

УДК 539.194.535.621

ПОЛУШИРИНА И СДВИГ ЦЕНТРОВ ЛИНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ПЕРЕХОДАМИ НА ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ СО

В.Н. Стройнова

Томский политехнический университет

E-mail: vns@tpu.ru

В рамках предлагаемой модели проведены расчеты полуширины и сдвига центров спектральных линий, образованных переходами на высоколежащие колебательные состояния молекулы СО вплоть до предела диссоциации. Представленные результаты позволяют исследовать кинетические процессы и характеристики холодной плазмы СО-лазера.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке СО-лазеров, способных служить стандартами частоты. В современных СО-лазерах с каскадным механизмом генерации используются переходы на высоковозбужденные колебательные состояния вплоть до $v=41$ [1], $v=36, 38$ [2, 3]. Для построения кинетических моделей лазеров, генерирующих на высоких колебательно-вращательных (КВ) переходах, необходимо знание релаксационных параметров контура линий колебательно-возбужденного рабочего вещества. Особую важность приобретает исследование колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий молекулы СО в лазерах с оптической накачкой и каскадным механизмом генерации [4, 5]. В [4] исследовались свойства плазмы СО-лазера с оптической накачкой и было установлено, что вычисленная в рамках кинетической модели заселенность высоких колебательных состояний не согласуется с измеренной величиной (расхождение почти в два раза). По-видимому, существенное отличие расчета от эксперимента обусловлено некорректными значениями релаксационных параметров высоких колебательных состояний молекулы СО.

В [6] нами было исследовано влияние внутримолекулярной динамики высоковозбужденных колебательных состояний двухатомных молекул на релаксационные параметры контура линий. Было показано, что особенности поведения дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, вращательной постоянной B при сильном колебательном возбуждении могут значительно изменить релаксационные параметры линий молекулы СО, принадлежащих высоколежащим колебательным состояниям вплоть до $v=50$. В [7] измерены полуширина и сдвиг центров линий молекулы СО, образованных холодными переходами на низкие колебательные состояния до $v=3$. Измерения полуширин, сдвига центров линий для переходов с более высоким значением колебательного квантового числа верхнего состояния в настоящее время отсутствуют.

Целью данной работы является создание модели, которая позволяла бы рассчитать релаксационные параметры линий молекулы СО при сильном колебательном возбуждении вплоть до предела диссоциации. Предлагаемая модель основана на

одном из вариантов полуклассической ударной теории; на функциях мультипольных моментов и поляризуемости, рассчитанных *ab initio*; на модели осциллятора Морзе. В качестве проверки достоверности новой модели проведено исследование вращательной и колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий СО-СО холодных и горячих полос при изменении колебательного квантового числа вплоть до $v=65$. Практическим приложением результатов может быть исследование свойств холодной плазмы, возникающей при генерации излучения СО-лазера с оптической накачкой на высоких колебательных переходах рабочего вещества; использование релаксационных параметров высоких колебательных состояний для построения кинетических моделей.

Теоретический анализ

Традиционный способ определения КВ уровней энергии и волновых функций связан с применением теории возмущений (в общем случае в форме метода эффективного вращательного гамильтониана). Основным предположением метода возмущений является малость внутримолекулярных взаимодействий по сравнению с энергией нулевого приближения. В качестве последнего выбирается гармонический осциллятор, при этом все величины, например, дипольный момент, функция потенциальной энергии или моменты инерции представляются в виде разложений в ряды Тейлора вблизи равновесной конфигурации молекулы.

Для умеренно возбужденных колебательных состояний КВ волновые функции локализованы в малой окрестности вблизи равновесной конфигурации молекулы. Как следствие, средние значения дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости, определяющих межмолекулярный потенциал, меняются незначительно при возбуждении одного или нескольких колебательных квантов. Изменение средних значений мультипольных моментов, а также изменение вращательных и центробежных постоянных, вращательного энергетического спектра можно легко учесть в рамках теории возмущений.

Совершенно иную картину следует ожидать при сильном колебательном возбуждении. На рис. 1 и в таблице приведены рассчитанные в данной работе по-

тенциальная кривая E , функции дипольного μ [8], квадрупольного V [9] моментов и поляризуемости α [10].

