

渐近非对称陀螺分子 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的高温光谱*

宋晓书¹⁾²⁾ 令狐荣锋¹⁾²⁾ 吕 兵¹⁾²⁾ 程新路²⁾ 杨向东^{2)†}

1) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 10 月 1 日收到, 2007 年 10 月 19 日收到修改稿)

在直接计算分子配分函数的基础上, 将无转动跃迁偶极矩平方近似为一常数, 计算了渐近非对称陀螺分子 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 100000-000000 跃迁在中等温度和高温下的线强度. 计算结果在 500 K 时与 HITRAN 数据库的结果吻合相当好. 在温度高达 3000 K 时与 HITRAN 数据库的结果仍符合较好, 表明分子配分函数和线强度的高温计算是可靠的. 在此基础上, 进一步计算了渐近非对称陀螺分子 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 100000-000000 跃迁带在极端高温 4000 和 5000 K 的线强度并报道其模拟光谱. 计算结果对大气分子高温光谱的实验测量和理论研究均有一定的参考价值.

关键词: 高温光谱, 渐近非对称陀螺分子, 配分函数, 甲醛

PACC: 3310, 3320E

1. 引 言

分子光谱不仅是研究分子结构的最重要手段之一, 而且在天体物理学中有着重要意义. 根据分子光谱, 我们不仅可以探测出恒星、行星、彗星、高层大气和星际空间中存在的各种分子, 并且还可以通过更详细的分析, 对这些天体上的物理条件做出明确的结论^[1]. 另外, 分子光谱在遥感技术、目标特性识别、环境污染及大气辐射传输等领域有着越来越广泛的应用^[2-4]. 特别是极端高温下的分子光谱研究, 在航天技术及国防等领域有极其重要的应用背景. 甲醛分子是甲烷和对流层其他碳氢化合物的中间氧化物, 因此在对流层化学中起着非常重要的作用. 同时, 甲醛也是一种重要的大气污染物, 它直接关系到人们的室内环境, 它以相当的浓度存在于城市空气中. 因此, 甲醛是当今工业城市污染程度的一个重要指标. 另外, 甲醛在碳氢化合物的燃烧化学中也起着重要作用. 甲醛分子还是天体物理学中的重要分子之一, 人们已经在星际云和彗星类的星球中探测到甲醛分子的存在^[5-7], 其分子光谱已得到广泛的研究^[8-13]. 但是, 这些研究主要是在常温下. 直到最近,

国内外对分子光谱的实验测量及理论计算仍主要在常温和中等高温^[14-18], HITRAN 数据库中最高温度也只能外推到 3000 K^[19]. 随着航空技术及天体物理、激光物理和大气物理等学科快速发展, 对大气分子光谱的研究提出了更高的要求, 需要极端高温下(高达 6000 K)的跃迁线强度和带强度. 近年来, 我们的工作主要致力于分子结构和分子光谱特别是高温分子光谱的研究. 在前面的工作中, 已报道了线型多原子分子的高温光谱^[20-24]. 本文主要研究渐近非对称陀螺分子 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 在极端高温下的跃迁线强度, 报道甲醛分子 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的 100000-000000 跃迁带在 4000 和 5000 K 极端高温下的模拟光谱.

2. 计算方法

跃迁的线强度用下式计算^[25]:

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3 I_x}{3hc \nu_{b \leftarrow a}} \frac{g_a e^{-hcE_a/k_B T}}{Q(T)} \times [1 - \exp(-hc\nu_{b \leftarrow a}/k_B T)] \times R_V^2 F(m) L(J) \times 10^{-36}, \quad (1)$$

其中 I_x 是样品中对应分子的同位素丰度; h 是普朗克常数; c 是真空中光速; $\nu_{b \leftarrow a}$ 是从低态到高态

* 国家安全重大基础研究计划(批准号: 5134202-04), 国家自然科学基金(批准号: 10574096), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050610010) 和贵州省教育厅自然科学基金(批准号: 2006204) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: buttly2006@126.com

