

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СДВИГОВ R- ВЕТВИ ПОЛОСЫ ν_2 АММИАКА ПРИ САМОУШИРЕНИИ

М.Р. Черкасов, д.ф-м.н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634034, г. Томск, просп. Ленина, 30

E-mail: mrchrksv@mail.ru

1. Введение

Аммиак обнаружен в атмосферах Юпитера и Сатурна, где его спектр наиболее интенсивен хотя по концентрации он занимает четвертое место после водорода, гелия и метана, как загрязняющая компонента присутствует в атмосфере Земли оказывая влияние на процессы нейтрализации молекул кислот и биологически активную среду. По этой причине изучение молекулы аммиака и, в частности, ее спектральных характеристик важно с точки зрения приложений к решению практических задач. Молекула представляет интерес и в чисто теоретическом плане, поскольку является одним из простейших представителей симметричных волчков, обладающим интенсивным спектром поглощения в широком диапазоне частот. Объектом исследований в данной работе будет температурная зависимость сдвигов центров линий R- ветви полосы ν_2 аммиака при самоуширении.

Исследованиям самоуширения линий полосы ν_2 аммиака в литературе посвящено значительное число как экспериментальных, так и теоретических работ. Обширные измерения коэффициентов уширения и сдвига центров линий R- ветви полосы ν_2 аммиака при температуре 295 К проведены в работах [1,2]. Температурная зависимость ряда линий R- ветви этой полосы исследовалась в работе [3]. Измерения проводились при температурах 235.5, 264.2 и 296 К. Сравнение при температуре 296 К показало хорошее согласие с данным работ [1,2] результатов по коэффициентам уширения и полное отсутствие какой-либо корреляции как по величине, так и по знаку, между результатами по сдвигам центров линий. Прояснение возникшей ситуации является целью настоящей работы.

2. Теория

В качестве основы мы используем общую теорию релаксационных параметров формы спектра в ударном приближении, описанную в [4], согласно которой в ударном приближении форма спектра поглощения характеризуется совокупностью параметров, составляющих релаксационную матрицу, действующую в пространстве линий, и описываемую формулой

$$\hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}} = -i\eta_b \int d\nu P(\nu) \left\{ \delta_{\hat{n}\hat{m}} - \sum_{(\beta l)} \rho_{\beta l}^b \left(\frac{2l'+1}{2l+1} \right)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\hat{\sigma}} \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) | \hat{\sigma} \rangle \rangle \langle \langle \hat{\sigma} | \hat{m}(\hat{\beta}) \rangle \rangle \exp \left\{ -\langle \langle \hat{\sigma} | \hat{A} | \hat{\sigma} \rangle \rangle \right\} \right\}, \quad (1)$$

где $\int d\nu P(\nu)$ оператор усреднения по классическим параметрам столкновения, $\hat{n} = f \leftarrow i$, $\hat{n} = f' \leftarrow i'$ дипольные переходы, $\hat{\gamma}, \hat{\beta}$ – совокупности квантовых чисел, описывающих состояния уширяющей молекулы, ρ^b – ее матрица плотности и l – угловой момент, $\hat{\sigma}_u$ – собственные состояния матрицы приведенных матричных элементов супероператора $\hat{A}$, представляющего собой ряд по степеням лиувиллиана взаимодействия, определяемых, применительно к задаче самоуширения линий молекулы аммиака, с точностью до членов второго порядка по взаимодействию, формулой

$$\langle \langle \hat{m}(\hat{\beta}) | \hat{A} | \hat{n}(\hat{\gamma}) \rangle \rangle = i S_1(\hat{n}, \hat{n} | b) \delta_{\hat{m}\hat{n}} \delta_{\beta\gamma} + S_2(\hat{n}, \hat{n} | b)_{outer} \delta_{\hat{m}\hat{n}} \delta_{\beta\gamma} + \Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | b)_{middle}. \quad (2)$$

Входящие в эту формулу величины, с учетом поляризационных и мультипольных взаимодействий, равны:

$$S_1(\hat{n}, \hat{n} | b) = \frac{3\pi}{8h\nu b^5} \left\{ (\mu_{\nu_f}^2 - \mu_{\nu_i}^2) \alpha_2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (\alpha_{\nu_f} - \alpha_{\nu_i}) \alpha_2 + \mu_2^2 (\alpha_{\nu_f} - \alpha_{\nu_i}) \right\} \quad (3)$$

