 6 μm // J. Mol. Struct. 2005. V. 742, iss. 1–3. P. 111–122.
9. Dick M.J., Drouin B.J., Pearson J.C. A collisional cooling investigation of the pressure broadening of the $110 \leftarrow 101$ transition of water from 17 to 200 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110, iss. 9–10. P. 619–627.

10. Faure A., Wiesenfeld L., Drouin B.J., Tennyson J. Pressure broadening of water and carbon monoxide transitions by molecular hydrogen at high temperatures // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 116. P. 79–86.
11. Drouin B., Wiesenfeld L. Low-temperature water–hydrogen-molecule collisions probed by pressure broadening and line shift // Phys. Rev. A. 2012. V. 86, iss. 6. P. 1–6. P. 022705.

N.N. Lavrentieva, A.S. Dudaryonok. **Broadening coefficients of water vapor lines induced by pressure of hydrogen, temperature dependence.**

Theoretical broadening coefficients of rotation vibration water vapor lines induced by hydrogen pressure are given. The averaged frequency method has been used to calculate line widths. Calculations have been performed for a wide interval of rotational quantum numbers in the spectral region from 500 to 10 000 cm^{-1} . Line widths have been computed by the averaged frequency method for rotation quantum number J from 0 to 20, data have been obtained by interpolation of J -dependence for J from 20 to 50. Temperature exponents for line widths have been defined.