

УДК 539.194

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПАДЕ-БОРЕЛЯ ДЛЯ РАСЧЕТОВ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛИНИЙ МОЛЕКУЛЫ H₂O

В.Н. Стройнова*, Д.С. Емельянов

*Томский политехнический университет
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
E-mail: vns@tpu.ru

Представлена теоретическая модель, впервые использующая преобразование Паде-Бореля для улучшения сходимости рядов теории возмущений в методе эффективных гамильтонианов. Модель применена для расчетов полуширины и сдвига центров линий водяного пара давлением азота и аргона в диапазоне 13550...13950 см⁻¹. Проведено сравнение рассчитанных релаксационных параметров линий H₂O с измеренными.

Введение

Определение релаксационных параметров контура спектральных линий водяного пара в ближней ИК и видимой области спектра представляет значительный интерес, поскольку поглощение солнечного излучения в этом диапазоне определяет радиационный баланс атмосферы [1]. В последние годы получено множество экспериментальных и теоретических результатов о параметрах контура линий поглощения водяного пара, которые занесены в известные банки спектроскопической информации HITRAN [2], GEISA [3], ATMOS [4]. В основном это релаксационные параметры линий, принадлежащих низкому колебательно-вращательному (КВ) полосам молекул. Внутримолекулярная динамика высоких КВ состояний молекул и ее влияние на релаксационные параметры линий изучена недостаточно. В связи с этим потребность в расчетных значениях полуширины и сдвига центров линий H₂O, принадлежащих высоким КВ полосам, в настоящее время удовлетворена не полностью. Исходная спектроскопическая информация о релаксационных параметрах спектральных линий H₂O, используемая для расчетов функции пропускания атмосферы, должна учитывать особенности внутримолекулярной динамики высоких КВ состояний, зависимость полуширины и сдвига центров линий от колебательных и вращательных квантовых чисел, температуры, чтобы иметь необходимую степень достоверности.

Известно, что переходы в молекуле H₂O на высокие вращательные и колебательные состояния сопровождаются сильными внутримолекулярными взаимодействиями. В рамках метода эффективных гамильтонианов изменение внутримолекулярной динамики вызывает множественные колебательные и колебательно-вращательные резонансы, аномально большие центробежные поправки [5]. Существенно, что в практических расчетах это приводит к плохой сходимости и даже расходимости рядов, представляющих матричные элементы эффективно-го вращательного гамильтониана. Уровни энергии, волновые функции, обычно используемые для вычисления сил линий и частот переходов в полуклассической теории ударного уширения линий, могут быть сильно искажены [5, 6]. Как следствие, полу-

ширины и сдвиги центров линий также могут содержать значительную ошибку и сильно отличаться от экспериментальных значений. В рамках теории эффективных гамильтонианов альтернативным способом вычислений является применение методов суммирования расходящихся рядов, в частности, метода Паде-Бореля. Ранее он успешно применялся для расчетов центров линий молекулы H₂O [6].

Целью настоящей работы является создание расчетной модели, учитывающей особенности внутримолекулярной динамики высоких КВ состояний молекулы H₂O, колебательную зависимость межмолекулярного потенциала. Представлены результаты расчетов полуширины и сдвига центров линий молекулы H₂O давлением N₂ и Ar. Предварительный анализ и расчеты проводились в предположении, что столкновения, формирующие контур спектральной линии, являются сильными и близкодествующей частью потенциала можно пренебречь [7]. Проведено сравнение с измеренными значениями полуширин и сдвигов центров линий H₂O в полосе 3ν₁+ν₃ [8].