здесь ν относительная скорость столкновения, b прицельный параметр, $\alpha_2, \alpha_{\nu_i(\nu_f)}$ поляризуемости, соответственно, уширяющей и поглощающей излучение молекул (в состояниях ν_i и ν_f),

μ_2 , $\mu_{v_i(v_f)}$ и ε_2 , ε_1 их дипольные моменты и потенциалы ионизации. Члены второго порядка описываются формулами

$$S_2(\hat{n}, \hat{n} | \nu)_{outer} = \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \frac{C_{\kappa_1 \kappa_2}}{2\hbar^2} \sum_{\beta'' l''} \left\{ \sum_{\alpha j} |D(\alpha_i j_i; \alpha j | \kappa_1)|^2 \tilde{f}_{\kappa_1 \kappa_2}(k_i) + \overline{(i \leftrightarrow f)} \right\} \quad (4)$$

$$|D(\beta l; \beta'' l'' | \kappa_2)|^2 \delta_{l'' l},$$

$$\Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle} = \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \frac{C_{\kappa_1 \kappa_2}}{\hbar^2} (-1)^{j_i + j_f + K + \kappa_1 + 1} \left((2j_i + 1)(2j_f + 1) \right)^{1/2} \times$$

$$\times D(\alpha_i j_i; \alpha_j j_j | \kappa_1) \overline{D(\alpha_f j_f; \alpha_j j_j | \kappa_1)} W(j_i j_f j_i j_f; K \kappa_1) \left(\frac{2l'' + 1}{2l + 1} \right)^{1/2} |D(\beta' l'; \beta l | \kappa_2)|^2 \text{Re} \tilde{f}_{\kappa_1 \kappa_2}(k_i, k_f).$$

В этих формулах величины $C_{\kappa_1, \kappa_2} \tilde{f}_{\kappa_1 \kappa_2}(k_1, k_2)$ зависят от типа мультипольного взаимодействия. Их явные выражения при $k_1 = k_2$ имеются в [5]. Резонансные функции для общего случая когда $k_1 \neq k_2$ имеются в [4]. Так как в случае самоуширения линий аммиака основной вклад в потенциал взаимодействия дает диполь-дипольное взаимодействие, в дальнейшем расчете будет использоваться лишь вещественная часть функции $\tilde{f}_{11}(k_1, k_2)$, определяемая формулой

$$\text{Re} \tilde{f}_{11}(k_1, k_2) = \frac{1}{4} k_1^2 k_2^2 [K_2(|k_1|) K_2(|k_2|) + 4 \frac{k_1 k_2}{|k_1| |k_2|} K_1(|k_1|) K_1(|k_2|) + 3 K_0(|k_1|) K_0(|k_2|)]. \quad (6)$$

Здесь $K_n(|k|)$ функция Бесселя. Величины типа $D(\alpha j; \alpha' j' | \kappa)$ определяются формулой

$$D(\alpha j; \alpha' j' | \kappa) = \frac{(\alpha j || T^\kappa || \alpha' j')}{[(2\kappa + 1)(2j + 1)]^{1/2}}, \quad (7)$$

где T^κ оператор 2^κ -польного момента молекулы. Слагаемое $\overline{(i \leftrightarrow f)}$ в (4) означает, что нужно прибавить член аналогичный предыдущему поменяв в нем индексы.

3. Результаты и обсуждение

Мы провели расчеты совокупности релаксационных параметров дублетных переходов R- ветви полосы ν_2 аммиака при тех же температурах, с учетом поляризационных и мультипольных взаимодействий. Значения молекулярных параметров молекулы аммиака, использованные в расчете, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения молекулярных параметров молекулы аммиака [6] (в единицах cm^{-1})

