

Коэффициенты уширения и сдвига центров линий H_2O при сильном колебательном возбуждении

А.Д. Быков¹, Д.С. Емельянов¹, В.Н. Стройнова^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 29.08.2007 г.

Исследовано влияние внутримолекулярных эффектов — аномального центробежного эффекта, изменения среднего дипольного момента и поляризуемости — при сильном колебательном возбуждении молекулы H_2O на релаксационные параметры линий при уширении азотом. Расчеты проведены в рамках теории ударного уширения Корфа — Левита — Черкасова при одновременном учете действительной и мнимой частей функции прерывания. Для улучшения сходимости ряда теории возмущений для матричных элементов эффективного вращательного гамильтониана Уотсона использовался метод суммирования расходящихся рядов Паде — Бореля. Проведено сравнение рассчитанных полуширин и сдвигов центров линий с экспериментальными данными для линий полосы $3\nu_1 + \nu_3$.

Ключевые слова: внутримолекулярные взаимодействия, теория уширения в ударном приближении, полуширина, сдвиг центра линии.

Измерения и расчеты коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий водяного пара в ближней ИК- и видимой областях представляют несомненный интерес для атмосферной оптики, так как поглощение солнечного излучения в этом диапазоне определяет радиационный баланс атмосферы [1]. По этой причине к настоящему времени выполнены весьма обширные экспериментальные и теоретические исследования уширения линий H_2O [2]. Полученные расчетные и измеренные данные занесены в известные банки HITRAN и GEISA [3, 4].

Представленные в [5, 6] оценки показывают, что вклад слабых линий поглощения H_2O , не внесенных в банки данных, может достигать нескольких процентов. Эти очень слабые линии с интенсивностями менее 10^{-28} см/мол связаны с переходами либо на состояния с большими значениями вращательного квантового числа ($J > 20$ для основного и первых возбужденных колебательных состояний), либо с переходами на высоковозбужденные колебательные состояния. Вследствие большого количества таких переходов их суммарный вклад для видимого и ближнего ультрафиолетового диапазонов оказывается достаточно большим и должен учитываться при расчетах радиационных потоков в атмосфере. Таким образом, возникает необходимость определения полуширин и сдвигов слабых линий поглощения водяного пара, связанных с переходами между высоко-

возбужденными колебательно-вращательными (КВ) состояниями [7, 8].

Переходы в молекуле H_2O на высокие вращательные и колебательные состояния связаны с сильными внутримолекулярными взаимодействиями. В методе эффективных гамильтонианов сильные внутримолекулярные взаимодействия вызывают множественные колебательные и колебательно-вращательные резонансы, аномально большие центробежные поправки. Существенно, что в практических расчетах это приводит к расходимости рядов, представляющих матричные элементы эффективного гамильтониана. При этом рассчитанные уровни энергии и волновые функции, используемые для вычисления сил линий и частот переходов в полуклассической теории ударного уширения линий, могут быть сильно искажены [9, 10]. Как следствие, полуширины и сдвиги центров линий также могут содержать значительную ошибку и сильно отличаться от экспериментальных значений.

Альтернативным способом вычислений является вариационный метод, учитывающий все внутримолекулярные эффекты [11]. В [12] представлены результаты вычислений коэффициентов уширения и сдвига линий H_2O , использующие матричные элементы дипольного момента, определенные с вариационными волновыми функциями. Показано также, что ангармонизм колебаний, центробежное искажение могут приводить к значительному изменению полуширин и сдвигов отдельных линий [13–16].

В методе эффективных гамильтонианов, который в вычислительном плане значительно проще,

* Александр Дмитриевич Быков (byk@asd.iao.ru);
Дмитрий Сергеевич Емельянов; Валентина Николаевна
Стройнова (VNS@TPU.RU).

чем вариационный метод, альтернативным способом вычислений является применение методов суммирования расходящихся рядов, в частности метода Паде – Бореля. Ранее он успешно применялся для расчетов уровней энергии молекулы H_2O [9, 10].

В настоящей статье рассмотрено влияние сильного центробежного эффекта на релаксационные параметры спектральных линий H_2O высоких КВ-полос. В отличие от ранее выполненных расчетов уровней энергии и волновых функций [13–16] здесь учитывается расходимость вычислений для высоко-возбужденных состояний в методе эффективных гамильтонианов. Для устранения расходимости используется метод Паде – Бореля [10]. Кроме того, учитываются аномальный центробежный эффект, изменение среднего дипольного момента и поляризуемости H_2O в высоких КВ-состояниях, а также действительная и мнимая части функции прерывания. Проводится сравнение с экспериментальными значениями коэффициентов уширения и сдвига линий [17]. Расчеты и сравнение с измеренными значениями релаксационных параметров проведены для линий полосы $3\nu_1 + \nu_3$, соответствующих «сильным столкновениям», для которых влияние искривления траектории, вклады близкодействующей части межмолекулярного потенциала малы [18]. Влияние сильного центробежного эффекта изучается на примере полос типа $n\nu_2$ при возбуждении от 1 до 12 квантов изгиба колебания.