1. Теоретический анализ

В рамках полуклассической ударной теории уширения [9, 10] полуширина γ_{if} и сдвиг центра δ_{if} линии давлением определяется действительной и мнимой частями функции эффективности $U(i,f,j,b)$:

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

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

В (1), (2) используются приближения прямолинейной траектории и средней относительной скорости столкновений. Функция эффективности выражается через элементы релаксационной матрицы $S(b)$, определяемые при помощи теории возмущений:

$$\text{Re} U(i, f, j, b) = 1 - \exp\{-\text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) - S_2^{\text{middle}}(b)\} \times \\ \times \cos\{\text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\},$$

$$\text{Im} U(i, f, j, b) = \exp\{-\text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) - S_2^{\text{middle}}(b)\} \times \\ \times \sin\{\text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}. \quad (3)$$

В (1)–(3) i, f – квантовые числа начального и конечного состояний перехода; j – квантовые числа буферной частицы, b – прицельное расстояние; v – средняя относительная скорость сталкивающихся частиц; $\rho(j)$ – заселенность уровня j буферной частицы; n – концентрация буферных частиц; c – скорость света.

Далее учитывались вклады электростатической (второй порядок теории возмущений $S_2(b) = \text{Re}S_2^{\text{outer}}(b) + i\text{Im}S_2^{\text{outer}}(b)$) и поляризационной части (первый порядок $S_1(b)$ и второй порядок $S_2^{\text{middle}}(b)$) межмолекулярного потенциала. Кроме того, пренебрегается близкойдействующей частью потенциала. Эти приближения дают вполне удовлетворительные результаты для случая сильных столкновений [7], когда расстояние наибольшего сближения молекул меньше параметра прерывания b_0 теории Андерсона. В отличие от исследований других авторов, в данной работе учтена зависимость межмолекулярного потенциала от колебательных квантовых чисел молекулы H_2O как в первом, так и во втором порядках теории возмущений.

Особенности внутримолекулярной динамики высоких колебательных состояний молекулы H_2O обусловлены ее нежесткостью. Аномальный центробежный эффект, изменение среднего дипольного момента и поляризуемости приводят к существенным изменениям сил линий и частот вращательных переходов в конечном колебательном состоянии по сравнению с данными величинами в начальном состоянии. Описание состояния (301) молекулы H_2O посредством эффективного вращательного гамильтониана Уотсона становится некорректным, так как ряды теории возмущений плохо сходятся или даже расходятся из-за больших центробежных поправок [5]. В данной работе предлагается альтернативный способ вычислений в методе эффективных гамильтонианов для нежестких молекул типа H_2O , связанный с применением метода Паде-Бореля суммирования расходящихся рядов [5, 6].

Для вычисления уровней энергии и волновых функций применен известный метод Паде-Бореля суммирования рядов эффективного вращательного гамильтониана Уотсона:

$$H = H^{\text{diag}} + \{H^{\text{nondiag}}, J_{xy}^2\}. \quad (4)$$

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 [6]:

$$H^{\text{diag}} = \int_0^\infty \exp(-z) \frac{U_0 U_1 + (U_1^2 - U_0 U_2)z}{U_1 - U_2 z} dz. \quad (5)$$

Коэффициенты U_n в (5) выражаются через вращательные A, B, C и центробежные Δ_k, H_k постоянные эффективного вращательного гамильтониана (4):

$$\begin{aligned} U_0 &= (A - \frac{B+C}{2})J_z^2 + \frac{B+C}{2}J^2, \\ U_1 &= -\Delta_j J^4 - \Delta_{jk} J^2 J_z^2 - \Delta_k J_z^4, \\ 2U_2 &= H_k J_z^6 + H_{kj} J^2 J_z^4 + H_{jk} J^4 J_z^2 + H_j J^6. \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогичным способом проводится преобразование недиагональной части гамильтониана (4):

$$H^{\text{nondiag}} = \int_0^\infty \exp(-z) \frac{T_0 T_1 + (T_1^2 - T_0 T_2)z}{T_1 - T_2 z} dz. \quad (7)$$

Коэффициенты преобразованного ряда (7) определены следующим образом:

$$\begin{aligned} T_0 &= \frac{B-C}{4}, \\ T_1 &= -\delta_j J^2 - \delta_k J_z^2, \\ T_2 &= h_k J_z^4 + h_{jk} J^2 J_z^2 + h_j J^4. \end{aligned} \quad (8)$$

Далее преобразованный по Паде-Борелю гамильтониан (5)–(8) используется для вычисления уровней энергии и волновых функций, необходимых в теории уширения для расчета частот вращательных переходов и сил линий.

