

В.И. Стариков¹, А.Е. Протасевич²

Колебательно-вращательный оператор поляризуемости молекул типа асимметричного волчка. Влияние на сдвиг и уширение линий молекулы Н₂О

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

² Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 10.07.2002 г.

Методами контактных преобразований для молекул типа асимметричного волчка получен колебательно-вращательный оператор тензора поляризуемости. Показано, что вращательное преобразование не дает в оператор вкладов, диагональных в базисе вращательных функций симметричного волчка. Проведено исследование влияния вращательной зависимости оператора поляризуемости на сдвиг и уширение колебательно-вращательных линий полосы ν₂ молекулы Н₂О давлением атомами аргона.

Введение

Знание параметров уширения и сдвигов колебательно-вращательных (КВ) линий важно как в атмосферных приложениях, так и при изучении межмолекулярных сил взаимодействия. При численных расчетах уширения и сдвигов необходимо вычислять матричные элементы $\langle \psi | A | \psi' \rangle$ от операторов A различных физических величин, таких как дипольный момент μ молекулы, поляризуемость α и т.д. Здесь ψ – колебательно-вращательные волновые функции гамильтониана H молекулы.

Как правило, колебательно-вращательные энергии и волновые функции молекул вычисляются не с помощью гамильтониана H , а с помощью преобразованного гамильтониана $\tilde{H} = U^+ H U$, полученного из H методами контактных преобразований ($U = \exp(-iS)$ – унитарный оператор контактного преобразования). Для молекул типа асимметричного волчка волновые функции $\tilde{\Psi}$ получаются в результате диагонализации гамильтониана \tilde{H} в симметризованном базисе КВ-волновых функций. В таком случае при вычислении матричных элементов $\langle \tilde{\Psi} | A | \tilde{\Psi}' \rangle$ необходимо перейти от ψ к $\tilde{\Psi} = U^+ \psi$ и от операторов A к преобразованным операторам $\tilde{A} = U^+ A U$ физических величин, т.е. вычислять матричный элемент $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{A} | \tilde{\Psi}' \rangle = \langle \psi | A | \psi' \rangle$,

причем при получении \tilde{A} должны быть использованы те же преобразования, которые приводят H к \tilde{H} . Для дипольного момента μ молекул типа асимметричного волчка такие преобразования рассмотрены в [1, 2] (для полужестких молекул) и в [3, 4] (для нежестких молекул типа асимметричного волчка).

В настоящей статье, во-первых, представлена форма для колебательно-вращательного оператора поляризуемости молекул типа асимметричного волчка, полученного методами контактных преобразований до второго порядка теории возмущений. Во-вторых, проведен анализ влияния вращательной зависимости этого оператора на сдвиги и

уширение КВ-линий поглощения полосы ν₂ молекулы Н₂О давлением Ar.

1. Метод вычислений

Тензор статистической поляризуемости α может быть определен тейлоровским разложением дипольного момента молекулы, находящейся в стационарном электрическом поле, по компонентам поля F_γ :

$$\mu_\delta(F) = \mu_\delta + \sum_\gamma \alpha_{\delta\gamma} F_\gamma + \sum_{\gamma\eta} \beta_{\delta\gamma\eta} F_\gamma F_\eta + \dots \quad (1)$$

Здесь $\alpha_{\delta\gamma}$ и $\beta_{\delta\gamma\eta}$ – компоненты тензора поляризуемости и гиперполяризуемости в пространственной системе координат XYZ. Если эта система выбрана так, что ось Z антипараллельна вектору электрического поля \mathbf{E} , то вклад H_α в общий гамильтониан молекулы, обусловленный дипольным моментом молекулы, индуцированным электрическим полем \mathbf{E} , может быть записан как $H_\alpha = \alpha_{ZZ} E^2$ ($E = F_Z$). Компоненты α в молекулярной системе координат будем обозначать как $\alpha_{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma = x, y, z$). Удобно перейти от $\alpha_{\beta\gamma}$ к неприводимым тензорным операторам $\alpha_{l,n}$ ($l = 0, 2; n = 0$ для $l = 0$ и $n = 0, \pm 1, \pm 2$ для $l = 2$). Эти операторы определяются так:

$$\begin{aligned} \alpha_{0,0} &= -(\alpha_{x,x} + \alpha_{y,y} + \alpha_{z,z}) / \sqrt{3}, \\ \alpha_{2,0} &= (2\alpha_{z,z} - \alpha_{y,y} - \alpha_{x,x}) / \sqrt{6}, \\ \alpha_{2,\pm 1} &= \mp (\alpha_{x,z} \pm i\alpha_{y,z}), \\ \alpha_{2,\pm 2} &= [(\alpha_{x,x} - \alpha_{y,y}) \pm 2\alpha_{xy}] / 2. \end{aligned} \quad (2)$$