В данной работе для определения волновых функций использовалась модель осциллятора Морзе, параметры потенциала Морзе для СО определены подгонкой к потенциальной функции, рассчитанной *ab initio*. Молекула СО имеет предел диссоциации 89500 см^{-1} , потенциальная функция поддерживает 83 колебательных состояния. Вследствие значительного возрастания (в 14 раз) расстояния между поворотными точками волновой функции вблизи предела диссоциации перекрывается большая часть функций дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости. При расчетах релаксационных параметров линий СО, образованных переходами на высоколежащие колебательные состояния, необходимо провести предварительный анализ асимптотического поведения функций мультипольных моментов и поляризуемости при $r \rightarrow \infty$, $r \rightarrow 0$. Можно видеть (рис. 1), что волновая функция основного состояния локализована в малой области вблизи равновесного положения, но волновые функции высоковозбужденных состояний ($v=10, 30, 50$) занимают обширную область, перекрывающую почти всю область изменения дипольного момента. Очевидно, при столь большой амплитуде колебаний атомов следует учесть поведение функций дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости СО при $r \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$. При $r \rightarrow 0$ значение среднего дипольного момента стремится к значению дипольного момента объединенного атома (к нулю); при $r \rightarrow \infty$ (диссоциация молекулы) дипольный момент молекулы СО также стремится к 0. Аналогичное поведение наблюдается для квадрупольного момента и для средней дипольной поляризуемости. В таблице приведены значения диагональных матричных элементов дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, вращательной постоянной, рассчитанные в данной работе с помощью численного интегрирования. Из табл. видно, что сильное колебательное возбуждение приводит к существенным изменениям внутримолекулярных параметров молекулы СО, причем одни из них возрастают, другие уменьшаются. Например, рассчитанный средний дипольный момент основного состояния равен $0,12 \text{ Д}$ (рассчитанное значение хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной), а его значение в колебательном состоянии $v=50$ равно $1,04 \text{ Д}$, то есть в 8,7 раз больше и противоположно по знаку. Средний квадрупольный момент молекулы СО уменьшается от значения $-2,0$ при $v=0$ до $0,842$ при $v=50$, то есть в 2,4 раза по абсолютной величине. Предварительный анализ [6] показал, что внутримолекулярные взаимодействия уже не могут считаться малыми, и средние значения внутримолекулярных параметров должны вычисляться с корректными волновыми функциями.

Таким образом, уширение и сдвиг центров линий молекулы СО в высоковозбужденных состояниях определяется изменением диагональных ма-

тричных элементов мультипольных моментов и поляризуемости, а также зависимостью вращательных и центробежных постоянных от колебательного квантового числа v . Данные табл. говорят о том, что следует ожидать значительных изменений полуширины и сдвига центров линий, образованных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния СО, по сравнению с их значениями для низких колебательных состояний.

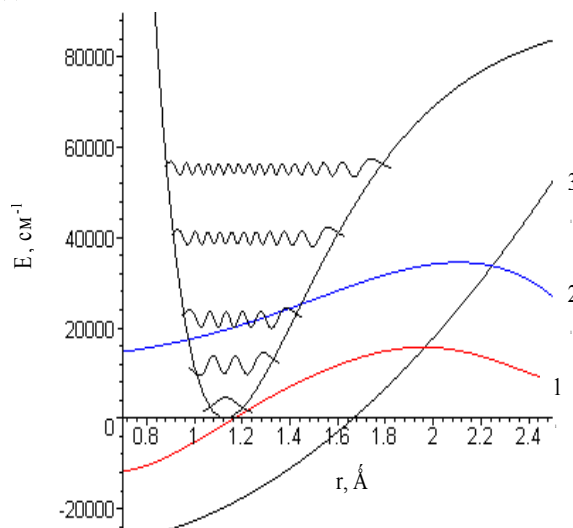


Рис. 1. Потенциальная функция (см^{-1}), волновые функции (10^3) колебательных состояний $v=0, 5, 10, 20, 30$ молекулы СО. Функции: 1) дипольного момента (10^4 Д), 2) поляризуемости (10^4 Å^3), 3) квадрупольного момента (10^4 Д^2)

Таблица. Средние значения внутримолекулярных параметров СО в возбужденных колебательных состояниях

v	$\Delta r, \text{ Å}$	$B, \text{ см}^{-1}$	$\mu, \text{ Д}$	$q, \text{ Д}^2$	$\alpha, \text{ Å}^3$
0	0,12	1,923	-0,112	-1,951	1,962
3	0,28	1,889	-0,060	-1,846	2,021
10	0,45	1,771	0,120	-1,699	2,102
20	0,72	1,595	0,386	-1,339	2,289
30	0,92	1,411	0,658	-0,855	2,510
40	1,03	1,220	0,906	-0,176	2,756
50	1,12	1,018	1,042	0,842	2,968
60	1,33	0,797	0,922	2,542	2,861
65	1,68	0,676	0,772	3,921	2,321