1.1. Анализ релаксационных параметров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$

В первом порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линии $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, (1)–(3) определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала (индукционное и дисперсионное взаимодействие) [9, 11]:

$$\begin{aligned} S_1(b) &= \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \{ \alpha_2 [\langle V_i | \mu_i^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_i^2 | V_f \rangle] + \\ &+ \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \alpha_2 [\langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle] \}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\mu_1, \mu_2, \alpha_1, \alpha_2$ – функция дипольного момента и поляризуемости поглощающей и возмущающей молекул; ϵ_1, ϵ_2 – потенциалы ионизации; $|V_i\rangle, |V_f\rangle$ – волновые функции начального и конечного колебательных состояний поглощающей молекулы; \hbar – постоянная Планка. Изменение средних значений дипольного момента и поляризуемости молекулы H_2O при сильном колебательном возбуждении определяет колебательную зависимость межмолекулярного потенциала и может приводить к значительному изменению полуширины и сдвига центров линий высоких КВ полос. В [1–3] проведены теоретические исследования и показано, что для переходов на высокие колебательные состояния молекулы H_2O (возбуждено более 3 колебательных квантов) адиабатический вклад (9) в сдвиг центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ значительно возрастает и может составлять более 50 % величины сдвига центра линии.

Во втором порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линии $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ определяется диполь-квадрупольным взаимодействием:

$$\begin{aligned} S_2^{\text{outer}}(b) &= \frac{16}{45} \frac{1}{(\hbar v b^3)^2} \sum_{j'} D(jj'|2) \times \\ &\times \{ \sum_{i'} D(ii'|1) \phi_{12}(k_{i'j'}) + \sum_{f'} D(ff'|1) \phi_{12}^*(k_{ff'j'}) \}. \end{aligned} \quad (10)$$

В (5) $D(ii'|1), D(jj'|1)$ – дипольные и квадрупольные силы линий (приведенные матричные элементы) возмущающей и поглощающей молекул соот-

ответственно; $\varphi_{12}(k)$ – комплексная резонансная функция для диполь-квадрупольного взаимодействия, звездочка означает комплексное сопряжение. Резонансный параметр k определяется балансом энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$\begin{aligned} k_{ii'pp'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}), \\ k_{ff'pp'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_f - E_{f'} + E_j - E_{j'}). \end{aligned} \quad (11)$$

При колебательном возбуждении молекулы H_2O происходит изменение вращательных и центробежных постоянных (Δk -эффект и центробежный эффект), что ведет к изменению вращательного энергетического спектра по сравнению с основным колебательным состоянием. Это приводит к изменению частот $\omega_{ff'} = 2\pi(E_f - E_{f'})$ во втором из равенств (11), а также изменению сил линий дипольных переходов $D(ff'|1)$ во втором слагаемом в (10). Очевидно, сильный Δk -эффект и аномальный центробежный эффект в высоких колебательных состояниях молекулы H_2O должны давать вклад в уровни энергии верхнего колебательного состояния перехода (11) и в силы линий (10), что может приводить к изменению полуширин и сдвигов центров линий высоких КВ полос по сравнению с вращательным спектром.

1.2. Анализ релаксационных параметров линий H_2O -Ar

Для случая уширения линий H_2O давлением Ar вклад от первого порядка теории возмущений также определяется (9). Ранее в [14] показано, что адиабатический вклад (9) в сдвиг центров линий H_2O давлением атомов может составлять более 75 % для переходов на высокие колебательные состояния. Во втором порядке теории возмущений полуширина и сдвиг центров линий H_2O -Ar определяется двумя слагаемыми:

$$\begin{aligned} S_2^{outer}(b) &= \frac{21\pi^2}{1280(\hbar\nu)^2 b^{10} (2J_i + 1)} \times \\ &\times \left\{ \sum_{i'} C_{20}(i'2; i2) g_1(k_{ii'}) + \sum_{f'} C_{20}(f'2; f2) g_1^*(k_{ff'}) \right\}, \quad (12) \\ S_2^{middle}(b) &= - \frac{21\pi^2 W(J_i 12 J_f; J_f J_i)}{640(\hbar\nu)^2 b^{10}} \times \\ &\times C_{20}(i'2; i2) C_{20}^*(f'2; f2). \end{aligned} \quad (13)$$

