

О.М. Люлин, В.И. Перевалов

Интенсивности линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена в районе 1,5 мкм*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 1.04.2004 г.

В рамках метода эффективных операторов проведена одновременная обработка экспериментальных интенсивностей линий холодных и горячих полос молекулы ацетилена, лежащих в районе 1,5 мкм. Получен набор параметров оператора эффективного дипольного момента, воспроизводящий эти интенсивности с экспериментальной точностью.

Введение

В течение последних лет нами успешно развивался глобальный подход к описанию центров и интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов в молекуле ацетилена с помощью метода эффективных операторов. Эффективный гамильтониан, глобально описывающий колебательно-вращательные уровни энергии в основном электронном состоянии ацетилена и записанный с точностью до четвертого порядка малости в схеме упорядочивания Амата–Нильсена, предложен в работе [1]. В работе [2] были получены основные формулы для расчета интенсивностей линий четырехатомной линейной молекулы в рамках данного метода. В работах [3, 4] была осуществлена подгонка параметров эффективного гамильтониана к экспериментальным значениям центров спектральных линий молекулы ацетилена. Полученный эффективный гамильтониан содержит 145 параметров и хорошо восстанавливает положения почти 10000 спектральных линий ацетилена в области 0–10000 см⁻¹. Используя собственные волновые функции этого эффективного гамильтониана, нам удалось получить параметры оператора эффективного дипольного момента и описать с экспериментальной точностью интенсивности линий колебательно-вращательных переходов ацетилена в трех диапазонах длин волн [5]. В настоящей статье представлены результаты обработки интенсивностей линий ацетилена в районе 1,5 мкм.

Теоретические основы подхода

Интенсивность линии поглощения $S_{b \leftarrow a}(T)$ на колебательно-вращательном переходе $b \leftarrow a$, см⁻¹/(молек. · см⁻²), при температуре T , К, дается хорошо известным выражением:

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C g_a \nu_{b \leftarrow a} \frac{\exp(-hcE_a/kT)}{Q(T)} \times \\ \times [1 - \exp(-hc\nu_{b \leftarrow a}/kT)] W_{b \leftarrow a}. \quad (1)$$

Здесь c — скорость света; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; C — долевое содержание данного изотопа в исследуемом образце; g_a — статвес нижнего уровня; $Q(T)$ — статсумма; $\nu_{b \leftarrow a}$ — частота перехода (волновое число); $W_{b \leftarrow a}$ — вероятность перехода или сила линии, которая определяется как квадрат модуля матричного элемента оператора дипольного момента.

В рамках нашего подхода для расчета силы линии берутся собственные волновые функции эффективного гамильтониана, которые находятся из задачи на центры линий. Используемый эффективный гамильтониан [4] базируется на предположении о кластерной структуре колебательных уровней энергии, следующей из приближенных соотношений между гармоническими частотами:

$$\omega_1 \approx \omega_3 \approx 5\omega_4 \approx 5\omega_5, \quad (2)$$

$$\omega_2 \approx 3\omega_4 \approx 3\omega_5. \quad (3)$$

В один кластер, или полиаду, нумеруемую целым числом P , входят колебательные состояния, квантовые числа которых удовлетворяют соотношению

$$P = 5V_1 + 3V_2 + 5V_3 + V_4 + V_5. \quad (4)$$

В эффективный гамильтониан в явном виде включены лишь взаимодействия между колебательными состояниями, принадлежащими одной и той же полиаде. Остальные взаимодействия эффективным образом учитываются параметрами эффективного гамильтониана.

Стационарное состояние линейной молекулы, принадлежащее основному электронному состоянию, в рамках полиадного подхода может быть задано пятью символами: P , N , J , ϵ , M , где P — номер полиады; N — номер колебательного состояния в данной полиаде в порядке возрастания энергии; J — квантовое число момента импульса; $\epsilon = \pm 1$ — ванговская симметрия уровня; M — квантовое число проекции момента импульса на ось Z лабораторной системы координат. Собственная волновая

функция эффективного гамильтониана, описывающая это стационарное состояние, может быть представлена в следующем виде:

$$\Psi_{PNJM\epsilon}^{eff} = \sum_{\substack{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \\ \ell_4 \ell_5}} J_{C_{PN\epsilon}}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5} |V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5 JMK\epsilon\rangle, \quad (5)$$