Результаты и обсуждение

В рамках одного из вариантов теории уширения в ударном приближении [11, 12] полуширина и сдвиг центра линии определяются разложением в ряд теории возмущений матрицы рассеяния $S(b) = \text{Re}S(b) + i\text{Im}S(b)$:

$$\begin{aligned} \text{Re}S(b) &= \\ &= 1 - \exp\{-\text{Re}S_2^{\text{outer}}(b)\} \cos\{\text{Im}S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}, \\ \text{Im}S(b) &= \\ &= \exp\{-\text{Re}S_2^{\text{outer}}(b)\} \sin\{\text{Im}S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Ограничиваясь вторым порядком разложения и рассматривая вклады от электростатической и поля-

ризационной части межмолекулярного потенциала, можно записать выражения для полуширины

$$\gamma(i, f) = \frac{nv}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty \left[1 - \exp\{-\operatorname{Re} S_2^{\text{outer}}(b)\} \times \right. \\ \left. \times \cos\{S_1(b) + \operatorname{Im} S_2^{\text{outer}}(b)\} \right] b db, \quad (2)$$

и сдвига центра линии

$$\delta(i, f) = \frac{nv}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty \sin(S_1(b) + \operatorname{Im} S_2^{\text{outer}}(b)) \times \\ \times \exp(-\operatorname{Re} S_2^{\text{outer}}(b)) b db. \quad (3)$$

В (2), (3) использованы приближение прямолинейных траекторий и средней скорости столкновений. Здесь i, f – колебательные квантовые числа начального и конечного состояний КВ перехода; b – прицельное расстояние; v – средняя относительная скорость сталкивающихся частиц; $\rho(j)$ – матрица плотности.

В первом порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линии определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала (индукционное и дисперсионное взаимодействия). Вклад от дисперсионного взаимодействия вычислялся в приближении Унзольда [13]:

$$S_1(i, f, b, v) = \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \times \\ \times \left\{ \alpha_2 \{ \langle V_i | \mu_i^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_i^2 | V_f \rangle \} + \right. \\ \left. + [\mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2] \{ \langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle \} \right\}. \quad (4)$$

Здесь $\mu_1, \mu_2, \alpha_1, \alpha_2$ – функция дипольного момента и поляризуемости поглощающей и возмущающей молекул; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – потенциалы ионизации; $|V_i\rangle, |V_f\rangle$ – волновые функции начального и конечного колебательных состояний поглощающей молекулы. В случае самоуширения $\mu_1 = \mu_2, \alpha_1 = \alpha_2, \varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Во втором порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линии определяется диполь-дипольным, диполь-квадрупольным и квадруполь-квадрупольным. Для краткости здесь приводятся формулы только для случая реальной части матрицы рассеяния и диполь-дипольного взаимодействия:

$$\operatorname{Re} S_2^{\text{outer}}(i, f, b, v) = \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \times \\ \times \sum_j D(jj'|1) \left\{ \sum_{i'} D(ii'|1) \operatorname{Re} \varphi_{11}(k_{ii',jj'}) + \right. \\ \left. + \sum_{f'} D(ff'|1) \operatorname{Re} \varphi_{11}(k_{ff',jj'}) \right\}. \quad (5)$$

Здесь $\varphi_{11} = \operatorname{Re} \varphi_{11} + i \operatorname{Im} \varphi_{11}$ – комплексная резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия. Обобщенная сила линии D определяется как квадрат приведенного матричного элемента оператора дипольного момента μ_i поглощающей молекулы в колебательном состоянии i или f . Для холодных переходов вычислялся диагональный матричный элемент дипольного момента:

$$D(ii'|1) = |\langle V_i | \mu | V_i \rangle|^2 (J_i 100 | J_i' 0)^2. \quad (6)$$

Здесь $(J_i 100 | J_i' 0)$ – коэффициенты Клебша-Гордана [14] для двухатомных молекул. Резонансный параметр k в (5) определяется балансом энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$k_{ii',jj'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}) = \\ = \frac{2\pi c b}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}). \quad (7)$$

Заменяя индексы i, i' на f, f' , можно получить резонансный параметр $k_{ff',jj'}$ в верхнем колебательном состоянии перехода.