В (12), (13) $g_1(k)$ – комплексная резонансная функция, звездочка означает комплексное сопряжение; $W(J_i 12 J_f; J_f J_i)$ – коэффициенты Рака для молекулы H_2O [15]. Резонансный параметр в (12) определяется разностью вращательных энергий в нижнем и верхнем состояниях колебательного перехода:

$$\begin{aligned} k_{ii'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_i - E_{i'}), \\ k_{ff'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_f - E_{f'}). \end{aligned} \quad (14)$$

Приведенные матричные элементы C_{20} (12), (13), определяющие анизотропную часть поляризационных взаимодействий, были получены в [14]:

$$\begin{aligned} C_{20}(i'2; i2) &= \\ &= \frac{1 - \sqrt{3}}{\sqrt{2}} \mu_i^2 \alpha_2 + \sqrt{2} \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2 (\alpha_i - \alpha_i^z), \\ C_{20}(f'2; f2) &= \\ &= \frac{1 - \sqrt{3}}{\sqrt{2}} \mu_f^2 \alpha_2 + \sqrt{2} \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2 (\alpha_f - \alpha_f^z). \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь α_i^z, α_f^z – z -компоненты поляризуемости молекулы H_2O в колебательных состояниях i и f соответственно. Так как значение α_f^z z -компоненты поляризуемости молекулы H_2O в верхнем колебательном состоянии (301) неизвестно, необходимо решить обратную задачу по определению этой величины из измерений сдвига центров линий. Частоты вращательных переходов (14) вычислялись с преобразованным по Паде-Борелю гамильтонианом (5)–(8).

2. Результаты и обсуждение

Был проведен численный анализ влияния основных факторов внутримолекулярной динамики H_2O – аномального центробежного эффекта, изменения среднего дипольного момента и поляризуемости – на полуширину и сдвиг центров линий давлением азота и аргона.

В табл. 1 приведены значения центров линий H_2O в полосе $3\nu_1 + \nu_3$: Расчет1 – центр линии, рассчитанный с уровнями энергии эффективного вращательного гамильтониана Уотсона; Расчет2 – центр линии, рассчитанный с уровнями энергии преобразованного по Паде-Борелю гамильтониана (5)–(8); Δ – разность между ними.

Таблица 1. Центры линий молекулы H_2O в полосе $3\nu_1 + \nu_3$, рассчитанные с разными моделями внутримолекулярной динамики

$(J_K K_c) - (J'_K K'_c)^*$	Расчет1, cm^{-1}	Расчет2, cm^{-1}	Δ , cm^{-1}
414-515	13909,1483	13908,4940	1
422-523	13931,3323	13932,3426	1
441-542	13897,0468	13892,7607	5
440-523	13758,9864	13754,3674	5
440-543	13810,5090	13805,8222	5
745-826	13906,3560	13908,9065	2
744-881	14570,4281	14566,3068	4
753-872	14239,5899	14230,6413	9
763-864	13926,9713	13919,3947	7
762-827	14436,6511	14411,6679	25
762-863	13912,4332	13890,0894	22
761-808	13305,7399	13278,0390	27
771-836	13368,9544	13323,1873	45
771-872	13904,4383	13858,2348	46

Из табл. 1 видно, что Δ для $J < 4, K_c = J$ составляет единицы cm^{-1} , для $J = 7, K_c = J$ уже достигает 45 cm^{-1} . Аналогичные расчеты проведены в [6] для основного состояния молекулы H_2O , где показано, что Δ не превышает 10 cm^{-1} . Таким образом, при колебательном возбуждении молекулы H_2O возрастает не-

корректность определения уровней энергии и волновых функций с гамильтонианом Уотсона.