где

$$|V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5 JMK\epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5\rangle |JMK = \ell_4 + \ell_5\rangle + \epsilon |V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 - \ell_4 - \ell_5\rangle |JM - K = -\ell_4 - \ell_5\rangle), \quad (6)$$

$$|V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 0 0 JM\epsilon = 1\rangle = |V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 0 0\rangle |JM0\rangle \quad (7)$$

– ванговские комбинации собственных функций $|V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5\rangle$ оператора энергии гармонических колебаний молекулы и собственных функций $|JMK\rangle$ жесткого симметричного волчка. Симметрию волновой функции обычно обозначают буквами « e » и « f », что соответствует значениям $\epsilon = 1$ и -1 . Напомним, что в отсутствие внешних электрических и магнитных полей колебательно-вращательные уровни энергии вырождены по магнитному квантовому числу M .

С использованием собственных волновых функций эффективного гамильтониана сила линии перехода $P'N'J'\epsilon' \leftarrow PNJ\epsilon$ между двумя колебательно-вращательными состояниями может быть представлена следующим выражением [2]:

$$W_{P'N'J'\epsilon' \leftarrow PNJ\epsilon} = (2J+1)g_{PNJ\epsilon} \left| \sum_{\substack{V_1+3V_2+5V_3+V_4+V_5=P \\ \ell_4 \ell_5}} J_{C_{PN\epsilon}}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5} \times \sum_{\substack{\Delta V_1+3\Delta V_2+5\Delta V_3+\Delta V_4+\Delta V_5=\Delta P \\ \Delta \ell_4 \Delta \ell_5}} J_{C_{PN\epsilon}}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5} \times \right. \\ \times J_{C_{P'N'\epsilon'}^{V_1+\Delta V_1 V_2+\Delta V_2 V_3+\Delta V_3 V_4+\Delta V_4 V_5+\Delta V_5 \ell_4+\Delta \ell_4 \ell_5+\Delta \ell_5}} \left. \left\{ M_{\Delta V}^{\Delta \ell_4 \Delta \ell_5} \Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K) \times \right. \right. \\ \times \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta \ell_4 \Delta \ell_5}(\mathbf{V}, \ell_4, \ell_5)} (1 + \delta_{\ell_4,0} \delta_{\ell_5,0} + \delta_{\ell_4+\Delta \ell_4,0} \delta_{\ell_5+\Delta \ell_5,0} - 2\delta_{\ell_4,0} \delta_{\ell_5,0} \delta_{\ell_4+\Delta \ell_4,0} \delta_{\ell_5+\Delta \ell_5,0}) \times \\ \times \left(1 + \sum_i \kappa_i^{\Delta V \Delta \ell_4 \Delta \ell_5} V_i + \sum_{i=4,5} a_i^{\Delta V \Delta \ell_4 \Delta \ell_5} (2\ell_i + \Delta \ell_i) + {}^{\Delta V} F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta \ell_4 \Delta \ell_5}(J, K) \right) + \\ + \epsilon' M_{\Delta V}^{2\ell_4+\Delta \ell_4 2\ell_5+\Delta \ell_5} \Phi_{\Delta J - [2(\ell_4+\ell_5)+\Delta \ell_4+\Delta \ell_5]}(J, K) \sqrt{f_{\Delta V}^{-(2\ell_4+\Delta \ell_4)-(2\ell_5+\Delta \ell_5)}(\mathbf{V}, \ell_4, \ell_5)} (1 - \delta_{\ell_4,0} \delta_{\ell_5,0}) (1 - \delta_{\ell_4+\Delta \ell_4,0} \delta_{\ell_5+\Delta \ell_5,0}) \times \\ \left. \left. \times \left(1 + \sum_i \kappa_i^{\Delta V 2\ell_4+\Delta \ell_4 2\ell_5+\Delta \ell_5} V_i + \sum_{i=4,5} a_i^{\Delta V 2\ell_4+\Delta \ell_4 2\ell_5+\Delta \ell_5} \Delta \ell_i + {}^{\Delta V} F_{\Delta J - [2(\ell_4+\ell_5)+\Delta \ell_4+\Delta \ell_5]}(J, K) \right) \right\} \right|^2. \quad (8)$$