Пространственно фиксированные компоненты W'_σ тензорного оператора поляризуемости получают из молекулярно фиксированных компонент $\alpha_{l,n}$ обычным путем:

$$W_0^0 = D_{0,0}^0 \alpha_{0,0} = \alpha_{0,0},$$

$$W_\sigma^2 = \sum_n D_{\sigma,n}^2 \alpha_{2,n}. \quad (3)$$

Здесь $D_{\sigma,n}^l$ – вращательные матрицы [5, 6]. В силу выбора ориентации пространственной системы координат индекс $\sigma = 0$. Следовательно, из (2) получаем, что компонента α_{ZZ} может быть записана как $\alpha_{ZZ} = \sqrt{6}/3 (W_0^2 - W_0^0/\sqrt{2})$ (см. также [7]). Отметим, что только оператор W_0^2 зависит от пространственной ориентации молекулы, в то время как W_0^0 является инвариантным по отношению к вращению. Мы предполагаем, что молекулярно-фиксированные компоненты $\alpha_{\beta\gamma}$ зависят от нормальных координат q_i (для трехатомной нелинейной молекулы X_2Y $i = 1, 2, 3$), так что $\alpha_{\beta\gamma}$ могут быть разложены в ряд Тейлора по q_i :

$$\alpha_{\beta\gamma} = \alpha_{\beta\gamma}^0 + \lambda \sum_i \alpha_{\beta\gamma}^i q_i + \lambda^2/2 \sum_{i,j} \alpha_{\beta\gamma}^{ij} q_i q_j + \dots \quad (4)$$

Здесь λ есть обычный для теории КВ-спектров молекул параметр малости [1, 2], используемый для обозначения порядков разложений различных физических величин по отношению к главному вкладу. Для молекул X_2Y (C_{2v} симметрии) ненулевые параметры в этом разложении следующие: $\alpha_{\beta\beta}^0$, $\alpha_{\beta\beta}^i$, α_{xz}^3 , $\alpha_{\beta\beta}^{ij}$, α_{xz}^{3i} ($i, j = 1, 2$).

Молекулярно-фиксированная система координат выбрана так, что молекула находится в xz плоскости и ось x является биссектрисой угла XYX . Подстановка (4) в (3) ведет к разложению

$$W_0^l = {}^0W_0^l + \lambda {}^1W_0^l + \lambda^2 {}^2W_0^l + \dots, \quad (5)$$

где

$${}^0W_0^l = \sum_n D_{0,n}^l \alpha_{l,n}^0,$$

$${}^1W_0^l = \sum_n D_{0,n}^l \sum_i \alpha_{l,n}^i q_i,$$

$${}^2W_0^l = \sum_n D_{0,n}^l (1/2) \sum_{i,j} \alpha_{l,n}^{ij} q_i q_j. \quad (6)$$

...

Индекс слева у операторов W_σ^l указывает на порядок малости этого оператора. Для вычисления преобразованного оператора \tilde{W}_0^l используем ту же схему, что применялась ранее для вычисления преобразованного оператора дипольного момента молекул типа асимметричного волчка в [1, 2]. Преобразованный оператор \tilde{W}_0^l может быть представлен как

$$\begin{aligned} \tilde{W}_0^l &= U^+ W_0^l U = e^{iS} W_0^l e^{-iS} = \frac{1}{2} \sum_n \{D_{0,n}^l, \tilde{\alpha}_{l,n}\} = \\ &= {}^0\tilde{W}_0^l + \lambda {}^1\tilde{W}_0^l + \lambda^2 {}^2\tilde{W}_0^l + \dots = W_0^l + [iS, W_0^l] + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

В этом выражении фигурные скобки обозначают антикоммутиатор; $\tilde{\alpha}_{l,n}$ являются колебательно-вращательными операторами поляризуемости молекулы и $S = \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots$ есть оператор контактного преобразования. До второго порядка параметра малости λ

$${}^0\tilde{W}_0^l = {}^0W_0^l, \quad {}^1\tilde{W}_0^l = {}^1W_0^l,$$

$${}^2\tilde{W}_0^l = {}^2W_0^l + [iS_1^V, {}^1W_0^l]_V + [iS_1^R, {}^0W_0^l]_R. \quad (8)$$

Символы $[iS_1^V, {}^1W_0^l]_V$ и $[iS_1^R, {}^0W_0^l]_R$ обозначают колебательный и вращательный коммутиаторы. Здесь мы придерживаемся правила [2], что для любого оператора a

$$[iS, a] = [iS, a]_V + \lambda [iS, a]_R,$$

т.е. вращательный коммутиатор повышает порядок малости результирующего слагаемого. Для асимметричного волчка $S_1 = S_1^V + S_1^R$, где S_1^V – КВ-оператор, имеющий вид [1, 2]:

$$\begin{aligned} S_1^V &= \sum_{\alpha,\beta} J_\alpha J_\beta \sum_k S_k^{\alpha\beta} p_k + \sum_{kij} S_k^{kij} p_k p_i p_j + \\ &+ \sum_{kij} S_{ki}^j \frac{1}{2} (q_k q_i p_j + p_j q_k q_i) \end{aligned} \quad (9)$$

и

$$S_1^R = s_{111}^V (J_x J_y J_z + J_z J_y J_x) \quad (10)$$

– вращательный оператор, используемый при приведении эффективного вращательного гамильтониана асимметричного волчка к редуцированному виду [1]. В этих операторах $S_k^{\alpha\beta} = (-B_k^{\alpha\beta}/\omega_k)$; $p_k = -i\partial/\partial q_k$; J_α – компоненты вращательного оператора молекулы в молекулярной системе координат; $B_k^{\alpha\beta}$ – производные в разложении обратного тензора инерции в ряд по нормальным координатам; ω_k – частоты нормальных колебаний и s_{111}^V – зависящий от колебательного состояния параметр, определяемый известным выражением [1, 2]. Формулы для S_k^{kij} и S_{ki}^j приведены в [2]. Для $l=0$ последнего слагаемого в формуле (8) нет. Отметим, что в формуле (8) учитываются только вклады, которые являются *диагональными* в базисе колебательных волновых функций, поэтому в (9) отсутствуют слагаемые, дающие недиагональные вклады (они зависят от кориолисовых постоянных).

