

А.Д. Быков, Н.Н. Лаврентьева, Л.Н. Сеница

Расчет коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий углекислого газа для высокотемпературных баз данных

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.11.2000 г.

Разработана полуэмпирическая методика расчета полуширин и сдвигов линий, включающая различные поправки, связанные с отклонением от приближения Андерсона – Тсао – Карнатта. Параметры модели определяются из подгонки коэффициентов уширения и сдвига к экспериментальным данным, что позволяет достаточно точно предсказать параметры контура линии, измерения которых не проводились. Представлены рассчитанные по этой методике коэффициенты уширения и сдвига линий углекислого газа давлением азота и воздуха, а также коэффициенты температурной зависимости параметров контура, которые могут быть использованы в базах спектроскопических данных.

Введение

Для решения различных задач физики атмосферы, астрофизики, лазерной физики необходимо знать параметры контура спектральных линий углекислого газа, его основных изотопных модификаций в широком интервале температур для различных колебательных полос от средней ИК до видимой области спектра. Например, для задач атмосферной оптики необходимо определить полуширины линий молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (и ряда других изотопных модификаций углекислого газа) в воздухе с точностью не менее 10% при температурах 200–350 К. При этом необходимо рассчитать как основные, обертоновые и комбинационные полосы, так и полосы, образованные переходами с возбужденных колебательных состояний, – горячие полосы, определить коэффициенты уширения и сдвига линий, показатели их температурной зависимости. Объем информации, необходимой для решения задач атмосферной спектроскопии, составляет около 50 000 линий. Еще больший объем необходим для расчета спектров пламени (а также спектров планет), поскольку в данном случае необходима информация о спектрах при температуре 2000–3000 К, в которых проявляется большое число горячих полос.

В настоящее время база данных HITRAN-96 не содержит информацию о коэффициентах сдвига давлением воздуха, приведены только средние значения коэффициентов температурной зависимости уширения спектральных линий. Таким образом, очевидно, что имеющейся информации явно не достаточно: база данных HITRAN должна быть расширена и дополнена.

Необходимо заметить, что полуширины линий весьма слабо зависят от колебательных квантовых чисел. Наибольшее различие в полуширинах различных полос составляет несколько процентов. Поэтому коэффициенты уширения можно рассчитать только для одной полосы и «перенести» рассчитанные значения на другие колебательные полосы.

В то же время коэффициенты сдвига от полосы к полосе могут меняться значительно – в несколько раз, и вычисления должны проводиться для каждой полосы отдель-

но или же величины сдвигов должны находиться посредством определенной интерполяции. Поэтому объемы вычислений при создании более полной базы данных возрастают в десятки раз. С другой стороны, показатели температурной зависимости полуширин линий могут значительно варьироваться в зависимости от вращательного квантового числа J вследствие сильной зависимости заселенности нижнего уровня от температуры. Поэтому показатели являются различными для малых и высоких значений J .

Использование среднего значения температурного показателя в спектроскопических расчетах является, очевидно, достаточно грубым приближением, следовательно, необходимо определять этот параметр отдельно для каждой линии. Это обстоятельство также усложняет задачу, объемы необходимых вычислений вырастают в несколько раз. Кроме того, изотопический эффект в коэффициентах сдвига может быть значительным и поэтому необходимы специальные расчеты для линий изотопных модификаций.

Расчеты параметров уширения колебательно-вращательных линий молекулярных газов в рамках полуклассической теории Робера – Бонами (РБ) [1], исходящей из точного моделирования межмолекулярного потенциала и учитывающей тонкие детали столкновений и внутримолекулярной динамики, требуют применения довольно сложных и долгих расчетов (даже для одной линии). Расчеты для всего ИК-спектра оказываются весьма трудоемкими. Данные обстоятельства приводят к необходимости упрощения процедуры расчета при сохранении его точности, т.е. необходима такая модификация ударной теории, которая, с одной стороны, позволила бы уменьшить необходимый объем вычислений и, с другой стороны, не привела бы к значительному ухудшению его качества. Такая модификация ударного метода может быть осуществлена на основе более широкого использования эмпирических данных, чем это делается в настоящее время в полуклассической теории РБ. Для этого необходимо общие формулы точной теории преобразовать к более простому виду, подобному формулам теории Андерсона – Тсао – Карнатта (АТС) [2], введя одновременно дополнительные параметры, учитывающие искривление траектории, эффекты колебательного возбуждения, поправки к матрице рассеяния, получен-

ной по теории возмущений, и т.д. Параметры теории должны быть определены из подгонки к экспериментальным значениям полуширин и сдвигов линий.

