

А.Д. Быков, Б.А. Воронин, С.С. Воронина, О.В. Науменко

Центробежный эффект и НЕL-резонансы в колебательно-вращательных спектрах трехатомных молекул

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 11.09.2003 г.

В рамках простой одномерной модели, учитывающей вращение изогнутой трехатомной молекулы относительно оси наименьшего момента инерции и изгибное колебание, проведены расчеты недиагональных матричных элементов гамильтониана, вызывающих НЕL-резонансы высокого порядка в молекуле воды. Показано, что резонансы такого типа, связывающие высоковозбужденные изгибные состояния, обусловлены сильным центробежным искажением вблизи линейной конфигурации в трехатомной молекуле, имеющей достаточно низкий барьер к линейности. Недиагональные матричные элементы являются достаточно большими по величине, если волновые функции локализованы вблизи линейной конфигурации.

Введение

Исследование спектров поглощения атмосферных и загрязняющих атмосферу газов в ближней ИК- и видимой областях представляет несомненный интерес для атмосферной спектроскопии. Как известно, слабые линии поглощения молекул, обусловленные переходами на высокие колебательные состояния, влияют на общий радиационный баланс атмосферы.

Высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния молекул связаны с сильными резонансными эффектами. Кроме типичных для трехатомных молекул резонансов Кориолиса, Ферми и Дарлинг–Деннисона при достаточно сильном возбуждении проявляются также и резонансы высоких порядков, в частности так называемые НЕL (Highly Excited Local)-резонансы [1]. Эти резонансы связывают состояния, относящиеся к различным резонансным полиадам, они вызываются сильным центробежным искажением вблизи линейной конфигурации. Ранее в [2] при анализе спектров водяного пара было показано, что НЕL-резонансы приводят к появлению в спектрах множества линий, связанных с переходами на высокие изгибные состояния (050), (060), (070), (080) и (0 10 0).

Целью данной работы является оценка недиагональных матричных элементов гамильтониана, связанных с НЕL-резонансами. В качестве примера рассматривается молекула H_2O , однако рассматриваемый эффект может проявляться в различных легких трехатомных молекулах, имеющих сравнительно невысокий барьер к линейности: CH_2 , H_3^+ и т.д. Для расчета используется гамильтониан трехатомной молекулы в естественных координатах. Это позволяет провести расчеты для высоковозбужденных колебательных состояний, лежащих выше барьера к линейности.

1. Гамильтониан трехатомной молекулы

Для описания высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний трехатомных молекул удобно использовать естественные координаты — длины связей и угол между ними. Молекулярный гамильтониан в естественных координатах имеет вид [3]:

$$H = h_s(\rho_1) + h_s(\rho_2) + 2b_0 z p_1 p_2 + h_{rb}(\rho_1, \rho_2, z) + h_M(\rho_1, \rho_2, z) + h_y J_y + h_{xz} \{J_x, J_z\} + U(\rho_1, \rho_2, z), \quad (1)$$

где

$$h_s(\rho_i) = p_i^2 + U_s(\rho_i); \quad (2)$$

$p_i = -i\partial/\partial\rho_i$, $\rho_i = r_i/r_e$, $z = \cos\theta$, ($0 \leq \rho_i \leq \infty$, $-1 \leq z \leq 1$) — безразмерные колебательные координаты; r_i — длина i -й связи ($i = 1, 2$); r_e — равновесное значение длины связи; θ — угол между связями; $\{A, B\} = AB + BA$ — антикоммутатор;

$$h_{rb}(\rho_1, \rho_2, z) = \left[\frac{b_1}{\rho_1^2} + \frac{b_2}{\rho_2^2} \right] \times \left[p_z(1-z^2)p_z + \frac{J_z^2}{2(1+z)} + \frac{J_x^2}{2(1-z)} + \frac{J_y^2}{4} \right] + U_b(z),$$

$$h_y = \frac{1}{2} \left[\frac{b_1}{\rho_1^2} - \frac{b_2}{\rho_2^2} \right] \left\{ \sqrt{1-z^2}, p_z \right\}, \quad (4)$$

$$h_{xz} = -\frac{1}{2} \left[\frac{b_1}{\rho_1^2} - \frac{b_2}{\rho_2^2} \right] \frac{1}{\sqrt{1-z^2}}, \quad (5)$$

$$h_M(\rho_1, \rho_2, z) = \frac{b_0}{\rho_1 \rho_2} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \left[\{z, p_z(z^2 - 1)p_z\} + \frac{J_z^2}{(1+z)} - \frac{J_x^2}{(1-z)} + z \frac{J_y^2}{2} \right] + \\ & + b_0 \left(\frac{1}{\rho_2} p_1 + \frac{1}{\rho_1} p_2 \right) \{1 - z^2, p_z\} - b_0 \sqrt{1 - z^2} \left(\frac{1}{\rho_2} p_1 - \frac{1}{\rho_1} p_2 \right) J_y. \end{aligned} \quad (6)$$

Параметры b_l , b_2 , b_0 определяются следующими соотношениями:

$$b_i = \frac{h}{8\pi^2 c \mu_i r_e^2}, \quad \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{M}, \quad b_0 = \frac{h}{8\pi^2 c M r_e^2}, \quad (7)$$

где μ_i – приведенная масса i -й связи; M – масса «центрального» атома; m_i – массы «концевых» атомов.