2.1. Полуширины и сдвиги центров линий H_2O-N_2 в полосе $3\nu_1+\nu_3$

Вычисления полуширины и сдвига центров линий полосы $3\nu_1+\nu_3$ H_2O давлением N_2 проводились в рамках модели, представленной формулами (1)–(3), (9)–(11). Уровни энергии и волновые функции вычислены с эффективным вращательным гамильтонианом, преобразованным по Паде-Борелю (5)–(8). Спектроскопические постоянные состояния (301) H_2O , использованные в данной работе, были получены О.В. Науменко. В расчетах использованы также средние значения дипольного момента молекулы H_2O , вычисленные с высокоточными вариационными волновыми функциями [17]. Молекулярные постоянные буферных частиц N_2 и Ar взяты из [18]. Поляризуемость состояния (301) H_2O определена ранее в [11].

Таблица 2. Сравнение рассчитанных и измеренных полуширин линий H_2O-N_2 в полосе $3\nu_1+\nu_3$

$(JK_sK_c)-(JK_sK_c)'$	Расчет1, см ⁻¹ атм ⁻¹	Расчет2, см ⁻¹ атм ⁻¹	Эксперимент, см ⁻¹ атм ⁻¹
615–514	0,1049	0,1002	0,0965
532–431	0,0971	0,1011	0,0991
716–707	0,0796	0,0823	0,0817
523–422	0,1080	0,1073	0,1063
514–413	0,1100	0,1082	0,1050
422–321	0,1078	0,1066	0,1063
413–312	0,1118	0,1076	0,0965
524–505	0,0966	0,1023	0,1034
423–404	0,1052	0,1034	0,0978
321–220	0,1070	0,1062	0,1053
101–202	0,1183	0,1177	0,1150
212–313	0,1163	0,1182	0,1193
313–414	0,1068	0,1038	0,0989
717–818	0,0622	0,0805	0,0562
404–505	0,1029	0,1012	0,0944
221–322	0,0999	0,0948	0,0935
331–330	0,0779	0,0834	0,0823
514–615	0,1026	0,0988	0,0942

Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3. Представляет определенный интерес провести сравнение результатов расчета по модели Уотсона (Расчет1) и Паде-Бореля (Расчет2). В табл. 2 второй столбец (Расчет1) – рассчитанные с моделью Уотсона полуширины линий [13], третий столбец (Расчет2) – рассчитанные с моделью Паде-Бореля, четвертый – измеренные в [8]. Точность измерений [8] составляет 0,003 см⁻¹атм⁻¹. Анализ результатов расчетов коэффициентов уширения с различными представлениями эффективного вращательного гамильтониана показал, что для Расчета1 среднеквадратичное отклонение от эксперимента составляет 15 % для 65 % линий [13]; для Расчета2 среднеквадратичное отклонение составляет 10 % для 90 % линий. Таким образом, использование преобразованного по Паде-Борелю гамильтониана (5)–(8) приводит к более точному определению полуширин, чем гамильтониан Уотсона (4).

В табл. 3 второй столбец (Расчет1) – рассчитанные с гамильтонианом Уотсона сдвиги центров линий [12], третий столбец (Расчет2) – рассчитанные с моделью Паде-Бореля, четвертый – измеренные в [8]. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показало, что для Расчета1 среднеквадратичное отклонение составляет 15 % для 65 % линий [12]; для Расчета2 среднеквадратичное отклонение составляет 10 % для 80 % линий. Таким образом, преобразованный по Паде-Борелю гамильтониан приводит также и к более точному расчету сдвигов центров линий.