В статье приводятся результаты расчета новой базы данных на основе метода АТС. Существенным дополнением к имеющимся базам данных являются расчет коэффициентов сдвига линий давлением воздуха и детальные расчеты показателей температурной зависимости в диапазоне 200–350 К. Рассчитанные данные предназначены для использования в спектроскопии земной атмосферы и спектрах планет.

Обзор экспериментальных данных и результатов расчетов

К настоящему времени проведены обширные измерения коэффициентов уширения линий CO_2 в ИК-диапазоне и найдены сдвиги линий ряда полос давлением различных буферных газов [3–21]. В работах [3–11] представлены результаты измерений для лазерных полос 9 и 10 мкм. Измерения для линий других полос – 1,4; 2,7; 4,3; 12,6 и 15 мкм, представлены в [12–21]. Экспериментальные значения полуширин линий получены для всех типов полос, P -, Q -, R -ветвей. Исследовано влияние интерференции линий в Q -ветвях на полуширины линий. Измерения сдвигов линий в полосах ν_3 и $3\nu_3$ представлены в [21, 22]. В полосе ν_3 проведены измерения и при высоких температурах – до 815 К [23].

Определенное представление о точности измерений, достигнутой к настоящему времени, дает табл. 1, где приведены наименьшее и наибольшее значения полуширин линий CO_2 – CO_2 , полученные различными авторами.

Можно отметить, что типичная точность измерений, оцениваемая как разность измерений разных авторов, составляет около 5%, в то же время для некоторых линий различные измерения дают разность, превышающую 10%.

Расчеты коэффициентов уширения проводились различными методами. Метод АТС применялся для расчета коэффициентов самоуширения и уширения азотом в [25–27], метод РБ – в [1, 24]. Расчеты по методу РБ лучше согласуются с экспериментальными данными, а также с экспериментом для показателей температурной зависимости.

Таблица 1

Максимальные и минимальные экспериментальные значения полуширин линий CO_2 – CO_2 , 10^{-3} см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$

$ m $	Наибольшее экспериментальное значение	Наименьшее экспериментальное значение
6	128	112
17	116	100
24	108	93
36	106	85
47	80	63
55	81	63

Примечание. $m = -J''$ для линий P -ветви и $m = J'' + 1$ для линий R -ветви.

Сдвиги линий рассчитывались в [24] по методу РБ. В результате получено вполне удовлетворительное согласие с измеренными величинами. Было обнаружено, что наибольший вклад в величину сдвига дают поляризационные взаимодействия – индукционные и дисперсионные силы, наблюдается линейная зависимость коэффициентов сдвига от давления.

Методика расчета

Для создания новой базы данных по полуширинам и сдвигам линий углекислого газа давлением воздуха предлагается использовать следующую полуэмпирическую методику, включающую различные поправки, связанные с отклонением от приближения АТС.

В рамках полуклассической теории общее выражение для полуширины γ_{if} и сдвига δ_{if} перехода $i \rightarrow f$ можно записать в виде

$$\gamma_{if} = \text{Re} \sum_{\text{int}} \int dv v \int db b \left(\frac{v}{v_c} \right)^2 f[b, v, D^2 (i' | l_1 l_2), D^2 (ff' | l_1 l_2)]; \quad (1)$$

$$\delta_{if} = \text{Im} \sum_{\text{int}} \int dv v \int db b \left(\frac{v}{v_c} \right)^2 f[b, v, D^2 (i' | l_1 l_2), D^2 (ff' | l_1 l_2)],$$

где b и v – прицельное расстояние и начальная скорость столкновения; интеграл $\sum_{\text{int}} \int dv \dots$ – усреднение по столкновениям;

$f(b, \dots)$ – некоторая функция (см. [1]), содержащая «силы линий» $D(b, v, i, i' | l_1 l_2)$, представляющие собой величины, связанные с «каналом рассеяния» $i \rightarrow i'$ и зависящие только от молекулярных постоянных поглощающей молекулы (функция $f(b, \dots)$ зависит также от межмолекулярного потенциала, траектории, переменных уширяющей молекулы и т.д.).