的跃迁波数(单位: cm^{-1}); g_a 是核自旋简并因子; E_a 是低能级的能量; k_B 是玻尔兹曼常数; R_V^2 是无转动跃迁矩平方(单位: Debye^2); $Q(T)$ 是配分函数; $L(J)$ 是 Honl-London 因子, 对于本文所讨论的 Σ - Σ 的振动跃迁, $L(J) = J$ 和 $J+1$ 分别对应 P 支和 R 支; $F(m)$ 是 Herman-Wallis 因子, 该项因子是考虑振转相互作用的影响。

对于配分函数 $Q(T)$, 本文采用广泛使用的乘积近似进行计算^[26], 即

$$Q(T) = Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}}$$

其中振动配分函数 Q_{vib} 用谐振子近似^[27], 即

$$Q_{\text{vib}}(T) = \prod_{\nu_i} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \quad (2)$$

式中 h 是普朗克常数; c 是真空中光速; ν_i 是分子的第 i 个振动基频(单位: cm^{-1}); k_B 是玻尔兹曼常数; T 是温度。 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的基振动频率取自文献^[28] 其 6 个基振动频率分别为 2782, 1746, 1500, 1167, 2843, 1249 (单位: cm^{-1})。 对于一个刚性非对称陀螺分子, 其转动配分函数的高温渐近表达式可用下式表示^[29]:

$$Q = \bar{g} Q' + \sum_{\xi=a,b,c} g_{\xi} Q'_{\xi} \quad (3)$$

其中 \bar{g} 是平均核自旋统计权重, 由下式给出:

$$\bar{g} = \frac{1}{\sigma} \prod (2I_i + 1) \quad (4)$$

其中, $\prod (2I_i + 1)$ 是核自旋总数; σ 是分子对称数, 即分子点群的转动子群的阶(3)式中 g_{ξ} 是对应于主轴 ξ 的核自旋统计权重因子, 如果该轴不是分子点群的合适的对称轴, 则此因子为零; 如果主轴 a 是一个对称的二重轴, 则有

$$g_a = \chi_{\text{ev}}(C_{2a}) \prod_i^{a\text{-axis}} (2I_i + 1) \times \prod_j^{C_{2a}\text{-pairs}} (-1)^{2I_j} (2I_j + 1) \quad (5)$$

上式右边第一个因子 $\chi_{\text{ev}}(C_{2a})$ 是在对称操作 C_{2a} 下振动波函数的特征标, 第二个因子是对 a 轴上的所有核 i 求积, 第三个因子是对分子进行 C_{2a} 操作时, 对每一对相同核求积, 同理可求 g_b 和 g_c 。 Q' 的渐近扩展式用 McDowell 的表达式:

$$Q' = \left(\frac{\pi}{\alpha\beta\gamma} \right)^{1/2} e^{f_1} (1 + f'_2 + f'_3 + \dots) \quad (6)$$

其中

$$f_1 = \frac{1}{12} \left[2 \sum \alpha - \sum \frac{\alpha\beta}{\gamma} \right] \quad (7)$$

$$f'_2 = \frac{1}{90} \sum \frac{\alpha\beta(\gamma - \alpha)(\gamma - \beta)}{\gamma^2} \quad (8)$$

$$f'_3 = \frac{1}{2835} \sum \frac{(\gamma - \alpha)(\gamma - \beta)}{\gamma^3} \times \{ \alpha - \beta \} \gamma^2 + \{ \alpha + \beta \} \alpha\beta\gamma - 8\alpha^2\beta^2 \} \quad (9)$$