2. Колебательно-вращательные операторы $\tilde{\alpha}_{l,n}$

Согласно разложениям (4), (5), (7) и (8) операторы $\tilde{\alpha}_{l,n}$ могут быть записаны как

$$\tilde{\alpha}_{l,n} = \alpha_{l,n}^0 + \sum_i \alpha_{l,n}^i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{l,n}^{ij} q_i q_j + \Delta \tilde{\alpha}_{l,n}^V + \Delta \tilde{\alpha}_{l,n}^R. \quad (11)$$

Последние два слагаемых в этой формуле определяются первым и вторым коммутиаторами из (8). Первый коммутиатор вычисляется тривиально и дает

$$\Delta \tilde{\alpha}_{l,n}^V = \sum_{\beta,\gamma} \Delta \alpha_{l,n}^{\beta\gamma} J_\beta J_\gamma + \Delta \alpha_{l,n}^{\text{vib}},$$

$$\Delta \alpha_{l,n}^{\beta\gamma} = \sum_k S_k^{\alpha\beta} \alpha_{l,n}^k, \quad (12)$$

$$\Delta \alpha_{l,n}^{\text{vib}} = \sum_{i,j} (\Delta_1 \alpha_{l,n}^{ij} p_i p_j + \Delta_2 \alpha_{l,n}^{ij} q_i q_j).$$

Параметры $\Delta_1 \alpha_{l,n}^{ij}$ и $\Delta_2 \alpha_{l,n}^{ij}$ связаны с производными для тензора поляризуемости $\alpha_{l,n}^i$ и постоянными ангармоничности ϕ_{ijk} соотношениями, подобными тем, что появляются в теории преобразованного оператора дипольного момента молекулы, если в последних сделать замену производных $\alpha_{l,n}^i$ на производные для дипольного момента [2].

Для вычисления второго коммутатора $\Delta w_R = [iS_1^R, {}^0W_0^l]_R$ удобно перейти к сферическим компонентам J_\pm, J_z для вращательных операторов [8] и функциям $D_{K,M}^{J,l}$, которые с точностью до множителя совпадают с вращательными волновыми функциями симметричного волчка $\Psi(JKM)$ [6]. В этом случае

$$\Delta w_R = \left(-\frac{S_{111}^l}{2} \right) \left[R - R^+, \sum_n (-1)^n D_{0,n}^{*l} \alpha_{l,-n} \right]_R, \quad (13)$$

где $R = J_+^2(J_z + 1)$ и R^+ означает оператор, эрмитово сопряженный данному. Здесь мы использовали тот факт, что $D_{0,-n}^l = (-1)^n D_{0,n}^{*l}$. Правила действия вращательных операторов J_\pm, J_z на вращательные матрицы $D_{\sigma,n}^{*l}$ известны [6]:

$$J_\pm D_{\sigma,n}^{*l} = f_{l,n}^\pm D_{\sigma,n\pm 1}^{*l}, \quad J_z D_{\sigma,n}^{*l} = n D_{\sigma,n}^{*l}. \quad (14)$$

Здесь $f_{l,n}^\pm = [(l \mp n)(l \pm n + 1)]^{1/2}$. Применение правил (14) дает

$$\begin{aligned} [R, D_{0,n}^{*l}] = & n J_+^2 D_{0,n}^{*l} - n f_{l,n}^+ J_+ D_{0,n+1}^{*l} - \frac{1}{2} f_{l,n}^+ f_{l,n+1}^+ D_{0,n+2}^{*l} + \\ & + f_{l,n}^+ \{ D_{0,n+1}^{*l}, J_+ (J_z + \frac{1}{2}) \}. \end{aligned} \quad (15)$$

Эта формула позволяет получить колебательно-вращательные операторы $\tilde{\alpha}_{l,n}$ для тензора поляризуемости. Для сокращения записи удобнее перейти к их линейным комбинациям, которые, например, для молекул X_2Y имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_{l,0} &= \alpha_{l,0}^0 + \sum_i \alpha_{l,0}^i q_i + \frac{1}{2} \sum_i \alpha_{l,0}^{ij} q_i q_j + \sum_\beta \Delta \alpha_{l,0}^{\beta\beta} J_\beta^2 + \Delta \alpha_{l,0}^{\text{vib}}, \\ \tilde{\alpha}_{2,1} - \tilde{\alpha}_{2,-1} &= -2\alpha_{2,1}^3 q_3 - \sum_i \alpha_{2,1}^{i3} q_i q_3 + s_{111}^l [2\Delta \alpha_{2,1}^{xz} + 2(\alpha_{zz}^0 - \alpha_{xx}^0)] \times \\ & \times \{ J_x, J_z \} + 2\Delta \alpha_{2,1}^{\text{vib}}, \\ \tilde{\alpha}_{2,1} + \tilde{\alpha}_{2,-1} &= -[2is_{111}^l (\alpha_{zz}^0 - \alpha_{yy}^0)] \{ J_y, J_z \}, \\ \tilde{\alpha}_{2,2} + \tilde{\alpha}_{2,-2} &= 2\alpha_{2,2}^0 + 2\sum_i \alpha_{2,2}^i q_i + \sum_i \alpha_{2,2}^{ij} q_i q_j + 2\sum_\beta \Delta \alpha_{2,2}^{\beta\beta} J_\beta^2 + \\ & + 2\Delta \alpha_{2,2}^{\text{vib}}, \\ \tilde{\alpha}_{2,2} - \tilde{\alpha}_{2,-2} &= -4is_{111}^l \alpha_{2,2}^0 \{ J_x, J_y \}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $i, j = 1, 2; l = 0, 2$.