Рассчитанные *ab initio* или полуэмпирически функции дипольного [8], квадрупольного [9] моментов, поляризуемости [10] применялись для анализа колебательной и вращательной зависимости релаксационных параметров линий. Вращательная постоянная для $v=0$ и некоторые константы молекулы СО взяты из [15]. Необходимые для расчетов релаксационных параметров матричные элементы дипольного момента (4), (6), (7), квадрупольного момента, поляризуемости (4) и вращательной постоянной определялись с помощью численного интегрирования. В табл. показано, что поляризуемость возрастает в 1,5 раз, вращательная постоянная уменьшается в 2 раза; то есть возможна частичная компенсация эффектов внутримолекулярной динамики. Например, уменьшение вращательной постоянной приводит к увеличению полуширин линий СО-СО (на 22 % в состоянии $v=23$ по сравнению с $v=1$), увеличение среднего дипольного момента – к уменьшению полуширин линий. Для исследования полного эффекта влияния колебательного возбуждения на релаксационные параметры линий СО-СО были проведены расчеты по формулам (1)–(8). Рассчитанные в данной работе полуширины и сдвиги центров линий СО-СО полосы 0–3 удовлетворительно согласуются с измеренными в [7].

Колебательная зависимость полуширин линий СО-СО сложная (рис. 2): полуширины пяти линий увеличиваются с возрастанием колебательного квантового числа до $v=45$, затем снова уменьшаются до $v=65$. Полуширина линии 0-1 в колебательном состоянии $v=45$ в 2,7 раз превышает полуширину этой же линии в состоянии $v=3$. Колебательная зависимость полуширины обусловлена влиянием поведения функции дипольного, квадрупольного моментов и в меньшей степени – поляризуемости и вращательной постоянной. На рис. 3 представлены результаты расчетов сдвига центров линий холодных и горячих полос СО в условиях самоуширения. Из рис. 3 можно видеть, что для четырех линий зависимость сдвига центров от колебательного квантового числа является монотонно возрастающей до $v=60$, затем слабо убывает до $v=65$.

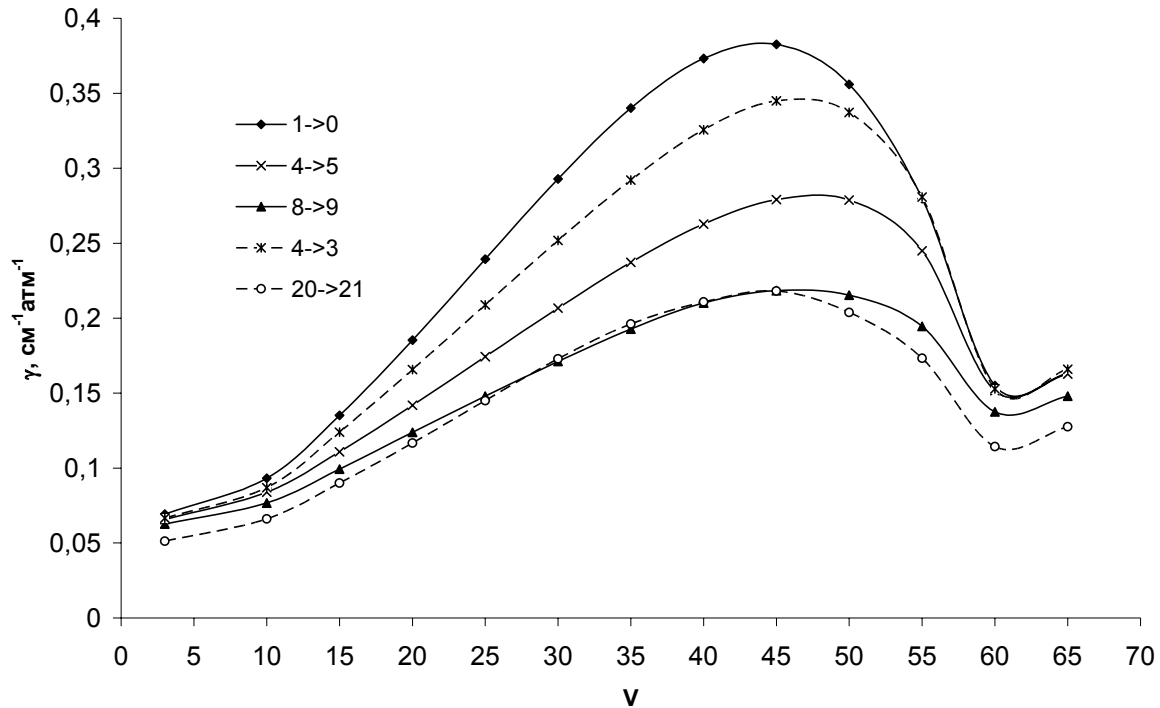


Рис. 2. Зависимость полуширин линий CO-CO от колебательного квантового числа v верхнего состояния для холодных (сплошная кривая) и горячих (пунктирная кривая) полос