Результаты расчетов позволяют заключить, что аномально сильный центробежный эффект в молекуле H_2O , связанный с изгибным колебанием большой амплитуды, приводит к немонотонной зависимости полуширин линий от колебательных квантовых чисел. При возбуждении 1–7 квантов колебательной моды ν_2 наблюдается «сужение» линий, для более высоких обертонов коэффициенты уширения увеличиваются.

1. Теоретический анализ

В рамках теории уширения в ударном приближении [19, 20] полуширина и сдвиг центра линии, соответствующей переходу $i \rightarrow f$, определяются действительной и мнимой частью функции эффективности $U(i, f, p, b)$:

$$\gamma_{if} = \frac{m\nu}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty \text{Re} U(i, f, p, b) b db; \quad (1)$$

$$\delta_{if} = \frac{m\nu}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty \text{Im} U(i, f, p, b) b db. \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \text{Re} U(i, f, p, b) &= 1 - \exp\{-\text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) - S_2^{\text{middle}}(b)\} \times \\ &\times \cos\{\text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}; \\ \text{Im} U(i, f, p, b) &= \exp\{-\text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) - S_2^{\text{middle}}(b)\} \times \\ &\times \sin\{\text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\} \end{aligned} \quad (3)$$

и использованы приближения прямолинейных траекторий и средней скорости столкновений. В (1)–(3) i, f – квантовые числа начального и конечного состояний перехода; p – квантовые числа буферной частицы; b – прицельное расстояние; ν – средняя относительная скорость сталкивающихся частиц; $\rho(p)$ – заселенность уровня p уширяющей молекулы.

В дальнейшем учитываются вклады электростатической (второй порядок теории возмущений, $S_2(b) = \text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) + i \text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b)$) и поляризационной частей (первый порядок теории возмущений, $S_1(b)$) межмолекулярного потенциала. Близкодействующая часть межмолекулярного взаимодействия не учитывается. Как известно, расчеты в рамках этого приближения дают вполне удовлетворительные результаты для сильных столкновений [18], когда расстояние наибольшего сближения молекул меньше параметра прерывания b_0 теории Андерсона.

В первом порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линий молекулы воды определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала (индукционное и дисперсионное взаимодействия):

$$\begin{aligned} S_1(b) &= \frac{3\pi}{8\hbar\nu b^5} \left\{ \alpha_2 [\langle V_i | \mu_i^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_i^2 | V_f \rangle] + \right. \\ &\left. + \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \alpha_2 [\langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь μ_i, α_1 – дипольный момент и поляризуемость H_2O ; α_2 – поляризуемость N_2 в основном колебательном состоянии; ϵ_1, ϵ_2 – потенциалы ионизации H_2O и N_2 ; $|V_i\rangle, |V_f\rangle$ – колебательные волновые функции начального и конечного состояний H_2O соответственно.

Во втором порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линии H_2O при уширении давлением азота определяется диполь-квадрупольным взаимодействием:

$$\begin{aligned} S_2^{\text{outer}}(b) &= \frac{16}{45} \frac{1}{(\hbar\nu b^3)^2} \sum_{p'} D(pp' | 2) \times \\ &\times \left\{ \sum_{i'} D(ii' | 1) \phi_{12}(k_{ii'pp'}) + \sum_{f'} D(ff' | 1) \phi_{12}^*(k_{ff'pp'}) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

В (5) $D(ii' | 1), D(pp' | 2)$ – дипольные и квадрупольные силы линий (приведенные матричные элементы) возмущающей и поглощающей молекул соответственно; $\phi_{12}(k)$ – комплексная резонансная функция для диполь-квадрупольного взаимодействия, звездочка означает комплексное сопряжение. Резонансный параметр k в (5) определяется балансом энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$\begin{aligned} k_{ii'pp'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_i - E_{i'} + E_p - E_{p'}), \\ k_{ff'pp'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_f - E_{f'} + E_p - E_{p'}). \end{aligned} \quad (6)$$

Известно, что молекула H_2O относится к классу легких нежестких молекул, что обуславливает сильную зависимость различных молекулярных характеристик и параметров межмолекулярного взаимодействия от колебательных квантовых чисел [9]. Приведенные матричные элементы в (5), резонансные параметры (6) зависят от уровней энергии и волновых функций начального и конечного состояний рассматриваемого перехода, а также уровней энергии и волновых функций состояний, вовлеченных в суммирование по i', f', p' . Для высоких КВ-переходов эти величины могут сильно изменяться по сравнению с переходами на низкие КВ-состояния, что может изменить полуширину и сдвиг центров линий высоких КВ-полос H_2O . Здесь важно отметить, что возбуждение более трех колебательных квантов в H_2O значительно увеличивает амплитуду колебаний атомов, что может существенно изменить уровни энергии и волновые функции, средние дипольные моменты и поляризуемость.