Подынтегральное выражение можно разложить в ряд и получить выражения типа тех, которые получаются в теории АТС:

$$\gamma_{if} = A + \sum D^2 (i' | l_1 l_2) P_{l_1 l_2}(\omega_{if}) + \sum D^2 (ff' | l_1 l_2) P_{l_1 l_2}(\omega_{ff}) + \dots; \quad (2)$$

$$\delta_{if} = B + \sum D^2 (i' | l_1 l_2) Q_{l_1 l_2}(\omega_{if}) + \sum D^2 (ff' | l_1 l_2) Q_{l_1 l_2}(\omega_{ff}) + \dots$$

Здесь $A = \frac{n}{c} \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty v dv b_0^2(v, 2)$ – обычное слагаемое теории АТС, обусловленное прерыванием ($b_0(v, 2)$ – параметр прерывания);

$B = \frac{n}{c} (\alpha_i - \alpha_f) \sum_2 \rho(2) \times \int_0^\infty v dv b_0^{-3}(v, 2)$ представляет собой вклад изотропной части потенциала, содержащий разность средних дипольных поляризуемостей в основном (α_i) и возбужденном (α_f) колебательных состояниях. Этот член определяет колебательную зависимость коэффициентов сдвига линий.

Функции эффективности каналов можно представить в виде

$$P_{l_1 l_2}(\omega) = P_{l_1 l_2}^{\text{АТС}}(\omega) [1 + a_1 \omega + a_2 \omega^2 + \dots]. \quad (3)$$

В последнем выражении ω представляет собой частоты квадрупольных переходов, т.е. некоторые выражения, зависящие от вращательного квантового числа J . Это позволяет представить выражение в квадратных скобках в правой части равенства (3) – поправку к расчету по методу

АТС, в виде J -зависимых выражений, параметры которых подгоняются к экспериментальным значениям полуширин. Введение поправочного множителя дает возможность учесть тонкие эффекты, обычно игнорируемые в ударной теории. В то же время использование в формуле (3) в качестве начального приближения для $P_{l_1 l_2}(\omega)$ функции эффективности $P_{l_1 l_2}^{\text{АТС}}(\omega)$, получаемой в методе АТС, позволяет правильно описать поведение полуширин и сдвигов линий при больших значениях квантовых чисел, при повышенной температуре и т.д. Найденные таким образом параметры a_i вполне удовлетворительно описывают не только J -зависимость полуширин линий, но и коэффициентов сдвига, что подтверждает правильность примененного подхода.

Обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчетов полуширин линий CO_2 (при уширении азотом) тремя различными методами и сравнение расчетов с экспериментальными данными [21]. Видно, что расчет по методу Андерсона – Тсао – Карнатта [2] совершенно не согласуется с измеренными величинами для больших значений вращательного квантового числа J , расчеты более точным методом «cut-off-free» [28] лучше описывают эксперимент, но также расходятся с экспериментом при $J > 25$. В то же время значения, полученные по предложенной здесь методике, совпадают с экспериментальными в пределах ошибки измерения для всех рассмотренных линий. Что касается вычисления коэффициентов сдвигов, то новая методика дает хорошие результаты (рис. 2).