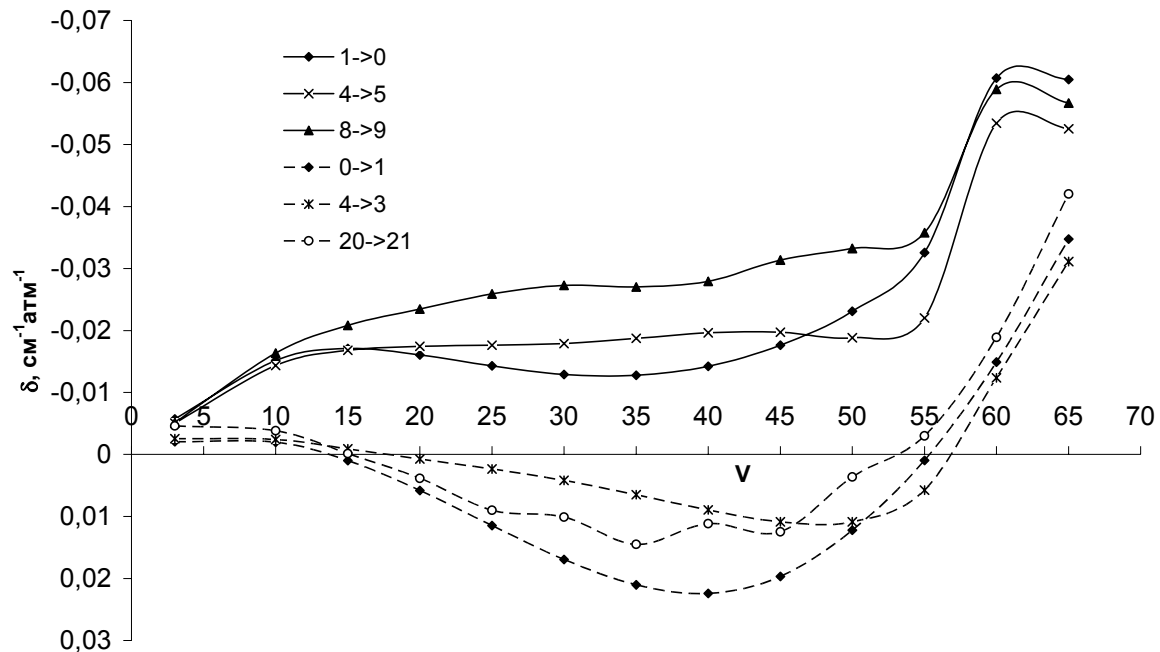


Рис. 3. Зависимость сдвига центров линий CO-CO от колебательного квантового числа v верхнего состояния для холодных (сплошная кривая) и горячих (пунктирная кривая) полос

Сдвиг центра линии 0-1 в колебательном состоянии $v=60$ увеличивается в 12 раз по сравнению со сдвигом этой же линии в состоянии $v=3$. Необходимо отметить, что колебательная зависимость сдвига центров линий CO-CO (рис. 3) определяется в основном поведением функции поляризуемости, хотя колебательная зависимость вращательной постоянной, дипольного и квадрупольного моментов также приводит к небольшому увеличению сдвига.

На рис. 4 представлена вращательная зависимость полуширин линий CO-CO. Можно видеть, что полуширины линий слабо возрастают до $J=4$ (рис. 4, а); $J=2$ (рис. 4, б); далее убывают с ростом вращательного квантового числа J . Это связано с увеличением частот $\omega_{JJ'}$ вращательных переходов в верхнем колебательном состоянии (7). Аналогичная вращательная зависимость наблюдается для полуширин линий H_2O при уширении воздухом [16].