Система координат, фиксированная в молекуле, определена следующим образом. Молекула лежит в плоскости xz , ось x направлена по биссектрисе угла HOH и является осью симметрии второго порядка в равновесной конфигурации.

Функция потенциальной энергии может быть представлена в виде

$$U(\rho_1, \rho_2, z) = U_s(\rho_1) + U_s(\rho_2) + U_b(z) + U_{123}(\rho_1, \rho_2, z). \quad (8)$$

2. Расчет резонансных матричных элементов

Эффективный гамильтониан \tilde{H}_Γ определяется обычным образом:

$$\tilde{H}_\Gamma = \sum_{i,j \in \Gamma} h_{ij} |i\rangle \langle j|; \quad (9)$$

$$h_{ij} = \langle \Psi_i^0 | H | \Psi_j^0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k \in \Gamma} \langle \Psi_i^0 | H | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | H | \Psi_j^0 \rangle \left[\frac{1}{E_i^0 - E_k^0} + \frac{1}{E_j^0 - E_k^0} \right] + \dots$$

где Γ – совокупность состояний, рассматриваемых совместно. Предполагается, что полиада Γ выбрана достаточно большой, так что все существенные для формирования энергетического спектра резонансные взаимодействия в ней учтены. При этом знаменатели в правой части равенства (10) предполагаются достаточно большими, а поправки второго порядка – малыми.

Нашей задачей является оценка вклада различных слагаемых (1) в недиагональные матричные элементы, связанные с NEL-резонансами. Необходимо определить, какие именно слагаемые гамильтониана дают наибольший вклад в NEL-резонансы. Последнее слагаемое в (1), вследствие представления (8) – отделения изгибного и валентного потенциалов из общего внутримолекулярного потенциала, можно рассматривать как малую добавку. (Прямой расчет показал, что вклад $U(\rho_1, \rho_2, z)$ на порядок меньше). Следовательно, мы должны проанализировать только часть гамильтониана, связанного с вращением молекулы. Третий ($2b_0 z p_1 p_2$) и пятый $h_M(\rho_1, \rho_2, z)$ члены в (1) пропорциональны

$1/M$ и, следовательно, дают малый вклад, шестой и седьмой члены дают вклад только в резонансы между состояниями различной симметрии.

Для оценки мы используем модельный гамильтониан для изгибно-вращательной задачи, следующий из гамильтониана (1). При этом учтем вращение относительно всех трех осей инерции.

В приближении «замороженности» валентных координат модельный гамильтониан имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{H_{rb}}{2b_e} = & p_z(1 - z^2)p_z + \left[\frac{1}{2(1+z)} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2(1-z)} + \frac{1}{4} \right) \right] J_z^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2(1-z)} + \frac{1}{4} \right) J^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2(1-z)} - \frac{1}{4} \right] J_{xy}^2 + 2b_e U_b(z - z_e), \end{aligned} \quad (11)$$

где $b_e = h/8\pi^2 c \mu r_e^2$. Оператор (11) описывает изгибное колебание и вращение молекулы относительно всех трех молекулярно фиксированных осей.

Для определения эффективного вращательного гамильтониана используем в качестве оператора нулевого приближения колебательную часть гамильтониана (11):

$$H_0 = p_z(1 - z^2)p_z + 2b_e U_b(z - z_e) \quad (12)$$

и в качестве возмущения оператор

$$\begin{aligned} W = & \left[\frac{1}{2(1+z)} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2(1-z)} + \frac{1}{4} \right) \right] J_z^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2(1-z)} + \frac{1}{4} \right) J^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2(1-z)} - \frac{1}{4} \right] J_{xy}^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Задача на собственные значения с гамильтонианом (12) точно не решается. Для определения уровней и волновых функций нулевого приближения используем прямой вариационный метод с базисными функциями:

$$\phi_V^{(\alpha, \beta)}(z) = N_V(\alpha, \beta) (1-z)^{\alpha/2} (1+z)^{\beta/2} P_V^{(\alpha, \beta)}(z), \quad (14)$$