3. Колебательные матричные элементы

При вычислении матричных элементов $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{W}_0^l | \tilde{\Psi}' \rangle$ мы должны использовать волновые функции $\tilde{\Psi}$, получаемые в результате диагонализации преобразованного гамильтониана молекулы. Для орторомбических молекул эти волновые функции могут быть выражены через симметризованные волновые функции, которые представляют собой произведение волновых функций гармонических осцилляторов $|\varphi_V\rangle = |V_1\rangle |V_2\rangle |V_3\rangle \dots$ и ванговских функций [2]. Для изолированного колебательного состояния $\tilde{\Psi} = \phi_{V,R}$ где $|\phi_{V,R}\rangle = \sum_K C_K^V |J, K, \gamma\rangle$ – симметризованные вращательные волновые функции, в которых индекс $\gamma = \pm 1, R$ обозначает совокупность вращательных квантовых чисел J, K_a, K_c , а коэффициенты C_K^V получаются в результате диагонализации эффективного для данного колебательного состояния (V) вращательного гамильтониана молекулы [8]. Матричные элементы $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{W}_0^l | \tilde{\Psi}' \rangle$ включают в себя колебательные матричные элементы

$${}^{V,V'} \tilde{W}_0^l = \langle \phi_V | \tilde{W}_0^l | \phi_{V'} \rangle = \frac{1}{2} \sum_n \{ D_{n,0}^l, \tilde{\alpha}_{l,n}^{V,V'} \},$$

которые зависят от вращательных операторов J_a . Для случая $V \neq V'$ квадраты матричных элементов ${}^{V,V'} \tilde{W}_0^l$ (с точностью до множителя) определяют интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния соответствующих полос (при $l = 0$ ее изотропную часть и при $l = 2$ – анизотропную). Для этого случая необходимо провести дополнительное вычисление вкладов в ${}^{V,V'} \tilde{W}_0^l$, которые являются недиагональными в базисе колебательных волновых функций. Для $V = V'$ операторы ${}^{V,V'} \tilde{W}_0^l = {}^V \tilde{W}_0^l$ есть эффективные операторы тензора поляризуемости для данного колебательного состояния (V); квадраты этих матричных элементов входят в формулы для расчета интенсивности линий комбинационного рассеяния чисто вращательных переходов (на самом деле в этих формулах удерживаются первые слагаемые из (16), см., например, [9]; нам не известны работы, в которых при расчетах интенсивностей линий в комбинационных спектрах молекул типа асимметричного волчка учитывались бы вклады в эффективный тензор поляризуемости, зависящие от параметров оператора контактного преобразования). Коэффициенты $\tilde{\alpha}_{l,n}^V = \tilde{\alpha}_{l,n}^{V,V'}$ при $D_{n,0}^l$ определяют эффективную поляризуемость молекулы. Из формул (16) легко получить выражение для соответствующих комбинаций

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_{l,0}^V &= \alpha_{l,0}^V + \sum_\beta \Delta \alpha_{l,0}^{\beta\beta} J_\beta^2, \\ \tilde{\alpha}_{2,1}^V - \tilde{\alpha}_{2,-1}^V &= s_{111}^V [2\Delta \alpha_{2,1}^{xz} + 2(\alpha_{zz}^0 - \alpha_{xx}^0)] \{ J_x, J_z \}, \\ \tilde{\alpha}_{2,1}^V + \tilde{\alpha}_{2,-1}^V &= -[2is_{111}^V (\alpha_{zz}^0 - \alpha_{yy}^0)] \{ J_y, J_z \}, \\ \tilde{\alpha}_{2,2}^V + \tilde{\alpha}_{2,-2}^V &= 2\alpha_{2,2}^V + 2\sum_\beta \Delta \alpha_{2,2}^{\beta\beta} J_\beta^2, \\ \tilde{\alpha}_{2,2}^V - \tilde{\alpha}_{2,-2}^V &= -4is_{111}^V \alpha_{2,2}^0 \{ J_x, J_y \}. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь

$$\alpha_{l,n}^V = \alpha_{l,n}^0 + \frac{1}{2} \sum_i (V_i + \frac{1}{2}) \left(\alpha_{l,n}^{ii} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\alpha_{l,n}^k \phi_{kii}}{\omega_k} \right),$$

$$l = 0, 2; n = 0, 2.$$

4. Усредненная колебательно-вращательная поляризуемость

В теории уширения и сдвигов линий давлением буферного газа при вычислении матричных элементов $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{W}_0^l | \tilde{\Psi}' \rangle$ достаточно ограничиться случаем, когда матричные элементы диагональны в базисе колебательных волновых функций. Удерживая в этих матричных элементах только средние, или эффективные значения для поляризуемости в данном колебательно-вращательном состоянии, получим

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{W}_0^l | \tilde{\Psi}' \rangle = \sum_n \langle \phi_{V,R} | D_{n,0}^l | \phi_{V,R}' \rangle \tilde{\alpha}_{l,n}^V(R, R'),$$

где

$$\tilde{\alpha}_{l,n}^V(R, R') = (\tilde{\alpha}_{l,n}^V(R) + \tilde{\alpha}_{l,n}^V(R')) / 2$$

и

$$\tilde{\alpha}_{l,n}^V(R) = \langle \phi_{V,R} | \tilde{\alpha}_{l,n}^V | \phi_{V,R} \rangle.$$