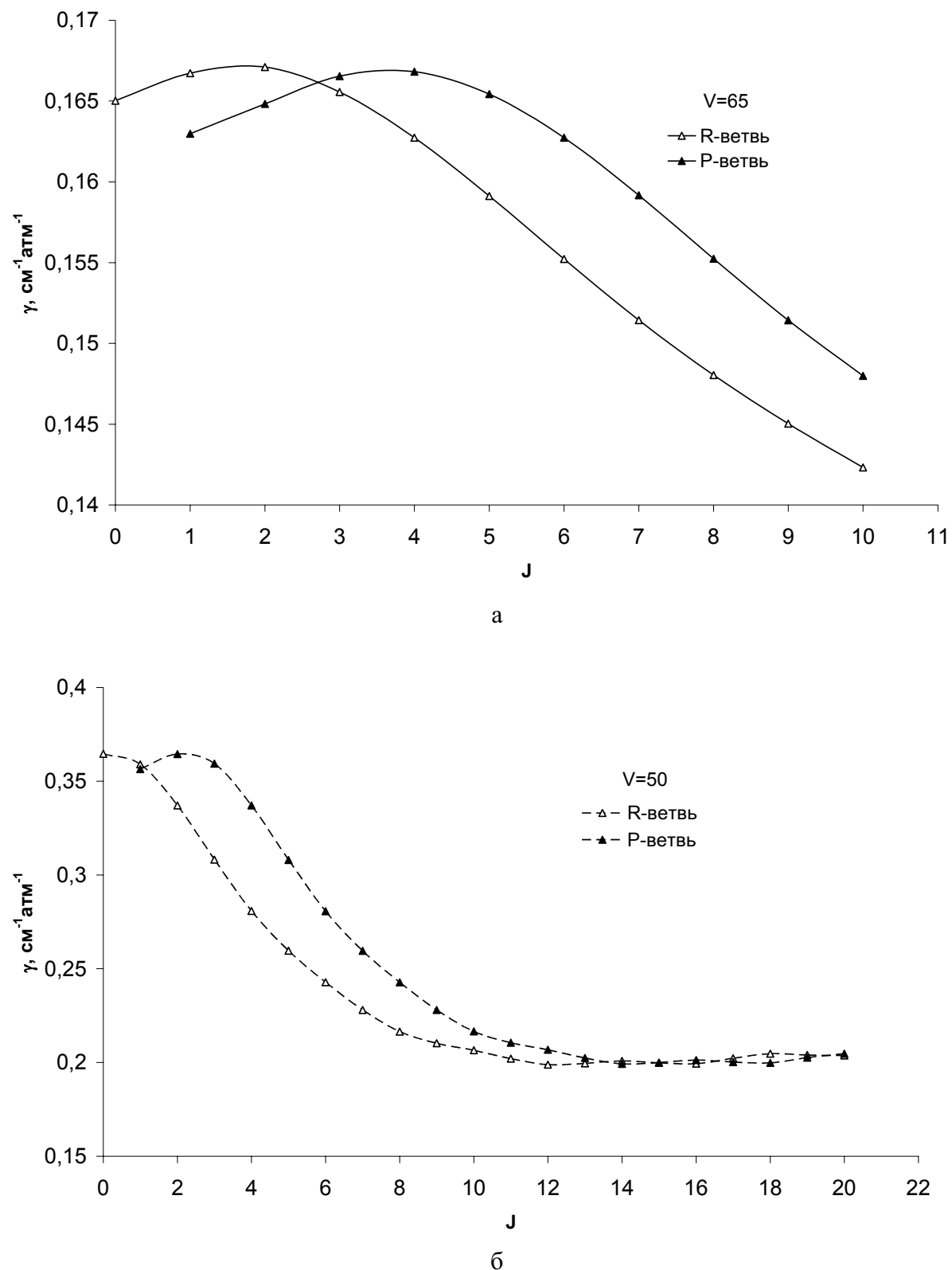
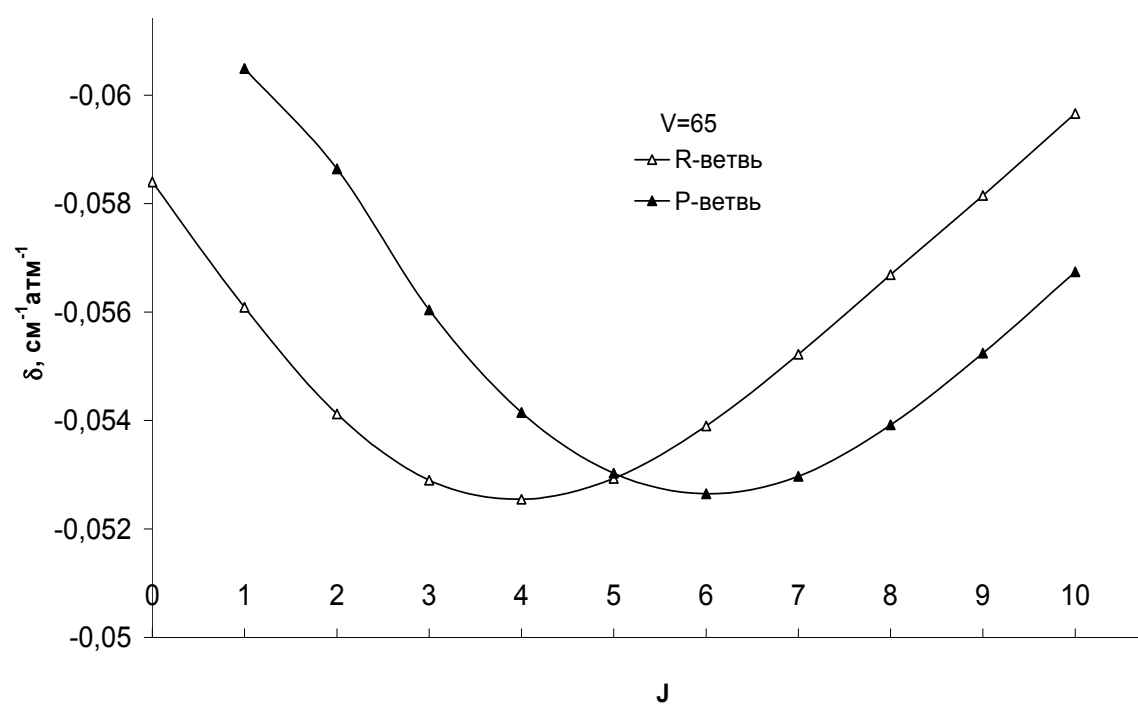