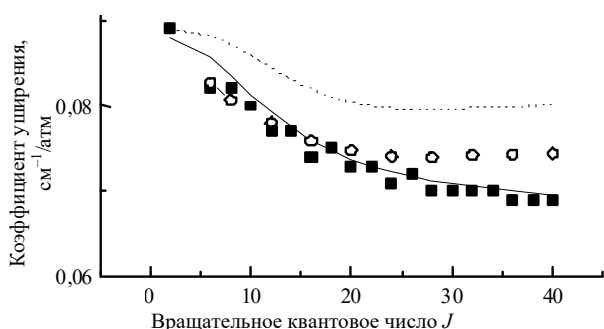


Рис. 1. Сравнение расчетов полуширин линий CO_2 (уширение азотом) тремя различными методами с экспериментальными данными [21]: \dots – расчет по методу Андерсона – Тсао – Карнатта [2]; \circ – расчет по методу «cut-off-free» [28]; $—$ – расчет по нашей методике; \blacksquare – эксперимент [21]

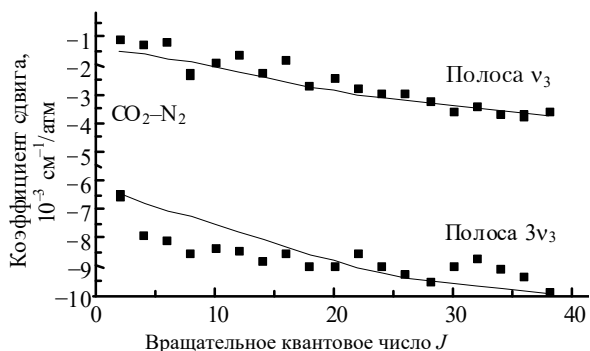


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения сдвигов линий для R -ветвей полос v_3 и $3v_3$ (обозначения те же, что на рис. 1)

При расчетах сдвига добавляется один подгоночный параметр – средняя дипольная поляризуемость в возбужденном колебательном состоянии, ответственная за вклад в величину сдвига изотропной части потенциала, которая, в свою очередь, обуславливает колебательную зависимость коэффициента сдвига. На рис. 2 приведены рассчитанные и измеренные [21, 22] значения сдвига линий для R -ветвей полос v_3 и $3v_3$. Прежде всего отметим наличие сильного колебательного эффекта. При возбуждении трех квантов несимметричного валентного колебания поляризуемость изменяется от 2,601 до 2,683 Å^3 . В то же время сдвиг линий одних и тех же вращательных переходов изменяется более чем в три раза. Вращательная зависимость коэффициентов сдвига оказывается почти линейной и хорошо воспроизводится нашими расчетами (вращательная зависимость определяется параметрами a_i , которые определены при подгонке полуширин линий). Согласие между расчетом и экспериментом вполне удовлетворительное. Рассчитанные значения, как правило, совпадают с экспериментальными в пределах ошибок измерений (типичная ошибка измерений $\pm 0,001 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$).

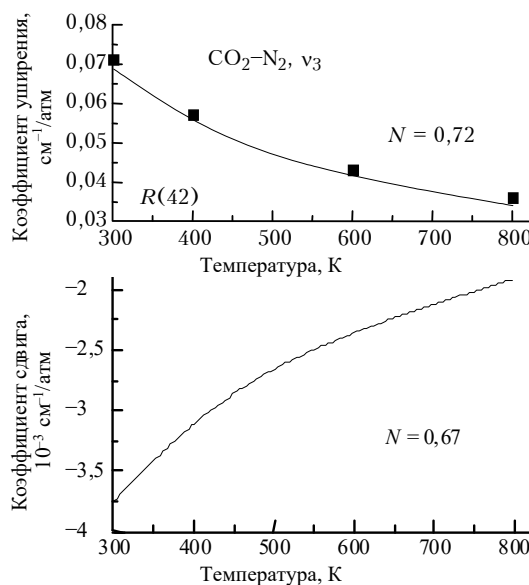


Рис. 3. Температурная зависимость параметров контура линии CO_2 (полоса v_3). На верхнем рисунке представлены коэффициенты уширения, на нижнем – коэффициенты сдвига: $—$ – расчет; \blacksquare – эксперимент [23]