Здесь $J_{C_{PN\epsilon}}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \ell_4 \ell_5}$ – коэффициенты смешивания, определяющие собственную волновую функцию эффективного гамильтониана, находятся при решении задачи на центры линий. Функции, входящие в выражение (8), для $\Delta K = 0; \pm 1$ совпадают с коэффициентами Клебша–Гордана:

$$\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K) = (1 \Delta K JK | J + \Delta J K + \Delta K). \quad (9)$$

Функции $F_{\Delta J \Delta K}(J, K)$, входящие в фактор типа Германа–Уоллиса, при $\Delta K = 0$ для P - и R -ветвей имеют следующий вид

$$F_{\Delta J \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K) = b_J^{\Delta V} m + d_J^{\Delta V} [J(J+1) + m - K^2]. \quad (10)$$

Здесь $m = -J; J+1$ для P - и R -ветвей соответственно. Мы ограничиваемся выражением (10) для фактора Германа–Уоллиса, поскольку только это выражение используется в настоящей работе. Другие случаи рассмотрены в [5]. Функции $f_{\Delta V}^{\Delta \ell_4 \Delta \ell_5}(\mathbf{V}, \ell_4, \ell_5)$, стоящие под знаком радикала в соотношении (8), даны в [2]. Комбинация произведений символов Кронекера появляется под знаком корня в выражении (8) вследствие использования базиса Ванга. Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента $M_{\Delta V}^{\Delta \ell_4 \Delta \ell_5} = M_{\Delta V}^{-\Delta \ell_4 - \Delta \ell_5}$, $\kappa_i^{\Delta V}$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5$), $a_i^{\Delta V}$ ($i = 4, 5$), $b_J^{\Delta V}$ и $d_J^{\Delta V}$, входящие в соотношения (8) и (10), описывают интенсивности линий одновременно холодных и горячих полос заданной серии переходов, определяемой значением ΔP . В используемом нами полужемпирическом подходе эти параметры подгоняются к экспериментальным значениям интенсивностей линий, а затем могут служить для предсказания интенсивностей линий с большими значениями квантового числа углового момента J , а также линий горячих полос, принадлежащих рассматриваемой серии.

Параметры оператора эффективного дипольного момента для серии полос $\Delta P = 10$

В рамках вышеописанного подхода с помощью метода наименьших квадратов мы провели подгонку параметров оператора эффективного дипольного момента к экспериментальным значениям интенсивностей линий четырех полос [6], лежащих в районе 6500 см^{-1} . Эти полосы принадлежат серии переходов $\Delta P = 10$. Значения коэффициентов смешивания $J_{PN\epsilon}^{V_1V_2V_3V_4V_5\ell_4\ell_5}$ были получены ранее в результате глобальной подгонки параметров эффективного гамильтониана к экспериментальным значениям центров линий, лежащих ниже 10000 см^{-1} [4]. Значения статистической суммы $Q(T)$ были взяты из работы [7]. Величина долевого содержания изотопа $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ $C = 0,977828$ [6].

Целью процедуры подгонки, использующей метод наименьших квадратов, является минимизация функционала стандартного отклонения, который определяется следующей формулой:

$$\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{S_i^{obs} - S_i^{calc}}{\delta_i} \right)^2 / (N_{obs} - n)}, \quad (11)$$

где S_i^{obs} и S_i^{calc} — наблюдаемые и рассчитанные интенсивности i -й линии; $\delta_i = \frac{S_i^{obs} \sigma_i}{100\%}$, σ_i — экспериментальная ошибка для i -й линии, %; N_{obs} — количество линий, включенных в обработку; n — количество подгоняемых параметров. При величине стандартного отклонения, близкой к единице, основная масса рассчитанных значений лежит в пределах экспериментальной ошибки. Для оценки качества подгонки иногда более предпочтительно использовать величину среднеквадратического отклонения (RMS), которая определяется следующим выражением:

$$RMS = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{S_i^{obs} - S_i^{calc}}{S_i^{obs}} \right)^2 / N_{obs}} \cdot 100\%. \quad (12)$$

Полезную информацию о качестве описания экспериментальных данных содержит также среднее отклонение для полосы (MR) рассчитанных

значений интенсивностей линий от их экспериментальных значений, которое определяется формулой

$$MR = \frac{1}{N_{bend}} \sum_{i=1}^N \frac{S_i^{obs} - S_i^{calc}}{S_i^{obs}} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где N_{bend} — число подгоняемых линий для данной полосы.