где $P_V^{(\alpha, \beta)}(z)$ – полиномы Якоби и

$$N_V(\alpha, \beta) = \left\{ \frac{V!(2V + \alpha + \beta + 1)\Gamma(V + \alpha + \beta + 1)}{2^{\alpha+\beta+1}\Gamma(V + \alpha + 1)\Gamma(V + \beta + 1)} \right\}^{1/2}$$

– нормировочный множитель. Волновые функции нулевого приближения $\psi_V^0(z)$ определяются в виде линейной комбинации

$$\psi_V^0(z) = \sum_{n=0}^N c_{Vn} \phi_n^{(\alpha, \beta)}(z), \quad (15)$$

а уровни энергии E_V^2 получаются как собственные значения матрицы, вычисленной с базисными функциями (14). Функцию потенциальной энергии изгибного колебания представим в виде

$$U_b(z - z_0) = a_2(z - z_e)^2 + a_3(z - z_e)^3 + a_4(z - z_e)^4 + \dots$$

Для оценки постоянных NEL-резонансов необходимо рассчитать недиагональные матричные эле-

менты оператора возмущения, связывающие состояния с $|\Delta V_2| = 1, 2, 3, 4$. Для того чтобы вызвать достаточно сильное перемешивание волновых функций, недиагональные матричные элементы должны быть сравнимыми с разностями энергии резонирующих уровней, т.е. $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, задача заключается в расчете матричных элементов оператора (13) с функциями нулевого приближения (15). Поправка первого порядка

$$\langle n|W|m\rangle = f_k^{nm} J_z^2 + f_J^{nm} J^2 + f_{xy}^{nm} J_{xy}^2,$$

где

$$f_k^{nm} = b_e^{nm} \langle \psi_n^0 | \frac{1}{1+z} | \psi_m^0 \rangle$$

(для величин f_J^{nm}, f_{xy}^{nm} аналогичные выражения) определяет при $n = m$ вращательные постоянные и при $n \neq m$ резонансные постоянные. Заметим, что здесь мы рассматриваем NEL-резонансы между колебательными состояниями одной симметрии.

Для расчета использовались следующие значения параметров: $r_e = 0,95843$, $\theta_e = 104,4^\circ$, $a_2 = 18975$, $a_3 = 1728$, $a_4 = 5154 \text{ см}^{-1}$, $\alpha = 1,1$, $\beta = 1,1$, размерность базиса $N = 20$, все данные из [4].

На рис. 1 приведены волновые функции $\psi_V^0(z)$. Отметим, что при нарастании возбуждения значения волновой функции вблизи линейной конфигурации увеличиваются и, как следствие, вклад линейной конфигурации в диагональные и недиагональные матричные элементы возрастает.

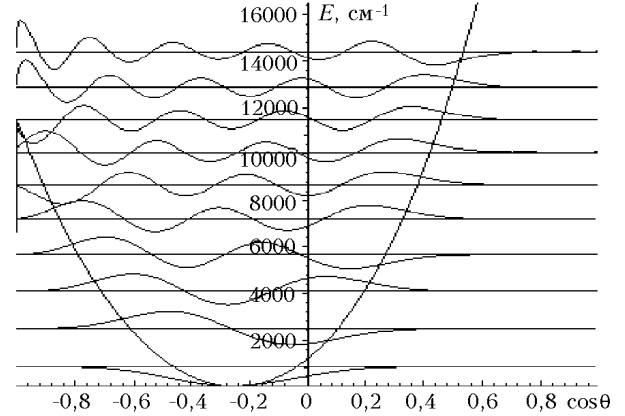


Рис. 1. Волновые функции состояний (0V0)

На рис. 2 представлена зависимость матричных элементов $\langle \psi_V^0 | (1+z)^{-1} | \psi_{V+\Delta V}^0 \rangle$ (I) от квантового числа V_2 . Отметим, что эти матричные элементы возрастают с ростом V_2 весьма быстро и становятся сравнимыми с разностями вращательных уровней. В то же время матричные элементы оператора $\langle \psi_V^0 | (1-z)^{-1} | \psi_{V+\Delta V}^0 \rangle$ (II) меняются сравнительно мало. Таким образом, можно сделать вывод, что именно центробежный эффект, связанный с линейной конфигурацией Н–О–Н, и резонансные параметры f_k^{nm} определяют NEL-резонансы, а вклады параметров f_J^{nm}, f_{xy}^{nm} должны быть малыми.