Исследования температурной зависимости полуширин линий углекислого газа, представленные в [23, 24], выполнены для температур 300–900 К. Проведенный нами расчет для этих же температур хорошо согласуется с экспериментом (рис. 3). Показатели температурной зависимости N' и N'' определяются согласно соотношениям

$$\gamma(T) = \gamma(300) \left(\frac{T}{300} \right)^{-N'}$$

$$\delta(T) = \delta(300) \left(\frac{T}{300} \right)^{N''}$$

Рассчитав описанным выше методом коэффициенты уширения и сдвига линий углекислого газа давлением азота и кислорода для температур 200–350 К и используя соотношение

$$\gamma_{\text{air}} = 0,79\gamma_{\text{N}_2} + 0,21\gamma_{\text{O}_2}; \quad (4)$$

$$\delta_{\text{air}} = 0,79\delta_{\text{N}_2} + 0,21\delta_{\text{O}_2},$$

получим соответствующие коэффициенты уширения и сдвига воздухом для переходов с $J'' \leq 100$ и показатели их температурной зависимости. В табл. 2 приведены параметры уширения и сдвига линий CO_2 воздухом, а также величины N' и N'' . Коэффициенты температурной зависимости

определены в диапазоне температур от 230 до 350 К, но, очевидно, могут быть использованы в более широком температурном интервале.

В заключение отметим, что предложенный метод расчета коэффициентов уширения и сдвига линий углекислого газа может быть применен и для других молекул, параметры уширения линий которых необходимо внести в банки данных HITRAN и GEISA.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 00-07-90051 и 98-02-16375).

Таблица 2

Коэффициенты уширения и сдвига углекислого газа воздухом, показатели температурной зависимости N для уширения и сдвига

J''	J'	Полуширина, $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$	Сдвиг, $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$	N'	N''
1	0	0,0893	-0,00133	0,7467	0,5059
3	2	0,0859	-0,00151	0,7388	0,5137
5	4	0,0829	-0,00164	0,7293	0,5257
7	6	0,0814	-0,00173	0,7077	0,5593
9	8	0,0795	-0,00189	0,6893	0,6387
11	10	0,0775	-0,00206	0,6764	0,6788
13	12	0,0756	-0,00225	0,6694	0,7238
15	14	0,0739	-0,00243	0,6681	0,7416
17	16	0,0725	-0,00259	0,6706	0,7371
19	18	0,0713	-0,00279	0,6777	0,7623
21	20	0,0704	-0,00293	0,6879	0,7436
23	22	0,0696	-0,00308	0,6983	0,7323
25	24	0,0690	-0,00321	0,7076	0,7184
27	26	0,0685	-0,00332	0,7145	0,6918
29	28	0,0681	-0,00348	0,7207	0,7062
31	30	0,0679	-0,00357	0,7269	0,6814
33	32	0,0676	-0,00366	0,7299	0,6663
35	34	0,0673	-0,00376	0,7300	0,6658
37	36	0,0670	-0,00384	0,7274	0,6547
39	38	0,0667	-0,00397	0,7232	0,6735
41	40	0,0665	-0,00406	0,7190	0,6695
43	42	0,0662	-0,00414	0,7130	0,6731
45	44	0,0658	-0,00424	0,7051	0,6880
47	46	0,0654	-0,00433	0,6956	0,6943
49	48	0,0649	-0,00446	0,6850	0,7193
51	50	0,0645	-0,00457	0,6754	0,7350
53	52	0,0640	-0,00467	0,6656	0,7471
55	54	0,0635	-0,00480	0,6551	0,7709
57	56	0,0629	-0,00491	0,6442	0,7842
59	58	0,0623	-0,00507	0,6331	0,8074
61	60	0,0617	-0,00521	0,6234	0,8261
63	62	0,0611	-0,00533	0,6145	0,8400
65	64	0,0605	-0,00549	0,6057	0,8570
67	66	0,0599	-0,00564	0,5979	0,8703
69	68	0,0592	-0,00580	0,5905	0,8834
71	70	0,0586	-0,00598	0,5840	0,8963
73	72	0,0579	-0,00613	0,5790	0,9039
75	74	0,0573	-0,00630	0,5747	0,9113
77	76	0,0567	-0,00647	0,5713	0,9171
79	78	0,0561	-0,00665	0,5688	0,9211
81	80	0,0555	-0,00683	0,5672	0,9236
83	82	0,0549	-0,00700	0,5665	0,9242
85	84	0,0543	-0,00718	0,5669	0,9234
87	86	0,0538	-0,00736	0,5683	0,9229
89	88	0,0533	-0,00754	0,5707	0,9182
91	90	0,0527	-0,00772	0,5736	0,9125
93	92	0,0523	-0,00789	0,5772	0,9089
95	94	0,0518	-0,00807	0,5815	0,9026
97	96	0,0514	-0,00824	0,5866	0,8942
99	98	0,0510	-0,00841	0,5921	0,8862
101	102	0,0506	-0,00856	0,5979	0,8790