Параметры $\tilde{\alpha}_{l,n}^V(R)$ есть эффективные поляризуемости молекул в данном КВ-состоянии. Матричные элементы от D -функций в базисе вращательных волновых функций $\phi_{V,R}$ известны, если известны коэффициенты C_K^V для $\phi_{V,R}$. Из формул (17) видно, что нет вклада в $\tilde{\alpha}_{l,n}^V(R)$, содержащего параметр s_{111}^V , т.е. вращательное контактное преобразование не дает вклада в эффективные средние значения для тензора поляризуемости. Из этих формул следует также, что $\tilde{\alpha}_{2,2}^V(R) = \tilde{\alpha}_{2,-2}^V(R)$. Определим для $l = 0, 2, n = 0, 2$ обычные комбинации для $\Delta \alpha_{l,n}^{\beta\beta}$:

$$\Delta \alpha_{l,n}^J = (\Delta \alpha_{l,n}^{xx} + \Delta \alpha_{l,n}^{yy}) / 2,$$

$$\Delta \alpha_{l,n}^K = \Delta \alpha_{l,n}^{zz} - \Delta \alpha_{l,n}^J,$$

$$\Delta \alpha_{l,n}^C = (\Delta \alpha_{l,n}^{xx} - \Delta \alpha_{l,n}^{yy}) / 2.$$

Тогда

$$\tilde{\alpha}_{l,n}^V(R) = \alpha_{l,n}^V + \Delta \alpha_{l,n}^J J(J+1) + \Delta \alpha_{l,n}^K \sum_K C_K K^2 + (\Delta \alpha_{l,n}^C / 2) (\sum_K C_K C_{K+2} E(K, K+2) Z_K + \gamma C_1^2 \delta_{K,1}). \quad (18)$$

Здесь $Z_K = 1$ при $K \neq 0$ и $Z_K = 1/\sqrt{2}$ при $K = 0$; $E(K, K+2) = f_{J,K}^+ f_{J,K+1}^+$ и $\delta_{K,1}$ есть дельта-символ.

5. Расчет сдвигов и уширения линий полосы ν_2 молекулы H_2O давлением Ar

Для системы $\text{H}_2\text{O}-X$ (X – атомы инертных газов) уширение и сдвиги линий определяются дисперсионной частью межмолекулярного потенциала взаимодействия, поэтому именно для таких смесей удобно проводить анализ влияния на параметры γ (полуширина линии) и δ (сдвиг линии). Параметры γ_{if} и δ_{if} для перехода ($i \rightarrow f$) в этом случае определяются (см., например, [10, 11]) следующим образом:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = (n/c) (\text{Re}\sigma + i\text{Im}\sigma), \quad (19)$$

где

$$\sigma = \int_0^\infty v F(v) dv \int_0^\infty S(b) b db. \quad (20)$$

В (19) n – концентрация молекул буферного газа; c – скорость света; v – относительная скорость сталкивающихся частиц и $S(b) = S_1(b) + S_2(b) + \dots$ – зависящая от v функция прерывания. В методе расчета Робера и Бонами [12], который используется в настоящей работе:

$$\text{Re}S(b) = 1 - e^{-\text{Re}S_2(b)} \cos(\theta_1 + \theta_2);$$

$$\text{Im}S(b) = e^{-\text{Re}S_2(b)} \sin(\theta_1 + \theta_2). \quad (21)$$

В этих формулах

$$\text{Re}S_2(b) = \text{Re}(S_{2,i}^{\text{outer}} + S_{2,f}^{\text{outer}}) + S_2^{\text{middle}};$$

$$\theta_2 = \text{Im}(S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}}),$$

а

$$\theta_1 = S_1(b) / i = -\frac{3\pi}{8(\hbar v)b^5} \{ \mu^2(i) - \mu^2(f) + \frac{3}{2} \bar{u} [\alpha(i) - \alpha(f)] \} \alpha_2. \quad (22)$$

В этом выражении α_2 – поляризуемость атома Ar, $\bar{u} = u_1 u_2 / (u_1 + u_2)$ (u_1, u_2 – потенциалы ионизации молекулы и атома), а $\mu(i), \alpha(i)$ – диагональные матричные элементы от операторов дипольного момента и средней поляризуемости молекулы по колебательно-вращательным волновым функциям. Следовательно, это есть эффективные значения дипольного момента и поляризуемости в данном КВ-состоянии, т.е. $\mu(i) = \mu^V(J, K_a, K_c)$ и $\alpha(i) = (-1/\sqrt{3}) \tilde{\alpha}_{0,0}^V(R) = (-1/\sqrt{3}) \tilde{\alpha}_{0,0}^V(J, K_a, K_c)$. Здесь i – обобщенное квантовое число, состоящее из совокупности колебательных $V = \{V_1, V_2, \dots\}$ и вращательных $R = \{J, K_a, K_c\}$ квантовых чисел.