其中 α , β 和 γ 是无量纲的温度约化的转动常数, 分别为 $hcA/k_B T$, $hcB/k_B T$ 和 $hcC/k_B T$, 每一个求和都是对于 (α, β, γ) 的三个循环置换。 对于 Q'_{ξ} , 其主要的渐近表达式为

$$Q'_{a0} = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} \exp(-\pi^2/4\alpha) \times \sec \left\{ \frac{\pi \sqrt{[(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)]}}{2\alpha} \right\} \quad (10)$$

$$Q'_{b0} = \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} \exp(-\pi^2/4\beta) \times \text{sech} \left\{ \frac{\pi \sqrt{[(\alpha - \beta)(\beta - \gamma)]}}{2\beta} \right\} \quad (11)$$

$$Q'_{c0} = \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \exp(-\pi^2/4\gamma) \times \sec \left\{ \frac{\pi \sqrt{[(\alpha - \gamma)(\beta - \gamma)]}}{2\gamma} \right\} \quad (12)$$

在本文的计算中, 同位素丰度 I_x , 跃迁波数 $\nu_{b \leftarrow a}$ 和低能级能量 E_a 均取自 HITRAN 数据库^[19]; 分子常数 A, B, C 来自 Perrin 等的工作^[7]。 表 1 中列出了计算 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子转动配分函数所用到的分子参数。

表 1 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的相关分子参数

I_1	I_2	I_3	σ	A	B	C	g_a	g_b	g_c
0.5	0.5	0	2	9.4055242077	1.2954312093	1.1341913215	4	0	0

3. 结果和讨论

将计算所得线强度与 HITRAN 数据库的线强度数据列于表 2 中。 由表 2 可以看出, 在 500 K, 本文计

算值与 HITRAN 数据库的结果符合相当好。 当温度高达 3000 K 时, 计算值与 HITRAN 数据库的外推值仍符合较好, 其最大百分误差在 500 和 3000 K 分别为 0.14% 和 2.48%, 其模拟光谱的比较见图 1。 如此很好的吻合表明高温下分子配分函数和线强度的计

算是可靠的.因此进一步计算了 4000 和 5000 K 高温下的线强度.结果也列于表 2.图 2 绘出了计算值与 HITRAN 数据库的结果之间的百分误差,图 3 绘出了 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 100000-000000 跃迁带在 4000 和 5000 K 高温下的模拟光谱.

在线强度计算公式(1)中,无转动跃迁偶极矩平

方 R_V^2 可以被看作是一个常数^[21].除了 R_V^2 ,Herman-Wallis 因子 $F(m)$ 和 Honl-London 因子 $L(J)$ 也是独立于温度 T 的.也就是说,在公式(1)中,只有配分函数 $Q(T)$ 是温度 T 的函数.因此,只要配分函数的计算达到足够的精度,则高温线强度的计算应该是同样精确和可靠的.