Параметр	000		010	
	s	a	s	a
E	0	0.793158	932.4338787	968.1219849
B	9.9465530	9.9415838	10.07017463	9.8900158
$C-B$	-3.7190265	-3.7120883	-3.98101	-3.72934
$DJ 10^{-4}$	8.45775	8.31420	11.30565	6.96333
$DJK 10^{-4}$	-15.69125	-15.29233	-24.22446	-12.33312
$DK 10^{-4}$	9.082415	8.80628	15.2044	7.13686
$HJ 10^{-7}$	2.2295	2.04714	5.5533	-0.6239
$HJK 10^{-7}$	-8.0127	-7.25064	-2.2281	2.379
$HJJK 10^{-7}$	9.7337	8.66838	2.9346	-3.056
$HKKK 10^{-7}$	-3.7996	-3.29750	-12.455	1.5553

Уровни энергии рассчитывались по формуле

$$E(J, K, \varepsilon) = E_v + B_{v,\varepsilon} J(J+1) + (C_{v,\varepsilon} - B_{v,\varepsilon}) K^2 - DJ_{v,\varepsilon} J^2(J+1)^2 - DK_{v,\varepsilon} K^2 J(J+1) - DK_{v,\varepsilon} K^4 + HJ_{v,\varepsilon} J^3(J+1)^3 + HJK_{v,\varepsilon} J^2(J+1)^2 K^2 + HJKK_{v,\varepsilon} J(J+1) K^4 + HKKK_{v,\varepsilon} K^6 \quad (8)$$

В таблице 2 приведены значения электрооптических параметров, μ - дипольный момент, q - квадрупольный момент, U - потенциал ионизации, χ - поляризуемость.

Таблица 2

Значения электрооптических параметров молекулы аммиака а-[7], b-[8], c-[9]

M (a.e.m)	μ_0 (D)	μ_{v_2} (D)	q_0 (D · Å)	q_{v_2} (D · Å)	U (eV)	χ (1/cm ³)
17.02999	1.4715 ^a	1.2449 ^a	-2.32 ^b	-2.32 ^b	10.16 ^c	2.18 ^b

В рамках данной теории вся совокупность релаксационных параметров рассчитывается одновременно, но мы приводим в таблице 3 лишь результаты по сдвигам центров линий, измерявшихся в [3].

Таблица 3

Коэффициенты сдвига центров переходов $a \rightarrow s$ R- ветви полосы v_2 аммиака при различных температурах (в единицах $10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$)

Переход	235.5K		264.2K		296K		235.5K	264.2K	296K
	a	b	a	b	a	b	c	c	c
aR(9,8)	-24.6	-21.1	-18.1	-18.4	-21.9	-17.1	-37.8	-33.5	-30.0
aR(9,7)	-20.3	-18.6	-16.0	-16.7	-18.4	-16.0	-33.3	-29.8	-27.0
aR(9,6)	-16.0	-17.1	-9.2	-15.8	-15.1	-15.5	-29.0	-26.3	-24.0
aR(9,5)	-14.3	-15.8	-9.9	-14.7	-7.0	-14.6	-24.3	-22.3	-20.5
aR(9,4)	-10.5	-12.6	-7.1	-11.8	-13.1	-11.9	-19.0	-17.5	-16.0
aR(9,3)	-6.9	-6.6	-3.4	-6.1	-7.8	-6.9	-13.0	-12.0	-10.8
aR(9,2)	-2.4	1.7	-0.2	-1.3	-3.6	-0.4	-6.3	-5.5	-5.0
aR(9,1)	3.1	9.7	5.4	8.4	3.2	1.6	2.3	2.0	2.0
aR(10,10)	-24.1	-30.1	-29.1	-25.2	-25.1	-23.1	-47.3	-41.3	-36.3
aR(10,9)	-27.5	-24.0	-21.4	-20.8	-22.4	-18.9	-40.5	-35.8	-31.8
aR(10,8)	-23.4	-22.0	-18.2	-19.8	-19.5	-18.5	-37.0	-33.0	-29.8
aR(10,7)	-19.8	-21.2	-16.5	-19.8	-18.4	-18.8	-33.5	-30.3	-27.8
aR(10,6)	-18.2	-20.9	-13.8	-19.8	-17.3	-18.9	-29.8	-27.3	-25.0
aR(10,5)	-15.3	-19.5	-11.8	-18.5	-13.5	-17.7	-25.5	-23.3	-21.5
aR(10,4)	-11.6	-15.8	-9.7	-14.7	-12.1	-14.3	-20.8	-19.0	-17.3
aR(11,11)	-35.0	-33.9	-29.7	-28.1	-29.0	-25.2	-50.5	-44.0	-38.5
aR(10,3)	-9.2	-9.3	-7.1	-8.3	-9.5	-8.5	-15.8	-14.3	-12.8
aR(10,2)	-4.6	-0.9	-3.3	-0.5	-6.0	-1.7	-9.8	-8.8	-7.8
aR(11,10)	-29.6	-26.6	-22.4	-22.9	-23.9	-20.7	-42.8	-37.8	-33.8
aR(11,9)	-25.5	-25.8	-20.0	-22.9	-21.6	-21.2	-40.3	-36.0	-32.3
aR(11,8)	-23.2	-26.3	-18.9	-24.1	-18.6	-22.6	-37.5	-34.0	-31.0
aR(11,7)	-21.7	-26.9	-16.8	-25.1	-18.8	-23.7	-34.5	-31.5	-29.0