Функции $S_{2,i}^{\text{outer}}, S_{2,f}^{\text{outer}}$ и S_2^{middle} состоят из слагаемых, включающих (в обозначениях работы [11]) матричные элементы типа $C_{20}^{(11;11)}(i2, i'2), C_{20}^{(11;11)}(f2, f'2)$, т.е. в разложении функции S_2 по типам взаимодействий учитывается основной вклад ${}^{2,0}S_2$. Используя формулы (2.14), (3.3) из [11], находим

$$C_{20}^{(11;11)}(i2, i'2) = (2J_i + 1)^{1/2} \sum_n u_{2n}(i, i') \langle i' || D_n^2 || i \rangle. \quad (23)$$

Здесь $\langle i' || D_n^2 || i \rangle$ – редуцированные матричные элементы, а

$$u_{2,n}(i, i') = (\sqrt{3}/2)\alpha_2[u\alpha_{2,0}(i, i') + (1/\sqrt{6})\mu^2(i, i')],$$

$$u_{2,2}(i, i') = u_{2,-2}(i, i') = (\sqrt{3}/2)\alpha_2[u\alpha_{2,2}(i, i') - \mu^2(i, i')/2] \quad (24)$$

и

$$\alpha_{l,n}(i, i') = \tilde{\alpha}_{l,n}^V(R, R').$$

Для расчета параметров $\tilde{\alpha}_{l,n}^V(J, K_a, K_c)$ по формулам (17) необходимо знать первые и вторые производные от всех компонент тензора поляризуемости. Эти производные могут быть определены либо в квантово-химических расчетах, либо восстановлены из экспериментальных интенсивностей линий комбинационного рассеяния (метод восстановления и ряд результатов для некоторых молекул представлены в [9]). В работе [13] в квантово-химических расчетах для средней поляризуемости α молекулы H_2O получены значения для первых пяти (по энергии) колебательных состояний. Полученная колебательная зависимость может быть описана формулой (в атомных единицах)

$$\alpha = 9,86 + 0,29V_1 + 0,03V_2 + 0,28V_3. \quad (25)$$

С другой стороны, из анализа коэффициентов сдвига линий поглощения молекулы водяного пара давлением азота в работах [14, 15] получены значения средней поляризуемости молекулы H_2O для большего числа колебательных состояний; для этих значений в [15] представлена формула

$$\alpha = (14,69 + 0,2919V_1 + 0,4782V_2 + 0,3725V_3 - 0,1702V_2^2) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3. \quad (26)$$

Отметим, что для состояния (010) формулы (25) и (26) приводят к разным значениям для средней поляризуемости α и это различие существенно при расчете сдвигов линий рассматриваемой полосы.

В настоящей статье мы представляем расчет коэффициентов γ_{if} и δ_{if} для полосы ν_2 молекулы H_2O , возмущенных давлением Ar, в зависимости от значений эффективных параметров $\alpha_{0,0} = (-1/\sqrt{3})\alpha$, $\alpha_{2,0}$ и $\alpha_{2,2}$ (все величины определены в \AA^3).

Поскольку эти параметры включают поправки на вращательную зависимость [формула (18)], то такой расчет позволяет судить о влиянии вращательной зависимости на величину сдвигов и уширения линий. Для расчета были выбраны две группы линий $(J K_a K_c) \rightarrow (J' K'_a K'_c)$. Первая группа состоит из 4 линий с различными значениями квантовых чисел J, J' и малыми значениями квантовых чисел K_a, K'_a . Это следующие линии: $(3 1 2) \rightarrow (4 4 1)$ (линия 1, $\gamma = 36,0$); $(8 1 8) \rightarrow (9 2 7)$ (линия 2, $\gamma = 30,0$); $(12 1 11) \rightarrow (11 2 10)$ (линия 3, $\gamma = 7,7$) и $(15 1 15) \rightarrow (16 0 16)$ (линия 4, $\gamma = 3,7$). В скобках указано экспериментальное значение для параметра γ в $10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ из [15].

Вторую группу образуют линии со средним $J = 8$, $J' = 9$ и разными K_a, K'_a : это линия 2, линия 5 $((8 5 3) \rightarrow (9 6 4))$, $\gamma = 16,9$, линия 6 $((8 6 2) \rightarrow (9 7 3))$, $\gamma = 13,4$ и линия 7 $((8 6 3) \rightarrow (9 7 2))$, $\gamma = 13,3$. Зависимость дипольного момента воды от вращательных квантовых чисел вычислялась с помощью параметров из [4].

Сначала был проведен расчет γ_{if} и δ_{if} в зависимости от величины разности $\Delta\alpha = \alpha(i) - \alpha(f)$, которая для первой группы линий может быть представлена как $\Delta\alpha \approx (-1/\sqrt{3})[\alpha_{0,0}^{(000)} - \alpha_{0,0}^{(010)} - 2\Delta\alpha_{0,0}^J(J+1)]$. Расчет показал, что параметры γ_{if} , как и следовало ожидать, практически не зависят от $\Delta\alpha$, в то время как сдвиги линий δ_{if} существенно зависят от $\Delta\alpha$.

Эта зависимость показана на рис. 1. Почти одинаковое изменение сдвигов всех линий из первой группы (вне зависимости от значений J, J') показывает, что параметр $\Delta\alpha_{0,0}^J$ из формулы (18) не существует для расчета γ_{if} и δ_{if} ; изменение δ_{if} может быть описано колебательной зависимостью средней поляризуемости. Отметим, что при $\Delta\alpha = 0,0045$, соответствующему расчету $\alpha^{(010)}$ по формуле (25), сдвиги линий близки к нулю или отрицательны, а для $\Delta\alpha = 0,036$, соответствующему расчету по формуле (26), сдвиги линий положительны.