表 2 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子 100000-000000 跃迁带的线强度

波数/ cm^{-1}	500 K			3000 K			4000 K	5000 K
	本文计算值 / 10^{-20} cm	HITRAN 数据/ 10^{-20} cm	误差/%	本文计算值 / 10^{-22} cm	HITRAN 数据/ 10^{-22} cm	误差/%	本文计算值 / 10^{-23} cm	本文计算值 / 10^{-24} cm
2723.476	1.20	1.20	0.10	1.24	1.21	2.37	2.40	5.92
2728.055	1.41	1.41	0.08	1.11	1.09	2.43	2.12	5.20
2734.551	2.15	2.14	0.11	1.58	1.54	2.42	3.00	7.33
2739.935	1.92	1.92	0.08	0.856	0.835	2.42	1.59	3.82
2744.583	1.51	1.51	0.11	0.757	0.739	2.41	1.41	3.41
2749.146	0.867	0.866	0.11	0.264	0.258	2.44	0.480	1.14
2754.121	2.55	2.55	0.13	0.674	0.658	2.45	1.22	2.89
2759.02	1.68	1.68	0.13	0.435	0.425	2.45	0.785	1.86
2762.332	0.669	0.668	0.12	0.149	0.146	2.48	0.268	0.632
2766.415	2.33	2.33	0.14	0.526	0.513	2.46	0.943	2.23
2769.789	1.65	1.64	0.06	1.74	1.70	2.38	3.37	8.33
2772.896	1.31	1.31	0.10	0.237	0.231	2.48	0.420	0.986
2775.247	0.894	0.893	0.12	0.158	0.154	2.45	0.280	0.657
2778.389	1.93	1.92	0.10	1.06	1.04	2.42	1.99	4.82
2782.789	0.310	0.310	0.11	0.0540	0.0527	2.47	0.0956	0.224
2790.739	1.09	1.09	0.13	0.226	0.221	2.44	0.404	0.953
2794.546	0.575	0.574	0.12	0.102	0.100	2.46	0.182	0.426
2797.882	2.02	2.02	0.09	0.654	0.639	2.44	1.20	2.86
2801.277	0.425	0.425	0.12	0.143	0.140	2.43	0.262	0.626
2804.115	1.12	1.12	0.14	0.335	0.327	2.44	0.611	1.46
2807.6	5.35	5.35	0.09	3.99	3.90	2.39	7.61	18.6
2810.477	0.708	0.707	0.10	0.410	0.400	2.39	0.772	1.88
2813.701	2.51	2.51	0.05	5.01	4.89	2.34	10.0	25.3
2817.175	2.65	2.65	0.13	0.787	0.768	2.44	1.43	3.41
2819.737	2.25	2.25	0.09	0.916	0.894	2.42	1.69	4.08
2824.266	2.07	2.07	0.09	1.02	0.995	2.41	1.90	4.61
2827.211	0.641	0.640	0.10	0.290	0.283	2.43	0.539	1.30
2832.764	3.17	3.17	0.07	9.26	9.05	2.32	18.9	48.3
2837.937	1.47	1.47	0.08	1.14	1.11	2.40	2.18	5.35
2842.248	1.41	1.41	0.05	1.44	1.41	2.38	2.79	6.90