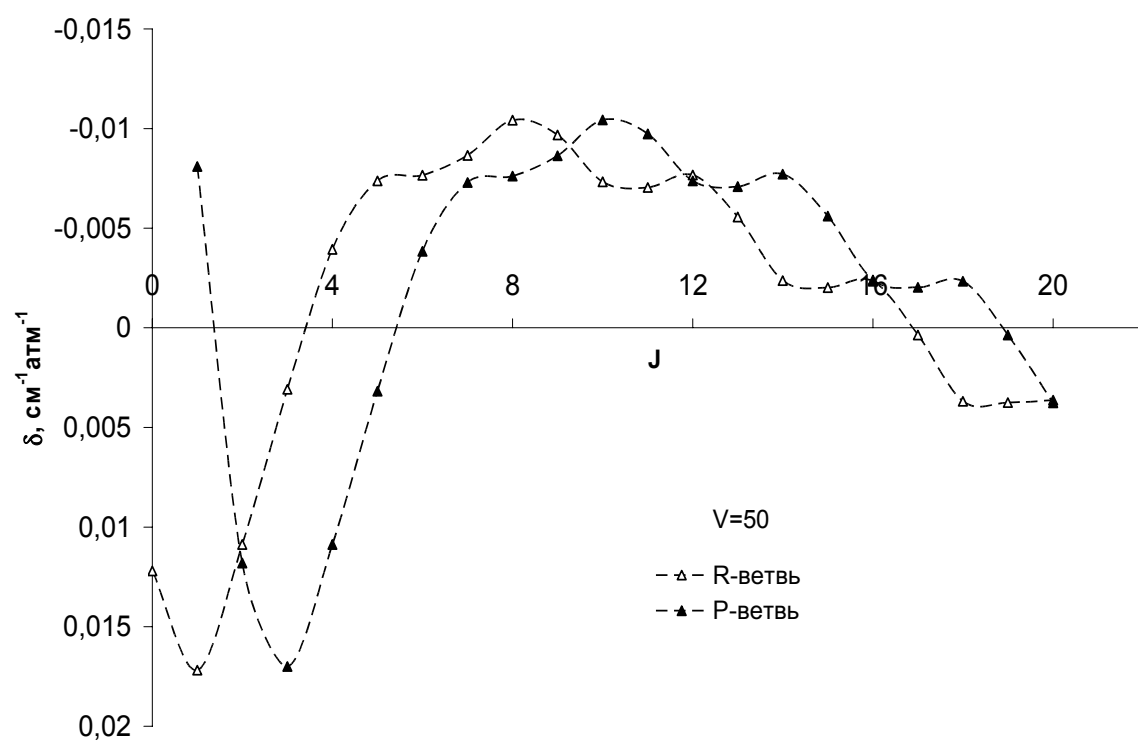