При подгонке интенсивностей линий их экспериментальные значения взвешивались величиной $\sigma = 2\%$, именно такая точность определения интенсивностей линий указана в работе [6]. В результате подгонки были достигнуты $\chi = 0,65$, а $RMS = 1,3\%$. Это означает то, что экспериментальные интенсивности были воспроизведены с экспериментальной точностью. Значения полученных параметров эффективного дипольного момента даны в табл. 1, а статистика подгонки по полосам представлена в табл. 2.

Таблица 1

Параметры оператора эффективного дипольного момента молекулы C_2H_2 для серии полос $\Delta P = 10$

Параметр*	Значение	Параметр	Значение
M_{10100}	0,010519(9)**	M_{11011}	0,0009086(8)
κ_4	-0,044(1)	b_J	-0,00028(4)
κ_5	-0,018(1)	d_J	-0,000056(2)
b_J	-0,00026(2)	—	—

* Значения параметров $M_{\Delta v}$ даны в дебаях, остальные параметры безразмерные.

** В скобках указана ошибка, соответствующая стандартному отклонению, в единицах последней цифры.

Интенсивности линий полосы $(v_1 + v_2 + v_4 + v_5)^0$ в основном обусловлены перекачкой интенсивности из полосы $v_1 + v_3$ благодаря резонансному ангармоническому взаимодействию между этими полосами. Поэтому авторам работы [6] для описания вращательной зависимости интенсивностей линий более слабой полосы $(v_1 + v_2 + v_4 + v_5)^0$ в рамках нерезонансной модели пришлось включить в подгонку четыре коэффициента фактора Германа—Уоллиса. В рамках нашей модели вращательная зависимость интенсивностей линий в основном учитывается вращательной зависимостью коэффициентов смешивания. Как следствие, экспериментальные интенсивности всех четырех полос удовлетворительно восстанавливаются по нашей модели даже с одним основным параметром M_{10100} . Значение параметра и статистика подгонки по полосам для этого случая представлены в табл. 3.

Таблица 2

Пополосная статистика подгонки

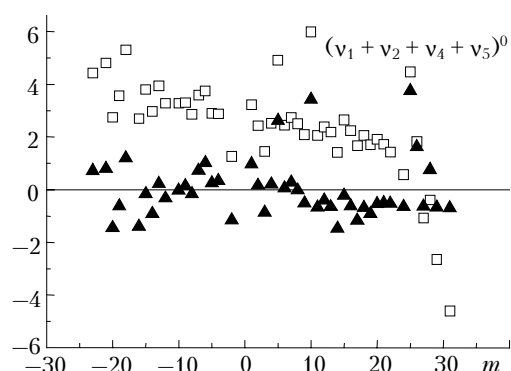
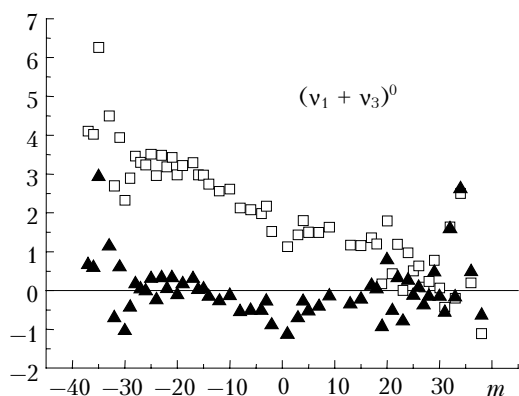
Состояние *		Диапазон, см^{-1}	J_{\max}	Число линий	MR , %	RMS , %
верхнее	нижнее					
1010000	0000000	6452,6–6626,5	37	57	0,01	0,74
110111–1	0000000	6564,1–6685,3	30	47	0,01	1,11
1011010	0001010	6448,3–6587,3	30	84	0,02	1,32
1010101	0000101	6459,2–6591,6	28	81	0,02	1,63

* Колебательные состояния обозначены квантовыми числами $V_1V_2V_3V_4V_5\ell_4\ell_5$.