В настоящей статье проводится численный анализ влияния этих параметров на коэффициенты уширения и сдвига линий.

1.1. Изменение вращательного энергетического спектра

При колебательном возбуждении молекулы H_2O происходит изменение вращательных и центробежных постоянных (Δk -эффект и центробежное искажение). Это приводит к изменению вращательного энергетического спектра возбужденного колебательного состояния по сравнению с основным колебательным состоянием и к изменению частот $\omega_{ff'} = E_f - E_{f'}$ во втором из равенств (6), а также к изменению вероятностей дипольных переходов $D(ff'i|1)$ во втором слагаемом в фигурных скобках в (5).

В табл. 1 для примера приведены вращательные A , B , C и центробежная Δ_k постоянные для колебательных состояний при возбуждении изгибного колебания [21]. Видно, что вращательная постоянная A может возрасти в 2,7; 10,5; 30,9; 37,1 раза при возбуждении 5, 7, 10, 12 квантов колебания ν_2 .

Таблица 1

Изменение вращательных A , B , C и центробежной Δ_k постоянных при возбуждении изгибного колебания в молекуле H_2O [21]

ν_2	$E_v, \text{ см}^{-1}$	A	B	C	Δ_k
0	0	27,83	14,51	9,28	0,028
1	1594	31,13	14,66	9,14	0,048
2	3151	35,56	14,81	9,00	0,098
3	4666	42,04	14,92	8,86	0,142
4	6134	52,63	15,01	8,74	0,924
5	7542	73,87	15,05	8,63	2,13
6	8870	130,71	15,06	8,52	6,34
7	10087	293,04	15,10	8,40	32,84
8	11254	532,08	15,50	8,23	161,5
9	12533	674,42	16,07	8,04	211,5
10	13857	859,71	16,73	7,81	292,2
11	15295	960,913	16,19	7,94	328,4
12	16824	1031,23	17,56	7,71	361,4

Коэффициенты уширения и сдвига центров линий H_2O при сильном колебательном возбуждении

Центробежная Δ_k постоянная может возрастать на порядки: в 76, 1173, 104357, 129071 раз при возбуждении 5, 7, 10, 12 квантов изгибного колебания. В то же время вращательные постоянные B и C меняются не более чем на 10% при возбуждении 12 квантов изгибного колебания.

Очевидно, что сильный Δk -эффект и аномальный центробежный эффект в высоких колебательных состояниях молекулы H_2O должны давать вклад в уровни энергии верхнего колебательного состояния перехода (6) и приводить к изменению полуширин и сдвигов центров линий КВ-полос по сравнению с вращательным спектром.

Необходимо отметить, что сильный центробежный эффект в H_2O приводит к плохой сходимости или даже расходимости рядов эффективного вращательного гамильтониана, описывающего структуру вращательного энергетического спектра. В данной статье для вычисления уровней энергии в (6) и волновых функций применен известный метод Паде–Бореля суммирования рядов эффективного вращательного гамильтониана Уотсона:

$$H = H^{diag} + \{H^{nondiag}, J_{xy}^2\}. \quad (7)$$

Здесь H^{diag} и $H^{nondiag}$ представляются рядами по степеням операторов углового момента J^2 и J_z^2 . Суммирование ряда H^{diag} методом Паде–Бореля приводит к выражению [10]:

$$H^{diag} = \int_0^\infty \exp(-z) \frac{U_0 U_1 + (U_1^2 - U_0 U_2)z}{U_1 - U_2 z} dz. \quad (8)$$

Коэффициенты U_n в (8) находятся через вращательные и центробежные постоянные эффективного вращательного гамильтониана (7):

$$U_0 = \left(A - \frac{B+C}{2}\right)J_z^2 + \frac{B+C}{2}J^2, \quad (9)$$

$$U_1 = -\Delta_j J^4 - \Delta_{jk} J^2 J_z^2 - \Delta_k J_z^4,$$

$$2U_2 = H_k J_z^6 + H_{kj} J^2 J_z^4 + H_{jk} J^4 J_z^2 + H_j J^6.$$

Аналогичным способом проводится преобразование недиагональной части гамильтониана (7):

$$H^{nondiag} = \int_0^\infty \exp(-z) \frac{T_0 T_1 + (T_1^2 - T_0 T_2)z}{T_1 - T_2 z} dz. \quad (10)$$

Коэффициенты разложения (10) определены следующим образом:

$$T_0 = \frac{B-C}{4},$$

$$T_1 = -\delta_j J^2 - \delta_k J_z^2, \quad (11)$$

$$T_2 = h_k J_z^4 + h_{jk} J^2 J_z^2 + h_j J^4.$$

Использование формул (8)–(11) позволяет устранить ошибки, обусловленные расходимостью рядов эффективного вращательного гамильтониана.