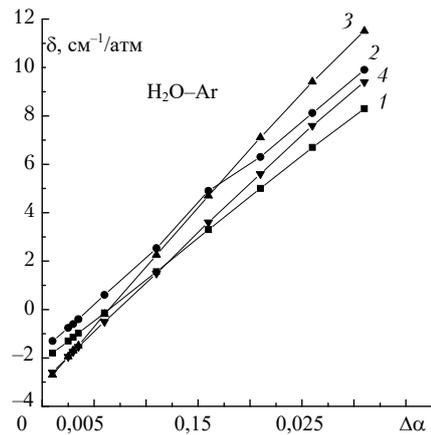


Рис. 1. Вычисленная зависимость сдвигов линий полосы ν_2 молекулы воды давлением аргона от величины разности $\alpha(i) - \alpha(f)$ средней поляризуемости H_2O . Линия 1 – это линия $(3 1 2) \rightarrow (4 4 1)$, 2 – $(8 1 8) \rightarrow (9 2 7)$, 3 – $(12 1 11) \rightarrow (11 2 10)$, 4 – $(15 1 15) \rightarrow (16 0 16)$

На рис. 2 представлены вычисленные зависимости полуширин γ_{if} для первой группы линий от параметров $\alpha_{2,0}$ и $\alpha_{2,2}$ ($\alpha_{0,0}^{(000)} = 1,469$, $\alpha_{0,0}^{(010)} = 1,473$, в первом случае $\alpha_{2,2}$ фиксируется к нулю, во втором случае $\alpha_{2,0} = 0$). Видно, что линии с разными J и J' по-разному зависят от этих параметров. Это значит, что параметры $\Delta\alpha_{2,0}^J$ и $\Delta\alpha_{2,2}^J$ из формулы (18) существенно влияют на вычисленные значения γ_{if} (на сдвиги они практически не влияют). Отметим также плохое согласие вычисленных и экспериментальных значений γ_{if} для линий с большими значениями J и J' .

Аналогичный расчет для второй группы линий представлен на рис. 3. Расчет показывает, что линии с разными значениями K_a и K'_a по-разному зависят от параметров $\alpha_{2,0}$ и $\alpha_{2,2}$ и, значит, параметры $\Delta\alpha_{2,0}^K$ и $\Delta\alpha_{2,2}^K$ важны при расчетах полуширин этих линий.

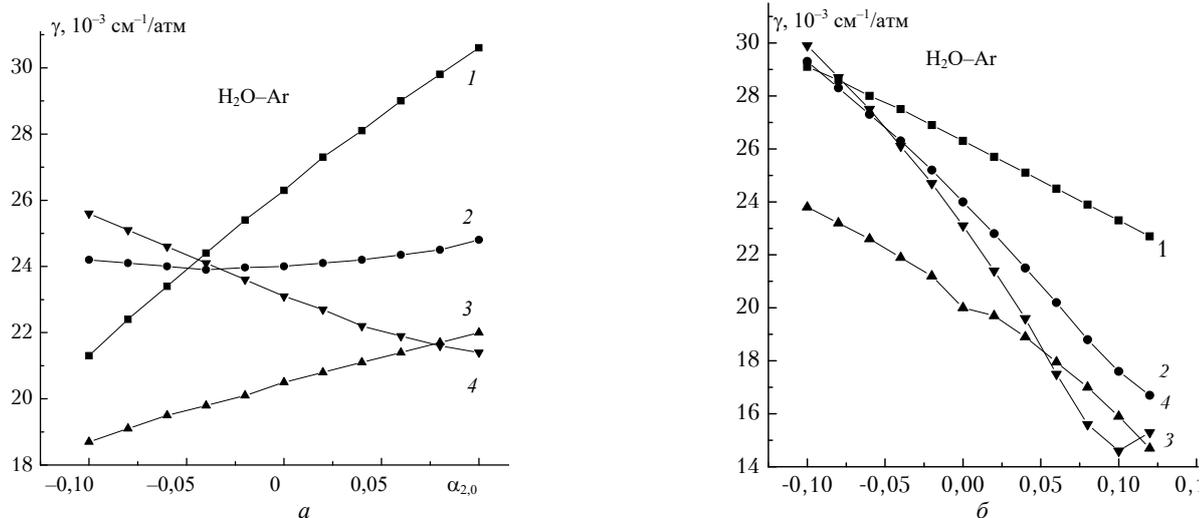


Рис. 2. Вычисленная зависимость полуширин первой группы линий H₂O (см. рис. 1) от компонент $\alpha_{2,0}(a)$ и $\alpha_{2,2}(b)$ поляризуемости молекулы

