

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.191

## Влияние изотопного замещения в активной молекуле на коэффициенты самоуширения спектральных линий углекислого газа

Н.Н. Лаврентьева<sup>1</sup>, А.С. Дударенок<sup>1</sup>, Ж.В. Булдырева<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

<sup>2</sup>Institute UTINAM,  
UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

Поступила в редакцию 19.12.2011 г.

Исследовано воздействие дипольного момента, возникающего при изотопозамещении одного из атомов кислорода в спектроскопически активной молекуле, на столкновительные полуширины линий колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_3$  для случая возмущения основной изотопной модификацией  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Для расчетов самоуширения линий изотопных модификаций углекислого газа использованы два метода: полумпирический и полуклассический. В рамках обоих методов выявлено небольшое, но вполне наблюдаемое изменение полуширин линий для изотопных модификаций.

**Ключевые слова:** контур спектральных линий, самоуширение линии; contour of spectral line, self-broadening coefficient of spectral line.

### Введение

Информация о самоуширении спектральных линий углекислого газа и его основных изотопных модификаций необходима для решения задач физики атмосферы, астрофизики и лазерной физики. При этом точность, требуемая для коэффициентов уширения, не должна превышать 5%, а следовательно, должны быть учтены присутствующие изотопные модификации и их влияние на форму и положение спектральных линий.

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению коэффициентов самоуширения линий основной изотопной модификации молекулы  $\text{CO}_2$  [1–15]. Столкновительные параметры контура линий для наиболее интенсивной полосы  $\nu_3$ , расположенной в области 4,2 мкм, получены для переходов  $P$ - и  $R$ -типа в широком диапазоне вращательных квантовых чисел  $J = 0^{\circ}83$  [1–3]. Измерения в более сложных холодных полосах (например,  $201_{\text{H}} \leftarrow 000$ ,  $00^0_3 \leftarrow 00^0_0$ ,  $11^1_0 \leftarrow 00^0_1$ ) проведены в работах [1–9], а в горячих полосах (например,  $00^0_1 \leftarrow 10^0_0$ ,  $10^0_1 \leftarrow 10^0_2$ ,  $12^2_0 \leftarrow 01^1_0$ ) — в работах [8–15]. Спектральный диапазон полученных данных широк — от 1,43 до 15 мкм. Он характеризуется довольно большим разбросом экспериментальных значений полуширин линий: этот разброс

достигает 15% ( $\gamma^{J=2} = 0,1150$  [7] и  $0,1276 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  [10]) для малых значений  $J$  и 25% ( $\gamma^{J=50} = 0,0706$  [4] и  $0,0950 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  [8]) для высоких значений  $J$ . Результаты расчетов для района 1,43 мкм в рамках теории Андерсона—Цао—Карната [5] и для района 10,4 мкм [6] в рамках формализма Робера—Бонами также существенно расходятся. Например, при  $J = 70$  рассчитанное значение полуширины отличается от измеренного на 15% [6].

Как и любая молекула симметричной конфигурации, основная изотопная модификация углекислого газа  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  (часто называемая «изотополог 626») не имеет постоянного дипольного момента. Он появляется при изотопном замещении одного из атомов кислорода вследствие изменения позиции центра масс и возникающей асимметрии упругих сил, возвращающих колеблющиеся атомы к положению равновесия. Расчет величины появляющегося постоянного дипольного момента для изотопной модификации  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (изотополог 628) был произведен Gangemi [16] с использованием метода нормальных координат и с упрощенной формой силовых полей.

Самоуширение линий второй по распространенности изотопной модификации молекулы углекислого газа  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  изучалось в работе [17]. Авторами были получены данные для 75 переходов  $P$ - и  $R$ -типа с  $J \leq 58$  в колебательных полосах  $00^0_1 \leftarrow 10^0_0$  (центр полосы на частоте  $913,425 \text{ см}^{-1}$ ) и  $00^0_1 \leftarrow 10^0_2$  (центр на  $1017,659 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку полученные для  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  результаты оказались очень близки к полуширинам линий молекулы  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,

\* Нина Николаевна Лаврентьева (lnn@iao.ru); Анна Сергеевна Дударенок; Жанна Валерьевна Булдырева (jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr).