1. Robert D., Bonamy J. // J. Phys. 1979. V. 40. P. 923.
2. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
3. Young C., Chapman R.E. // JQSRT. 1974. V. 14. P. 679.
4. Young C., Bell R.W., Chapman R.E. // Appl. Phys. Lett. 1872. V. 20. P. 278.
5. Eng R.S., Mantz A.W. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 441.
6. Буланин М.О., Бульчев В.П., Ходос Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 403.
7. Arie E., Lacome N., Rossetti C. // Can. J. Phys. 1972. V. 50. P. 1800.
8. Boulet C., Arie E., Bouanich P., Lacome L. // Can. J. Phys. 1972. V. 50. P. 2178.
9. Bufton J.L., Itabe T., Corb L.L., Gentry B.M., Weng C.Y. // Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 2692.
10. Arie E., Lacome N., Arcas P., Levy A. // Appl. Opt. 1986. V. 25. P. 2584.
11. Abrams R.L. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 609.
12. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartsky C.E. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 59. P. 267.
13. McLaughlin D.F., Mattick A.T. // JQSRT. 1982. V. 27. P. 611.
14. Valero F.P.J., Suarez C.B. // JQSRT. 1978. V. 19. P. 579.
15. Dana V., Valentin A., Homdouni A., Rothman L.S. // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 2562.
16. Василевский К.П., Данилочкина Л.Е., Кабанов В.А. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. С. 499.
17. Tettemer G.M., Planet W.G. // JQSRT. 1980. V. 24. P. 343.
18. Henry A., Dahoo P., Valentin A. // Appl. Opt. 1986. V. 25. P. 3516.
19. Петров С.Б., Подкладенко М.В. // ЖПС. 1975. Т. 22. P. 473.
20. Tubbs L.D., Williams D. // J. Opt. Soc. Am. 1972. V. 62. P. 284.
21. Devi V.M., Benner D.C., Rinsland C.P., Smith M.A.H. // JQSRT. 1992. V. 48. P. 581.
22. Tibault F., Boissoles J., Doucen R.Le, Bouanich J.P., Arcas P., Boulet C. Profils spectraux et collisions moleculaires: These de docteur en sciences. I' universite Paris XI, Orsay, 1992.
23. Rosenmann L., Perrin M.Y., Taine J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 2995.
24. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 2999.
25. Yamamoto G., Tanaka M., Aoki T. // JQSRT. 1969. V. 9. P. 371.
26. Bouanich J.P., Brodbeck C. // JQSRT. 1974. V. 14. P. 141.
27. Boulet C., Arie E., Bouanich J.P., Lacome N. // Can. J. Phys. 1972. V. 50. P. 2178.
28. Черкасов М.Р. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. С. 7.

A.D. Bykov, N.N. Lavrent'eva, L.N. Sinitsa. **Calculation of CO₂ spectral lines broadening and shifting coefficients for high-temperature data bases.**

Semiempirical approach for lines broadening and shifting calculations has been developed which includes different corrections for Anderson – Tsao – Curnutte approximation. The model parameters are determined to fit the experimental broadening and shifting coefficients that allows accurate predictions of contour parameters for lines not measured. Calculated by this method, the carbon dioxide line's coefficients of broadening and shifting by nitrogen and air pressure as well as the temperature exponents are presented which can be used for the spectroscopic data bases creation.