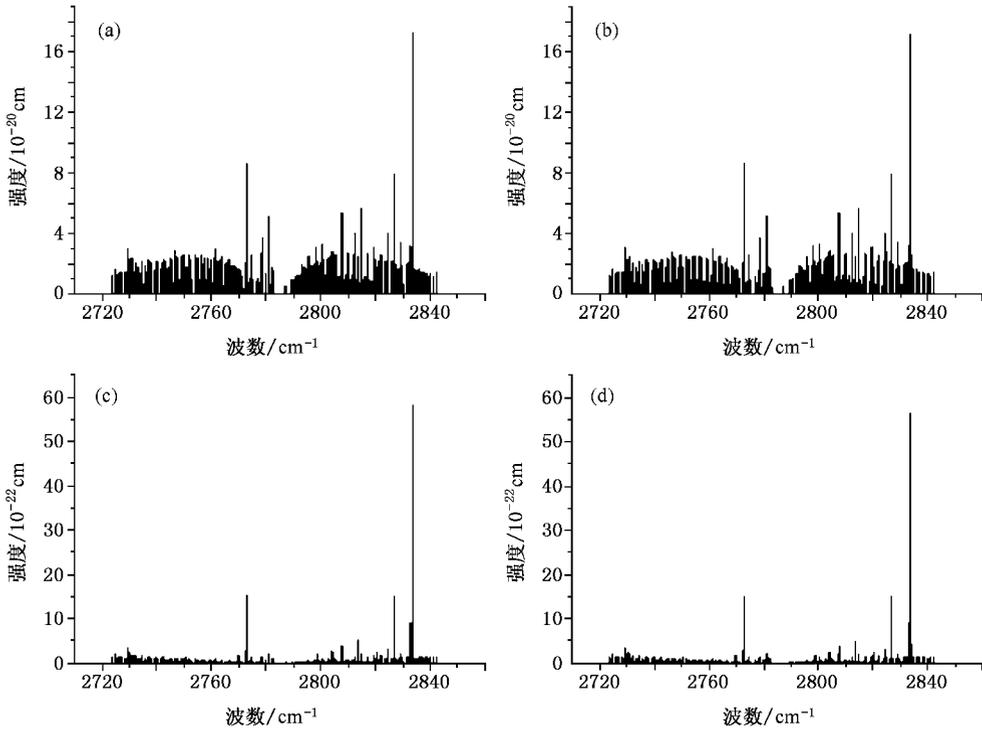


图1 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 100000-000000 跃迁带在 500 和 3000 K 的分子模拟光谱的比较 (a) 500 K, 本文计算 (b) 500 K, HITRAN 数据 (c) 3000 K, 本文计算 (d) 3000 K, HITRAN 数据

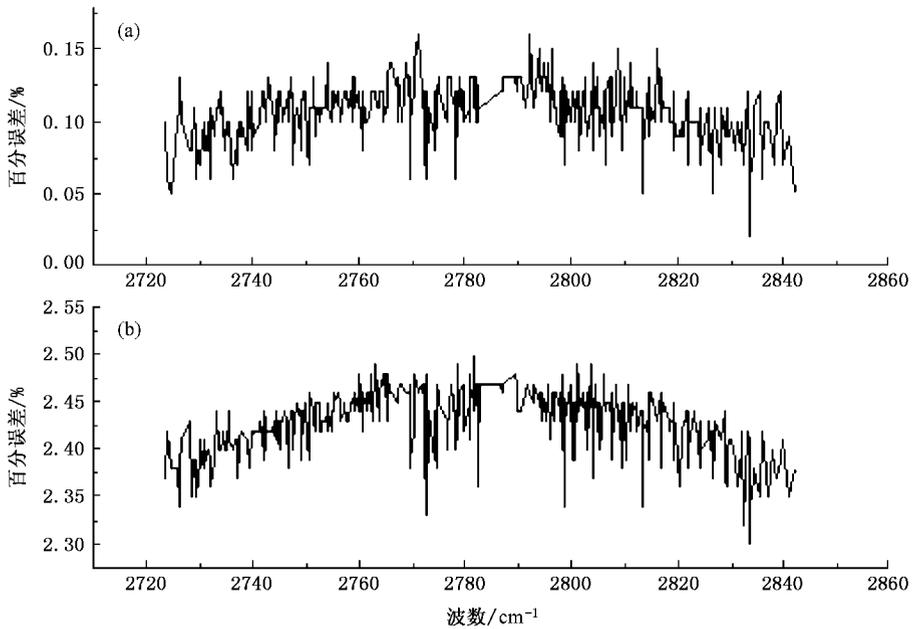


图2 $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 100000-000000 跃迁线强度计算值与 HITRAN 数据的百分误差 (a) 500 K (b) 3000 K