был сделан вывод о незначительном влиянии изотопозамещения центрального атома.

Авторы [3] измерили самоуширение линий молекулы  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  (изотополог 627) и столкновительные параметры контура линий основной изотопной модификации 626 для переходов  $R(63)$  и  $R(61)$ ,  $R(67)$ ,  $R(69)$ ,  $R(71)$  полосы  $\nu_3$  соответственно. Согласно этим данным эффект изотопного замещения атома кислорода является существенным: для изотополога 627  $\gamma^{J=63} = 0,0710 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ , тогда как для основной модификации 626  $\gamma^{J=61} = 0,0629$  и  $\gamma^{J=67} = 0,0595 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ .

Для большинства переходов, представленных в спектроскопической базе HITRAN [18], коэффициенты самоуширения линий любой из изотопных модификаций  $\text{CO}_2$  определены с использованием полиномиальной подгонки, предложенной в [19]. Вопрос о непосредственном экспериментальном измерении этих коэффициентов и об их теоретическом расчете является, следовательно, весьма актуальным для высокоточного моделирования спектров инфракрасного поглощения и, в особенности, спектров поглощения земной атмосферы.

В настоящей статье рассматривается воздействие дипольного момента, возникающего при изотопозамещении одного из атомов кислорода в спектроскопически активной молекуле, на столкновительные полуширины линий колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_3$  для случая возмущения основной изотопной модификацией  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Основная масса результатов получена с использованием полуэмпирического метода [20], хорошо зарекомендовавшего себя в расчетах параметров контура линии и их температурных зависимостей для систем сталкивающихся молекул  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{O}_3-\text{N}_2(\text{O}_2)$  и  $\text{CO}_2-\text{N}_2(\text{O}_2, \text{N}_2\text{O})$  [21–25]. Результаты этих расчетов помещены в информационную систему «W@DIS» [26], а также в банк данных GEISA [27]. Для линий  $R$ -ветви полосы  $\nu_3$  расчеты дополнительно проведены в рамках полуклассического подхода [28], дающего реалистичные значения коэффициентов уширения не только для линейных молекул [29, 30], но и для симметричных [31] и асимметричных [22, 28] волчков.

## 1. Методы расчетов

### 1.1. Полуэмпирический метод

В основе использованного полуэмпирического метода (ПЭ) лежит ударная полуклассическая теория уширения [32], обычно рассматриваемая в рамках следующих предположений: столкновения бинарные, длительность столкновения меньше времени между столкновениями, трансляционное движение частиц описывается классическими траекториями, а интерференция линий не принимается во внимание. Эмпирический характер метода выражается во введении в выражение полуширины линии корректирующего фактора, параметры которого находятся путем сравнения результатов расчета с небольшим числом измеренных столкновительных полуширин.

При допущенных приближениях и приближении прямолинейной траектории общее выражение для полуширины (на половине высоты) спектральной линии радиационного перехода  $f \leftarrow i$  представляется следующим образом:

$$\gamma_{fi} = A(f, i) + \sum_l \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l^A(\omega_{i'}) + \sum_l \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l^A(\omega_{ff'}). \quad (1)$$

Здесь

$$A(f, i) = \frac{n}{c} \sum_k \rho(k) \int_0^\infty v f(v) dv b_0^2(v, k, i, f)$$

— обычное слагаемое теории Андерсона, обусловленное прерыванием ( $b_0(v, k, i, f)$  — параметр прерывания). Силы переходов  $D^2(ii'|l)$  и  $D^2(ff'|l)$  для каналов рассеяния  $i \rightarrow i'$ ,  $f \rightarrow f'$  зависят только от молекулярных постоянных поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Члены с  $l = 1$  относятся к переходам дипольного типа,  $l = 2$  соответствует квадрупольным переходам основной молекулы.