Рис. 4. Зависимость полуширин линий CO-CO от вращательного квантового числа нижнего состояния для: а) холодных полос; б) горячих



а



б

Рис. 5. Зависимость сдвига центров линий CO-CO от вращательного квантового числа нижнего состояния для: а) холодных полос; б) горячих

Представленная на рис. 5, а, вращательная зависимость сдвига центров линий СО-СО холодных полос является немонотонной, что объясняется конкуренцией частот вращательных переходов $\omega_{JJ'}$ в верхнем колебательном состоянии и $\omega_{JJ''}$ — в нижнем. Следует отметить, что сдвиг центров линий H_2O -воздух в зависимости от вращательного квантового числа монотонно возрастает [17]. Для линий горячих полос (рис. 5, б) имеет место изменение знака сдвига центров некоторых линий СО-СО, так называемые осциллирующие сдвиги, наблюдавшиеся экспериментально в [18] для линий H_2O - H_2O .

Необходимо отметить, что был исследован также адиабатический вклад (4) в полуширины линий СО-СО, определяющий зависимость полуширины от колебательного квантового числа (рис. 2). Обнаружено, что для линий полосы 0–65 он составляет в среднем 20 % и обуславливает сильную колебательную зависимость полуширины.

Заключение

Впервые исследованы колебательные и вращательные зависимости релаксационных параметров

линий, обусловленных переходами на высоковольтные колебательные состояния молекулы СО. Предлагаемая модель позволяет продвинуться в область высоколежащих КВ состояний вплоть до предела диссоциации молекулы СО. Следует заметить, что использование функций дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, рассчитанных *ab initio*, для вычисления необходимых матричных элементов существенно повышает точность и достоверность рассчитанных значений полуширин и сдвига центров линий. Исследованы также специфические эффекты колебательного возбуждения: влияние изменения вращательной постоянной и влияние адиабатического эффекта на полуширины линий. Ранее влияние сильного колебательного возбуждения на релаксационные параметры линий изучались только для молекулы H_2O [17, 19, 20]. Результаты данной работы могут быть использованы при построении кинетических моделей колебательно-возбужденного рабочего вещества СО-лазера, для изучения свойств холодной лазерной плазмы.

Автор благодарит профессора д.ф.-м.н. А.Д. Быкова за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. Direct potential fit analysis of the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO // J. Chem. Phys. — V. 121. — № 7. — P. 2992–3008.
- Ionin A., Kotkov A., Klimachev Yu., Seleznev L., Sinitsyn D. Small-signal gain and kinetic processes on highly excited vibrational levels in active medium of pulsed first-overtone CO laser // Proc. SPIE. — 2002. — V. 4760. — P. 1047–1054.
- Ionin A., Napartovich A. Physics of overtone CO laser operating on highly excited vibrational transitions // Abstracts IQEC/LAT. — 2002. — Moscow, 2002. — P. 122.
- Lee W., Adamovich I.V., Walter R.L. Optical pumping studies of vibrational energy transfer in high-pressure diatomic gases // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 114. — № 3. — P. 1178–1186.
- Гордиев Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980. — 542 с.
- Быков А.Д., Стройнова В.Н. Полуширина и сдвиг центров линий двухатомных молекул при сильном колебательном возбуждении // Оптика атмосферы и океана. — 2006. — Т. 19. — № 8. — С. 719–726.
- Chackerian C., Freedman R.S., Giver L.P., Brown L.R. Absolute rovibrational intensities and self-broadening and self-shift coefficients for the $X\Sigma^+ V=3 \leftarrow V=0$ band of CO // J. Mol. Spectrosc. — 2001. — V. 210. — P. 119–126.
- Булдаков М.А., Черепанов В.Н. Полуэмпирические функции дипольного момента молекул СО и NO // Оптика атмосферы и океана. — 2004. — Т. 17. — № 1. — С. 42–46.
- Maroulis G. Accurate higher electric multipole moments for carbon monoxide // J. Chem. Phys. Lett. — 2001. — V. 334. — P. 214–219.
- Maroulis G. Electric polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100. — P. 13466–13473.
- 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. — P. 5432–5450.
- Черкасов М.Р. Формализм квантовомеханического оператора Лиувилля в расчетах релаксационных параметров. — Томск: Изд-во ИОА СО АН СССР, 1975. — 47 с. Препринт № 26.
- Huiszoon C. Ab initio calculations of multipole moments, polarizabilities and isotropic long range interaction coefficients for dimethylether, methanol, methane, and water // Molecular Physics. — 1986. — V. 88. — P. 865–885.
- Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука, 1975. — 436 с.
- Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. — N.Y.: Van Nostrand Reinhold Company, 1979. — 408 p.
- Стройнова В.Н. Расчеты коэффициентов уширения линий поглощения H_2O в диапазоне 13550–13950 cm^{-1} // Оптика атмосферы и океана. — 2005. — Т. 18. — № 9. — С. 820–824.
- Быков А.Д., Стройнова В.Н. Сдвиг центров линий поглощения H_2O в диапазоне 13550–13950 cm^{-1} // Оптика атмосферы и океана. — 2006. — Т. 19. — № 1. — С. 31–38.
- Grossmann B.E., Browell E.V. Spectroscopy of water vapor in the 720-nm wavelength region: line strengths, self-induced pressure broadenings and shifts, and temperature dependence of linewidths and shifts // J. Mol. Spectrosc. — 1989. — V. 136. — P. 264–294.
- Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. Анализ влияния колебательного возбуждения на полуширины линий H_2O полос ν_2 // Оптика и спектроскопия. — 1988. — Т. 64. — С. 517–521.
- Lynch R., Gamache R.R., Neshiba S.P. N_2 and O_2 induced halfwidths and line shifts of water vapour transitions in the 301-000 and 221-000 bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 1998. — V. 59. — № 4. — P. 595–413.

Поступила 20.11.2006 г.