Результаты подгонки экспериментальных интенсивностей линий молекулы C_2H_2 , зарегистрированных в районе 1,5 мкм, с использованием только одного подгоночного параметра

Состояние*		Диапазон, cm^{-1}	J_{max}	Число линий	MR, %	RMS, %
верхнее	нижнее					
1010000	0000000	6452,6–6626,5	37	57	2,00	2,45
110111–1	0000000	6564,1–6685,3	30	47	2,41	3,03
1011010	0001010	6448,3–6587,3	30	84	–4,49	4,83
1010101	0000101	6459,2–6591,6	28	81	2,27	2,77
$\chi = 1,77$		RMS = 3,5%		$M_{10100} = 0,01066(1)D$		

* Колебательные состояния обозначены квантовыми числами $V_1V_2V_3V_4V_5l_4l_5$.



Относительные отклонения экспериментальных значений интенсивностей линий полос $(v_1 + v_3)^0$ и $(v_1 + v_2 + v_4 + v_5)^0$ от их рассчитанных значений. Квадраты – относительные отклонения интенсивностей при подгонке с одним параметром; треугольники – при подгонке с полным набором параметров

На рисунке для двух холодных полос представлены невязки между экспериментальными значениями интенсивностей линий и рассчитанными значениями с одним параметром и с полным набором параметров. Явно прослеживается линейная зависимость невязок от m при подгонке с одним параметром, хотя сами невязки лишь слегка превышают экспериментальную неопределенность интенсивностей линий.

O.M. Lyulin, V.I. Perevalov. Line intensities of vibration-rotation transitions of acetylene molecule in the 1.5 μm region.

Within the framework of the method of effective operators the simultaneous fitting of the line intensities of the cold and hot bands of acetylene molecule lying in the 1.5 μm region is performed. As a result of this fitting, the set of effective dipole moment parameters reproducing these intensities with the experimental accuracy is obtained.

Заключение

Получен набор параметров оператора эффективного дипольного момента молекулы ацетилена, описывающий интенсивности линий этой молекулы в районе 1,5 мкм. Этот набор воспроизводит экспериментальные значения [6] интенсивностей линий четырех полос $v_1 + v_3$, $(v_1 + v_2 + v_4 + v_5)^0$, $v_1 + v_3 + v_4 - v_4$, и $v_1 + v_3 + v_5 - v_5$ с экспериментальной точностью. Полученный набор параметров может быть использован для расчета интенсивностей линий и других горячих полос, лежащих в районе 1,5 мкм, т.е. для генерации высокотемпературного спектра молекулы ацетилена в рассматриваемом районе длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частот».

1. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Teffo J.-L.* Reduced effective Hamiltonian for global fitting of C_2H_2 rovibrational lines // Proc. SPIE. 1997. V. 3090. P. 143–149.
2. *Перевалов В.И., Люлин О.М., Тейффо Ж.-Л.* Глобальное описание интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена. Подход и расчетные формулы // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 800–808.
3. *Lyulin O.M., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L.* Global fitting of the vibrational-rotational line positions of acetylene molecule // Proc. SPIE. 2000. V. 4063. P. 126–133.
4. *Lyulin O.M., Perevalov V.I., Teffo J.-L.* Global fitting of vibration-rotation line positions of acetylene molecule in the far and middle infrared regions // Proc. SPIE. 2003. V. 5311. С. 134–143.
5. *Perevalov V.I., Lyulin O.M., Jacquemart D., Claveau C., Teffo J.L., Dana V., Mandin J.Y., and Valentin A.* Global fitting of line intensities of acetylene molecule in the infrared using the effective operator approach // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 218. № 2. P. 180–189.
6. *El Hachtouki R. and Vander Auwera J.* Absolute line intensities in acetylene: The 1.5 μm region // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 216. № 2. P. 355–362.
7. *Gamache R.R., Hawkins R.L., and Rothman L.S.* Total internal partition sums in the temperature range 70–3000 K: atmospheric linear molecules // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 142. № 2. P. 205–219.