Таблица 3. Сравнение рассчитанных и измеренных сдвигов центров линий H_2O-N_2 в полосе $3\nu_1+\nu_3$

$(JK_sK_c)-(JK_sK_c)'$	Расчет1, см ⁻¹ атм ⁻¹	Расчет2, см ⁻¹ атм ⁻¹	Эксперимент, см ⁻¹ атм ⁻¹
414–413	-0,0129	-0,0141	-0,0155
422–321	-0,0091	-0,0098	-0,0106
423–322	-0,0110	-0,0108	-0,0105
404–303	-0,0127	-0,0128	-0,0132
414–313	-0,0127	-0,0131	-0,0133
532–533	-0,0128	-0,0133	-0,0142
111–212	-0,0083	-0,0097	-0,0101
212–313	-0,0082	-0,0088	-0,0096
220–321	-0,0099	-0,0089	-0,0085
322–423	-0,0122	-0,0125	-0,0128
422–523	-0,0120	-0,0128	-0,0135
330–331	-0,0117	-0,0097	-0,0080
541–542	-0,0186	-0,0196	-0,0191
542–541	-0,0166	-0,0191	-0,0176
414–515	-0,0084	-0,0089	-0,0101
404–505	-0,0065	-0,0069	-0,0074
505–606	-0,0090	-0,0096	-0,0116
616–717	-0,0136	-0,0142	-0,0172

2.2. Полуширины и сдвиги центров линий H_2O-Ar в полосе $3\nu_1+\nu_3$

Расчеты полуширин и сдвигов центров линий H_2O-Ar проводились в рамках модели, представленной ур. (1)–(3), (9), (12)–(15). Волновые функции и уровни энергии вычислялись с эффективным вращательным гамильтонианом (4), преобразованным по Паде-Борелю, (5)–(8). В расчетах использованы также средние значения дипольного момента молекулы H_2O , вычисленные с высокоточными вариационными волновыми функциями [17]. Средняя поляризуемость состояния (301) H_2O , использованная в расчетах, была определена ранее в [11]. Существенную проблему представляет определение α_j^z (15) – z -компоненты поляризуемости молекулы H_2O в состоянии (301). Данная величина, рассчитанная *ab initio* для основного состояния в [16], равна 1,450 Å³. В данной работе z -компонента поляризуемости состояния (301) была определена из подгонки рассчитанного значения сдвига центров H_2O-Ar к измеренному [8] для двух линий полосы $3\nu_1+\nu_3$. В табл. 4, 5 эти линии отмечены звездочкой. Полуширины и сдвиги центров остальных линий в полосе $3\nu_1+\nu_3$ вычислялись с найденным значением $\alpha_j^z=1,570$ Å³. Следует заметить, что найденное ранее в [19] значение

$\alpha_j^z=1,330 \text{ \AA}^3$ было определено также из подгонки, но для расчетов сдвига центров линий использовался эффективный вращательный гамилтониан Уотсона. В данной работе учтена плохая сходимость рядов теории возмущений в методе эффективных гамилтонианов для состояния (301) молекулы H_2O с помощью преобразования Паде-Бореля, и полученное значение $\alpha_j^z=1,570 \text{ \AA}^3$ следует считать более корректным.

Таблица 4. Сравнение рассчитанных и измеренных полуширин линий $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ в полосе $3\nu_1+\nu_3$

$(JK_aK_c)-(JK_bK_c)$	Расчет1, см ⁻¹ атм ⁻¹	Расчет2, см ⁻¹ атм ⁻¹	Эксперимент, см ⁻¹ атм ⁻¹
000-101	0,0581	0,0587	0,0589
111-212	0,0628	0,0578	0,0567
101-202	0,0487	0,0531	0,0553
212-313*	0,0562	0,0553	0,0556
202-303	0,0415	0,0512	0,0545
220-321	0,0415	0,0512	0,0517
313-414	0,0544	0,0542	0,0525
322-423	0,0359	0,0518	0,0552
303-404	0,0410	0,0496	0,0527
404-505	0,0481	0,0496	0,0487
414-515*	0,0521	0,0486	0,0474
321-422	0,0410	0,0482	0,0519
505-606	0,0383	0,0417	0,0438
524-625	0,0339	0,0429	0,0462

Результаты расчетов представлены в табл. 4 и 5. В табл. 4, 5 второй столбец (Расчет1) – рассчитанные с моделью Уотсона полуширины линий [19], третий столбец (Расчет2) – рассчитанные с моделью Паде-Бореля, четвертый – измеренные в [8]. Статистический анализ показал, что среднеквадратичное отклонение для Расчет1 [19] составляет 15 % для 65 % рассчитанных линий, для Расчет2 – 10 % для 90 % линий.