a- экспериментальные данные из работы [3], b-наш расчет, c- расчеты из работ [10-12] (цитируются по работе[3])

Как можно видеть из таблицы, наш расчет качественно согласуется с экспериментом при всех температурах как по знаку сдвига, так и по характеру J – зависимости. K – зависимость также воспроизводится удовлетворительно за исключением линий с $J = 11$, для которых теория, в противоположность эксперименту, предсказывает незначительное увеличение сдвига. Возможно это расхождение является следствием использованного приближения жесткого волчка при расчетах вероятностей виртуальных переходов, применимость которого ухудшается с ростом J . С точки зрения количественных расхождений, за исключением сдвига линии aR(10,10) где расхождение составляет

$6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, все они укладываются в декларируемую в [3] погрешность эксперимента равную $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Расчеты, выполненные в [10-12] и также представленные в таблице (цитируются по работе [3]), качественно согласуются с экспериментом, но количественные расхождения более значительны и, в основном превышают погрешность эксперимента.

Итак, проведенные расчеты и сравнение их с экспериментальными данными из работы [3] свидетельствуют об их достоверности и высокой точности.

Литература.

1. H. Aroui, S. Nouri, J. J.-P. Bouanich. NH_3 self-broadening coefficients, in the ν_2 and ν_4 bands and line intensities in the ν_2 band. J Mol Specfrosc V.202, P.248-258 (2003)
2. H. Aroui, H. Laribi, J. Orphal, P. Chelin. Self-broadening, self-shift and self-mixing in the ν_2 , $2\nu_2$ and ν_4 bands of NH_3 . JQSRT V.110, P.2037-2059 (2009)
3. M. Guinet, P. Heseck, D. Mondelain, I. Pepin, C. Jansen, C. Camy-Peyret, J.Y. Mandin. Absolute measurements of intensities, positions and self-broadening coefficients of R branch transitions in the ν_2 band of ammonia. JQSRT V.112, P.1950-1969 (2011)
4. M.R. Cherkasov. Theory of spectrum shape relaxation parameters in the impact approximation: I General consideration. JQSRT V.141, P.73-88 (2014)
5. B.S. Frost. A theory of microwave lineshifts. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. V.9, P.1001-1020 (1976)
6. Š. Urban, R.D'Cunha, K. N. Rao. The $\Delta k = \pm 2$ "forbidden band" and inversion-rotation energy levels of ammonia. J. Can. Phys. V.62, P.1775-1791 (1984)
7. M.D. Marchal, K.-C Izgi, J.S. Muentner. IR-microwave double resonance studies of dipole moments in the ν_1 and ν_3 states of ammonia. J. Chem. Phys. V.107, P.1037-1044 (1997)
8. C.-G. Gray, K.-E. Gubbins. Theory of molecular fluids. Oxford University Press, London/New York, 1984
9. R.C. Weast. Handbook of chemistry and physics. 66th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1985
10. S. Belli, G. Buffa O. Tarrini. On the extension of the Rydberg-Ritz principle to the relaxation of molecular and atomic lines. J. Chem. Phys. Lett. V.271, P.349-354 (1997)
11. G. Baldachini, G. Buffa, O. Tarrini. A review of experiments and theory for collisional line shape effects in the rovovibrational ammonia spectrum. Nuovo Cimento D. V.13, P.719-733 (1991)
12. G. Buffa Private Communication