Коэффициенты разложения  $P_l(\omega)$ , называемые «эффективностями» каналов рассеяния, содержат влияние взаимодействия с возмущающей молекулой (потенциала, траектории, колебательно-вращательных уровней, волновых функций):

$$P_l(\omega) = \frac{n}{c} \sum_k \rho(k) \times \sum_{l', k'} A_{ll'} D^2(kk'|l') F_{ll'} \left( \frac{2\pi c b_0(k, i, f)}{v} (\omega + \omega_{kk'}) \right), \quad (2)$$

где  $kk'$  — квантовые числа;  $l'$  характеризует тип мультиполей молекулы термостата. Функции эффективности  $P_l(\omega)$  могут рассматриваться как произведение функций эффективности из теории Андерсона  $P_l^A(\omega)$  и поправочного ряда:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega) [1 + a_1 \omega + a_2 \omega^2 + \dots] \equiv P_l^A(\omega) C_l(\omega). \quad (3)$$

Корректирующий фактор  $C_l(\omega)$  подбирается в виде  $J$ -зависимых выражений с параметрами, подгоняемыми по нескольким экспериментальным значениям полуширин.

### 1.2. Полуклассический метод

Полуклассический подход [28], используемый в настоящей статье, включает экспоненциальное представление оператора рассеяния и точные классические траектории, пилотируемые изотропной частью межмолекулярного потенциала взаимодействия. Так как коэффициенты самоуширения  $\text{CO}_2$  не очень сильно зависят от колебательных квантовых

чисел [12], колебательной зависимостью изотропного и анизотропного потенциалов взаимодействия можно пренебречь. Индуцированные столкновениями переходы в активной и возмущающей молекулах могут также быть ограничены чисто вращательными переходами внутри данного (начального или конечного) колебательного состояния. В пренебрежении некоммутативным характером взаимодействия в различные моменты времени полуширина  $\gamma_{fi}$  определяется реальной частью вклада второго порядка  $S_2$  в матрицу рассеяния:

$$\gamma_{fi} = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \langle 1 - e^{-S_2} \rangle_{b,J_2}. \quad (4)$$

В этом выражении средняя тепловая скорость  $\bar{v}$  заменяет максвелловское распределение по скоростям с целью экономии расчетного времени, а усреднение проводится по прицельному параметру  $b$  и вращательным состояниям  $J_2$  возмущающей молекулы, находящейся в основном колебательном состоянии. Вклады второго порядка  $S_2$  выражаются через матричные элементы анизотропного потенциала взаимодействия, который аппроксимируется суммой электростатических (диполь-квадрупольных  $\mu_1 Q_2$  и/или квадруполь-квадрупольных  $Q_1 Q_2$ ) взаимодействий и парных взаимодействий «атом  $i$  – атом  $j$ » (учитывающих влияние короткодействующих сил и частично влияние дисперсионных и индукционных сил):

$$V_{aniso} = V_{Q_1 Q_2} (+V_{\mu_1 Q_2}) + \sum_{i,j} \left( \frac{d_{ij}}{r_{i2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{i2j}^6} \right). \quad (5)$$

В уравнении (5) численные индексы 1 и 2 относятся соответственно к активной и возмущающей молекулам, параметры  $d_{ij}$  и  $e_{ij}$  выражаются через параметры Леннарда-Джонса  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  для атомов  $i$  и  $j$  ( $d_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}$ ,  $e_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$ ), а межатомные расстояния  $r_{i2j}$  рассчитываются при помощи двухцентрового разложения [33] как функции межмолекулярного расстояния  $r$  и расстояний  $r_{i1}$ ,  $r_{2j}$  атомов  $i$ ,  $j$  до соответствующего молекулярного центра масс. Необходимые молекулярные параметры для изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  представлены в таблице.