Таким образом, сравнение результатов расчета полуширины и сдвига центров линий H_2O давлением N_2 , Ar с экспериментальными данными показывает, что применение преобразования Паде-Бореля для описания высоковозбужденных состояний молекулы H_2O улучшает согласие рассчитанных величин с измеренными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bernath P. The spectroscopy of water vapour: experiment, theory and applications // Chem. Phys. – 2002. – V. 4. – № 4. – P. 1501–1509.
- Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A. et al. The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2005. – V. 96. – № 1. – P. 139–204.
- Jacquinet-Husson N., Scott N.A., Chedin A. et al. The 2003 edition of the GEISA/IASI spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2005. – V. 95. – № 4. – P. 429–467.
- Gordov E.P., Lykosov V.N., Fazliev A.Z. Web portal on environmental sciences «ATMOS» // Advances in Geophysical Sciences. – 2006. – V. 8. – № 1. – P. 33–38.

Таблица 5. Сравнение рассчитанных и измеренных сдвигов центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ в полосе $3\nu_1+\nu_3$

$(JK_aK_c)-(JK_bK_c)$	Расчет1, см ⁻¹ атм ⁻¹	Расчет2, см ⁻¹ атм ⁻¹	Эксперимент, см ⁻¹ атм ⁻¹
000-101	-0,0129	-0,0141	-0,0155
111-212	-0,0091	-0,0098	-0,0106
101-202	-0,0110	-0,0108	-0,0105
212-313*	-0,0127	-0,0128	-0,0132
202-303	-0,0127	-0,0131	-0,0133
220-321	-0,0128	-0,0133	-0,0142
313-414	-0,0083	-0,0097	-0,0101
322-423	-0,0082	-0,0088	-0,0096
303-404	-0,0099	-0,0089	-0,0085
404-505	-0,0117	-0,0097	-0,0080
414-515*	-0,0166	-0,0191	-0,0176
321-422	-0,0084	-0,0089	-0,0101
505-606	-0,0065	-0,0069	-0,0074
524-625	-0,0090	-0,0096	-0,0116

Заключение

Представлена новая модель для расчетов полуширины и сдвига центров линий H_2O давлением N_2 и Ar при сильном колебательном возбуждении. Модель включает преобразование Паде-Бореля для улучшения сходимости рядов теории возмущений в методе эффективных гамилтонианов, вариант полуклассической теории ударного уширения линий. В рамках теоретической модели учтены особенности внутримолекулярной динамики высоких колебательных состояний молекулы H_2O , колебательная зависимость межмолекулярного потенциала. Проведенные расчеты полуширин и сдвига центров линий в полосе $3\nu_1+\nu_3$, хорошее согласие с измеренными значениями доказывают достоверность новой модели. Модель может быть применена для расчетов полуширины и сдвига центров линий молекулы H_2O других КВ полос, давлением различных буферных газов.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. О.В. Науменко за предоставление неопубликованных результатов для состояния (301) молекулы H_2O , д.ф.-м.н. А.Д. Быкова за консультации и обсуждение результатов.

- Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – С. 224–239.
- Polyansky O.L. One-dimensional approximation of the effective rotational Hamiltonian of the ground state of the water molecule // J. Mol. Spectrosc. – 1985. – V. 112. – № 1. – P. 79–87.
- Labany B., Bonamy J., Robert D. et al. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84. – № 11. – P. 4256–4267.
- Grossmann B.E., Browell E.V. Water vapour line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. – 1989. – V. 138. – № 6. – P. 562–595.