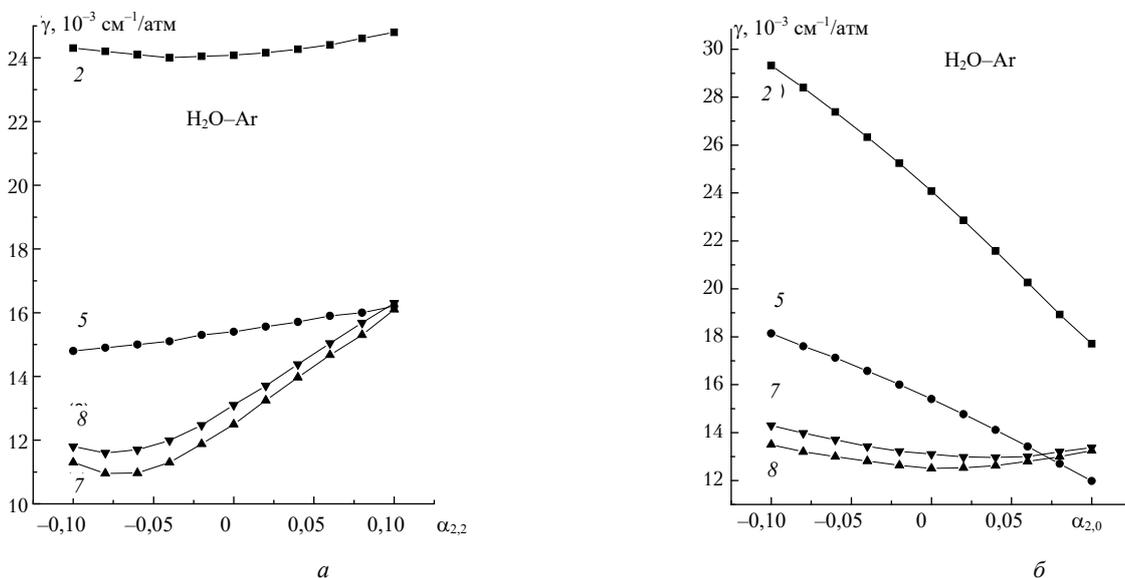


Рис. 3. Вычисленная зависимость полуширин второй группы линий H₂O от компонент $\alpha_{2,0}(a)$ и $\alpha_{2,2}(b)$ поляризуемости молекулы. Линия 2 – это линия (8 1 8) → (9 2 7), 5 – (8 5 3) → (9 6 4), 6 – (8 6 2) → (9 7 3) и 7 – (8 6 3) → (9 7 2)

Заключение

Основной результат работы состоит, во-первых, в получении формы для преобразованного оператора тензора поляризуемости молекул типа асимметричного волчка, формулы (17), (18), в которой определены вклады (с точностью до второго порядка теории возмущений), следующие от контактных преобразований. Полученные соотношения могут быть использованы, с одной стороны, при расчете интенсивностей КВ-линий в комбинационном спектре молекул или при определении значений первых производных компонент поляризуемости по нормальным координатам, как это делается в теории интенсивности линий поглощения молекул [2].

Второй результат связан с анализом влияния вкладов в компоненты тензора поляризуемости, следующих от контактных преобразований, на сдвиги и уширения линий

полосы ν_2 молекулы H₂O давлением. Этот анализ проведен в методе расчета Робера–Бонами, в котором не учитывалось влияние отклонений от прямолинейных траекторий. В связи с этим не ставилась задача определения оптимальных значений для параметров $\Delta\alpha_{l,n}^J$ и $\Delta\alpha_{l,n}^K$, дающих наилучшее согласие с экспериментом. Анализ показывает, что учет вращательной зависимости в эффективных операторах для тензора поляризуемости может привести к изменению в вычисленных значениях для полуширин, сравнимых с изменениями, следующих при учете других механизмов взаимодействия, в частности при учете атом-атомного потенциала или искривления траектории (что обычно делается в методе расчета Робера–Бонами).

Авторы выражают благодарность С.Н. Михайленко, проф. Ю.Н. Пономареву и И.В. Пташнику за помощь в работе и постоянное внимание.

1. *Aliiev M.R., Watson J.K.G.* Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules // *Molecular Spectroscopy*, Modern Research. Academic Press. 1985. V. 3. P. 1–67.
2. *Camy-Peyret C., Flaud J.M.* Vibration-rotation dipole moment. Operator for Asymmetric Rotors // *Molecular Spectroscopy*, Modern Research. Academic Press. 1985. V. 3. P. 70–117.
3. *Стариков В.И., Михайленко С.Н.* Эффективный дипольный момент нежестких молекул / *Оптика атмосфер. и океана*. 1992. Т. 5. № 2. С. 129–137.
4. *Starikov V.I.* Forth order rotational correction to the effective dipole moment of non-rigid asymmetric rotors // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 206. N 2. P. 166–171.
5. *Tinkham M.* Group theory and quantum mechanics. New York: Mc. Brow-Hill, 1964.
6. *Биндерхарн Л., Лаук Дж.* Угловой момент в квантовой физике. М.: Мир, 1984. 607 с.
7. *Mengel M., Ensen P.A.* Theoretical study of the Stark effect in triatomic molecules. Application to H₂O // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 169. N 1. P. 73–91.
8. *Макушкин Ю.С., Тютерев Вл.Г.* Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
9. *Вебер А.* Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. М.: Мир, 1982. 374 с.
10. *Tsao C.J., Curnutte B.* Line-widths of pressure-broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1961. V. 2. P. 41–92.
11. *Leavitt R.P.* Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry. An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. N 11. P. 5432–5450.
12. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculation // *J. de Physic.* 1979. V. 40. N 10. P. 923–943.
13. *Быков А.Д., Гроссман Б.Э., Броуэлл Э.В., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А.* Исследование сдвигов линий поглощения H₂O в видимой области спектра давлением воздуха / *Оптика атмосфер.* 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
14. *Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Сеница Л.Н.* Анализ зависимости коэффициентов сдвига линий H₂O давлением от колебательных и вращательных квантовых чисел / *Оптика и спектроскопия*. 1997. Т. 83. Вып. 1. С. 73–82.
15. *Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin F.* Narrowing and Broadening Parameters of H₂O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm⁻¹ // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2001. V. 68. P. 273–298.

V.I. Starikov, A.E. Protasevich. **Vibrational-rotational polarizability operator of asymmetric-top molecules. Effect on shift and broadening of H₂O molecular spectral lines.**

A vibrational-rotational operator has been obtained for the polarizability tensor of asymmetric-top molecules by the methods of contact transformations. It has been shown that the rotational transformation gives no contributions diagonal in the basis of symmetric-top rotational functions. The effect of the rotational dependence of the polarizability operator on the atomic argon pressure induced shift and broadening of rotational-vibrational lines of the ν_2 band of the H₂O molecule has been studied.