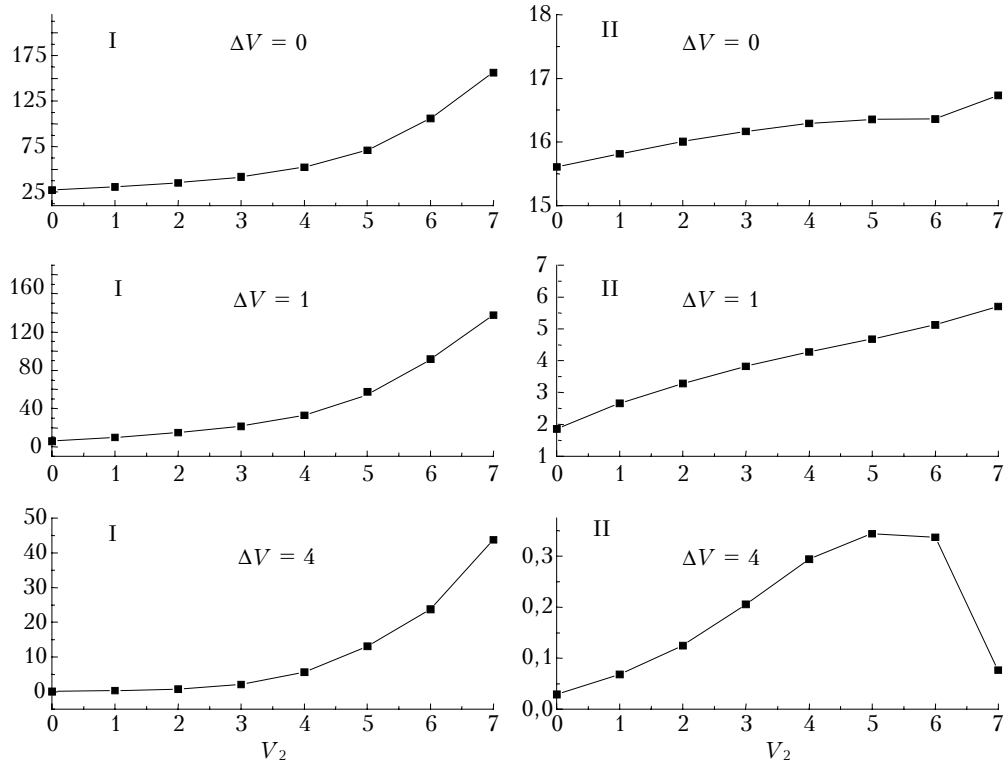


Рис. 2. Значения матричных элементов: $\langle \psi_V^0 | (1+z)^{-1} | \psi_{V+\Delta V}^0 \rangle$ (I) и $\langle \psi_V^0 | (1-z)^{-1} | \psi_{V+\Delta V}^0 \rangle$ (II)

Заклучение

В заключение отметим, что здесь приводится только общая оценка V_2 -зависимости постоянных HEL-резонансов, для более точного расчета необходимо использовать более точную функцию потенциальной энергии и учесть связь валентных колебаний с изгибным. Несмотря на то что в данной работе численные оценки получены для молекулы воды, можно сделать общий вывод, что центробежное искажение в любой трехатомной молекуле, имеющей достаточно низкий барьер к линейности, должно проявляться как перемешивание состояний, волновые функции которых локализуются вблизи линейной конфигурации. Отметим, что ранее расчеты констант резонансных операторов эффективного гамильтониана молекулы H_2O были проведены в [5].

Авторы выражают благодарность чл.-кор. РАН С.Д. Творогову за поддержку данной работы (грант НШ № 373.2003.5).

A.D. Bykov, B.A. Voronin, S.S. Voronina, O.V. Naumenko. Centrifugal distortion and HEL-resonances in rovibrational spectra of triatomic molecules.

A simple, 1D model of bending – rotation motion in a triatomic molecule is used to estimate off-diagonal Hamiltonian matrix elements connected with high-order resonances in the water molecule. It is shown that resonances of this type arise from strong centrifugal distortion near the linear configuration in a triatomic molecule having a low barrier to linearity. Off-diagonal matrix elements are large in magnitude if the wave functions are localized near the linear configuration.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-02-16471-а, 03-07-06065 МАС).

1. *Быков А.Д., Науменко О.В., Ситица Л.Н.* Новый резонанс в молекуле воды // Оптика атмосф. 1990. Т. 3. № 10. С. 1115–1120.
2. *Bykov A., Naumenko O., Sinitza L., Voronin B., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lanquetin R.* High-Order Resonances in the Water Molecule // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 205. N 1. P. 1–8.
3. *Carter S., Handy N.C.* The vibrational method for the calculation of ro-vibrational energy levels // Comput. Phys. Reports. 1986. V. 5. P. 115–172.
4. *Jensen P.* The potential energy surface for the electronic ground state of the water molecule determined from experimental data using a variational approach // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 133. P. 438–460.
5. *Стариков В.И., Михайленко С.Н.* О новых резонансах в молекуле воды // Оптика атмосф. 1991. Т. 4. № 6. С. 576–583.