Изотропный потенциал выбирается в форме Леннарда-Джонса, и, так как замена одного атома кислорода  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в активной молекуле не при-

водит к заметному изменению относительной молекулярной скорости, одни и те же потенциальные параметры используются для обеих изотопных модификаций излучающей молекулы:  $\epsilon = 234$  К,  $\sigma = 3,92$  Å [34]. Значения энергий для вращательных уровней (параметрически зависящие от данного колебательного состояния  $v$ ) вычисляются по формуле

$$E_{(v)J} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (6)$$

со значениями [36]:

$$B_{00^0}^{626} = 0,39021894 \cdot 10^{-7}, \quad B_{00^0}^{626} = 0,38714140 \cdot 10^{-7}, \\ B_{00^0}^{628} = 0,3681771 \cdot 10^{-7}, \quad B_{00^0}^{628} = 0,36528671 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$$

и

$$D_{00^0}^{626} = 1,33373 \cdot 10^{-7}, \quad D_{00^0}^{626} = 1,33034 \cdot 10^{-7}, \\ D_{00^0}^{628} = 1,17 \cdot 10^{-7}, \quad D_{00^0}^{628} = 1,1838 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}.$$

## 2. Обсуждение результатов

Расчеты коэффициентов самоуширения линий  $\text{CO}_2$  по полуэмпирическому методу были проведены для  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвей при значениях вращательного квантового числа  $J = 0'65$  для изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Корректирующий фактор для (3) был выбран в виде

$$C_l(\omega) = c_1 / (c_2 \sqrt{J} + 1), \quad (7)$$

а подгоночные параметры  $c_1$ ,  $c_2$  были найдены из сравнения результатов расчета с измерениями [1]:  $c_1 = 1,31$ ;  $c_2 = 0,16$ . Использование корректирующего фактора в виде (7) позволяет правильно описать поведение полуширин линий при больших значениях квантовых чисел, при повышенной температуре и т.д. [21, 25].

Вычисленные коэффициенты самоуширения линий основной изотопной модификации для колебательно-вращательных переходов  $R$ -ветви приведены на рис. 1. Здесь и далее используется стандартное обозначение  $m = J + 1$  для  $R$ -ветви,  $m = J$  для  $Q$ -ветви и  $m = -J$  для  $P$ -ветви.

Видно хорошее согласие расчетов с экспериментальными параметрами контура линий в полосе  $\nu_3$  [1–3]: среднеквадратическое отклонение между нашими данными и взятыми из [1] составляет  $0,0015 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ . Наибольшие расхождения имеют место для малых  $J$  ( $\Delta\gamma = 0,006 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  при  $J = 1$ ).

Молекулярные параметры и параметры взаимодействий атом–атом для изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , сталкивающихся с  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

| Изотопная модификация                     | $\mu$ , Д                    | $Q$ , Д · Å | $r_{1i}, r_{2j}$ , Å   | $d_{ij}$ ,<br>$10^{-7}$ эрг · Å <sup>12</sup>           | $e_{ij}$ ,<br>$10^{-10}$ эрг · Å <sup>6</sup>           |
|---|------------------------------|-------------|--|---|---|
| $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ | —                            | –3,6 [34]   | $r_{1\text{O}} = r_{2\text{O}} = 1,16$<br>[35]                               | $d_{\text{OO}} = 0,258$ [35]                            | $e_{\text{OO}} = 0,344$ [35]                            |
| $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ | $1,15 \cdot 10^{-3}$<br>[16] | –3,6        | $R_{1\text{O}6} = 1,21$<br>$R_{1\text{O}8} = 1,11$<br>$R_{1\text{C}} = 0,05$ | $d_{\text{CC}} = 0,035$ [35]<br>$d_{\text{CO}} = 0,096$ | $e_{\text{CC}} = 0,075$ [35]<br>$e_{\text{CO}} = 0,161$ |