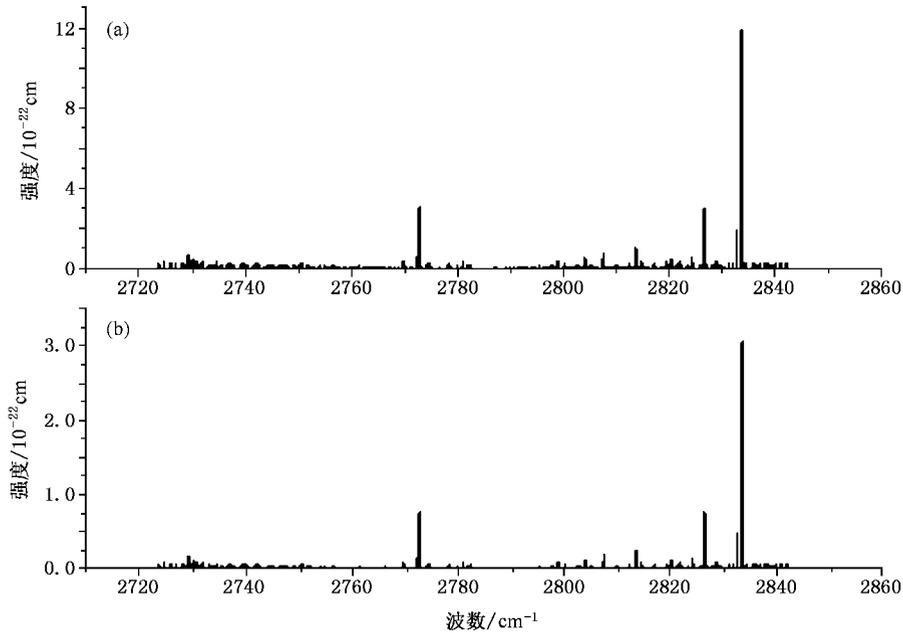


图 3 H_2^{16}O 100000-000000 跃迁带在 4000 和 5000 K 的分子模拟光谱 (a) 4000 K (b) 5000 K

4. 结 论

本文采用乘积近似法计算了渐近非对称陀螺分子甲醛在高温下的分子配分函数,其中转动配分函数用 Watson 的刚性转子模型,振动配分函数用谐振子模型.通过计算的分子配分函数和无转动跃迁偶极矩平方及 Herman-Wallis 因子系数,计算了甲醛分

子 100000-000000 跃迁带的线强度.计算结果在 500 及 3000 K 的高温下与 HITRAN 数据库的结果均吻合很好.这表明高温下的分子配分函数和线强度的计算是可靠的.在此基础上,报道了甲醛分子 100000-000000 跃迁带在更高温度 4000 和 5000 K 的线强度及模拟光谱.这对于大气分子高温光谱的实验和理论研究具有重要的参考价值.

- [1] Herzberg G 1947 *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (New York: D. Van Nostrand) p1
- [2] Zhou B, Hao N, Chen L M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4445 (in Chinese) [周斌、郝楠、陈立民 2005 *物理学报* **54** 4445]
- [3] Zhang L D, Wei J, Zhang B L, Xia Z H, Zhang B 2000 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **17** 211 (in Chinese) [章莲蒂、魏杰、张柏林、夏柱红、张冰 2000 *原子与分子物理学报* **17** 211]
- [4] Hong G L, Zhang Y C, Zhou M R, Cao K F, Zhou J 2006 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **26** 1249 (in Chinese) [洪光烈、张寅超、周孟然、曹开发、周军 2006 *光谱学与光谱分析* **26** 1249]
- [5] Crovisier J 1995 *Workshop on Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra* **81** 383
- [6] Eberhardt P 1999 *Space Sci. Rev.* **90** 45
- [7] Perrin A, Keller F, Flaud J M 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **221** 192
- [8] Wohar M M, Jagodzinski P W 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **148** 13
- [9] Xiao B, Thomas M, Frederik O, Marcus A 2004 *Spectrochimica Acta Part A* **60** 821
- [10] Nikos L D, Michiel S D 2000 *Chem. Phys. Lett.* **330** 563
- [11] Stuart C, Nicholas C H 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **179** 65
- [12] Perez R, Brown J M, Utkin Y, Han J, Curl R F 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **236** 151
- [13] Staak M, Gash E W, Venables D S, Ruth A A 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **229** 115
- [14] Yu H G, Muckerman J T 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **214** 11
- [15] Mardis K L, Sibert III E L 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **187** 167
- [16] Xu C Y, Yang X H, Guo Y C, Wu L, Li W, Chen Y Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 1954
- [17] Chen P, Zhu H, Hao L Y, Hu S M, Liu A W, Zheng J J, Ding Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 634
- [18] Wang W N, Li Y B, Yue W W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 781 (in Chinese) [王卫宁、李元波、岳伟伟 2007 *物理学报* **56** 781]