9. Leawitt 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. – № 12. – P. 5432–5450.
10. Черкасов М.Р. Формализм квантовомеханического оператора Лиувилля в расчетах релаксационных параметров. – Томск: Изд-во ИОА СО АН СССР, 1975. – 47 с. (препринт № 26).
11. Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий H₂O давлением N₂, O₂ и воздуха // Оптика атмосферы. – 1990. – Т. 3. – № 7. – С. 675–690.
12. Быков А.Д., Стройнова В.Н. Сдвиг центров линий поглощения H₂O в диапазоне 13550–13950 см⁻¹ // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 1. – С. 31–38.
13. Стройнова В.Н. Расчеты коэффициентов уширения линий поглощения H₂O в диапазоне 13550–13950 см⁻¹ // Оптика атмосферы и океана. – 2005. – Т. 18. – № 9. – С. 820–824.
14. Быков А.Д., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н. и др. Сдвиги линий поглощения H₂O в полосе ν₁+3ν₃, индуцированные давлением благородных газов // Оптика атмосферы и океана. – 1994. – Т. 4. – № 9. – С. 1207–1219.
15. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. – Л.: Наука, 1975. – 439 с.
16. Gray C.G., Gubbins K.E. Theory of molecular fluids. – New York: Oxford University Press, 1984. – 626 p.
17. Mengel M., Jensen Per. A theoretical study of the Stark effect in triatomic molecules: Application to H₂O // J. Mol. Spectrosc. – 1995. – V. 169. – P. 73–91.
18. Физические величины / Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мельникова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 891 с.
19. Emelyanov D.S., Stroynova V.N. H₂O halfwidths and lineshifts in 3ν₁+ν₃ band induced by Ar pressure // Proc. SPIE. – 2006. – V. 6580. – 65800H (7 pages).

Поступила 14.12.2007 г.

УДК 538.97:539.186:539.184

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЗОНАНСНОГО КОГЕРЕНТНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОНОВ ¹⁷⁺Ar С УЧЕТОМ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

А.А. Бабаев, Ю.Л. Пивоваров

Томский политехнический университет
E-mail: krass58ad@mail.ru

Построена компьютерная модель, позволяющая изучать влияние тонкой структуры на характеристики резонансного когерентного возбуждения релятивистских водородоподобных ионов при плоскостном каналировании. Модель использована для описания резонансного когерентного возбуждения при плоскостном каналировании 390 МэВ/нуклон ионов ¹⁷⁺Ar. Показано, что резонансные кривые характеризуются двумя близко расположенными пиками, обусловленными переходами электрона иона из основного состояния в состояния, соответствующие компонентам тонкой структуры возбужденного состояния. Получено достаточно хорошее согласие с экспериментом.

При плоскостном каналировании водородоподобных ионов ион движется в периодическом поле плоскостей кристалла. В системе покоя иона на орбитальный электрон действует периодическое во времени электрическое поле. Если частота такого воздействия совпадает с частотой перехода между уровнями энергии орбитального электрона, возможен резонансный переход электрона в соответствующее возбужденное состояние [1] – резонансное когерентное возбуждение (*resonant coherent excitation, RCE*).

Ранее исследовалось, главным образом, RCE при каналировании нерелятивистских ионов (см., например, [2–5]). Проведены первые эксперименты по наблюдению RCE тяжелых релятивистских ионов. Существуют экспериментальные данные [6] и теоретические оценки [7], указывающие на значительное влияние тонкой структуры уровней энергии орбитального электрода на форму резонансной кривой. Таким образом, представляет интерес полное теоретическое исследование и компьютерное моделирование RCE тяжелых реля-

тивистских ионов с учетом тонкой структуры уровней энергии орбитального электрона.

Рассмотрим движение релятивистского водородоподобного иона вдоль кристаллографической плоскости в режиме плоскостного каналирования. Пусть направление оси OX прямоугольной системы координат перпендикулярно плоскостям каналирования, а направления осей OY и OZ совпадают с направлениями кристаллографических осей в плоскости каналирования. Электрическое поле кристалла в системе покоя иона представляется в виде суммы непрерывного потенциала и гармоник периодического электрического поля с частотами:

$$\omega_{kl} = 2\pi\gamma v \left(k \frac{\cos \varphi}{a_y} + l \frac{\sin \varphi}{a_z} \right),$$

где γ – релятивистский фактор; v – скорость иона; a_y и a_z – расстояния между атомами в плоскости; φ – угол между скоростью иона и направлением оси OY в плоскости; k и l – целые числа. Резонансный