- [19] Rothman L S , Jacquemart D , Barbe A , Benner D C , Birk M , Brown L R , Carleer M R , Chackerian-Jr C , Chance K , Coudert L H , Dana V , Devi V M , Flaud J M , Gamache R R , Goldman A , Hartmann J M , Jucks K W , Maki A G , Mandin J Y , Massie S T , Orphal J , Perrin A , Rinsland C P , Smith M A H , Tennyson J , Tolchenov R N , Toth R A , Auwera J V , Varanasi P , Wagner G 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96** 139
- [20] Song X S , Cheng X L , Yang X D , Linghu R F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4428 (in Chinese) [宋晓书、程新路、杨向东、令狐荣锋 2007 物理学报 **56** 4428]
- [21] Song X S , Yang X D , Guo Y D , Wang J , Cheng X L , Linghu R F 2007 *Commun. Theor. Phys.* **47** 892
- [22] Song X S , Yang X D 2007 *Chin J. At. Mol. Phys.* **24** 435 (in Chinese) [宋晓书、杨向东 2007 原子与分子物理学报 **24** 435]
- [23] Song X S , Cheng X L , Yang X D , Li D H , Ge S H 2008 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **28** 726 (in Chinese) [宋晓书、程新路、杨向东、李德华、葛素红 2008 光谱学与光谱分析 **28** 726]
- [24] Song X S , Linghu R F , Li B 2007 *J. Sichuan University (Natural Science Edition)* **44** 725 (in Chinese) [宋晓书、令狐荣锋、吕兵 2007 四川大学学报(自然科学版) **44** 725]
- [25] Claveau C , Teffo J L , Hurtmans D , Valentin A , Gamache R R 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **193** 15
- [26] Gamache R R , Kennedy S , Hawkins R L , Rothman L S 2000 *J. Mol. Struct.* **517-518** 407
- [27] Herzberg G 1947 *Molecular Spectra and Molecular Structure (II) : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York : D. Van Nostrand) p76
- [28] Norton R H , Rinsland C P 1991 *Appl. Opt.* **30** 389
- [29] Watson J K G 1988 *Mol. Phys.* **65** 1377

Study on high-temperature spectra of the asymptotic asymmetric-top molecule $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}^*$

Song Xiao-Shu¹⁾²⁾ Linghu Rong-Feng¹⁾²⁾ Lü Bing¹⁾²⁾ Cheng Xin-Lu²⁾ Yang Xiang-Dong^{2)†}

1) *School of Physics and Chemistry ,Guizhou Normal University ,Guiyang 550001 ,China*

2) *Institute of Atomic and Molecular Physics ,Sichuan University ,Chengdu 610065 ,China*

(Received 1 October 2007 ; revised manuscript received 19 October 2007)

Abstract

The line intensities of 100000-000000 transition of asymptotic asymmetric-top molecule $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ at several temperatures were calculated by directly calculating the partition functions and regarding the rotationless transition dipole moment squared as a constant. Results showed that the calculated line intensity data at 500 and 3000 K are in excellent agreement with the data in HITRAN database ,which provide a strong support for the calculations of partition function and line intensity at high temperature. Thereby ,the line intensities and spectral simulations of 100000-000000 transition band at the higher temperature 4000 and 5000 K were presented. The results are of significance for studying the high-temperature molecular spectrum by experimental measurement and theoretical calculation.

Keywords : high-temperature spectrum , asymptotic asymmetric-top molecule , partition function , formaldehyde

PACC : 3310 , 3320E

* Project supported by the Major Program for Basic Research of National Security ,China(Grant No. 5134202-04) ,the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10574096) ,the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China(Grant No. 20050610010) and the Natural Science Foundation of the Bureau of Education of Guizhou Province ,China(Grant No. 2006204) .

† Corresponding author. E-mail : buttly2006@126. com