

А.Д. Быков, В.Н. Стройнова\*

## Полуширина и сдвиг центров линий двухатомных молекул при сильном колебательном возбуждении

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск  
\*Томский политехнический университет*

Поступила в редакцию 20.01.2006 г.

Исследовано влияние колебательно-зависимых факторов внутримолекулярной динамики на релаксационные параметры линий HF и CO в условиях сильного колебательного возбуждения. Разработана расчетная модель, позволяющая учесть изменение функций дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости под влиянием колебательного возбуждения на релаксационные параметры контура линий двухатомных молекул. Представлены результаты расчетов колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий HF–HF (вплоть до  $v = 22$ ) и CO–CO (до  $v = 50$ ) холодных и горячих полос.

### Введение

Исследование возбужденных молекулярных газовых сред требует знания параметров спектральных линий, в том числе коэффициентов уширения и сдвига центров линий. Например, генерация излучения в СО-лазере осуществляется на каскадных переходах при возбуждении до 30–40 колебательных квантов [1], генерация излучения HF-лазера также осуществляется на высоких колебательных переходах. По этой причине весьма желательна оценка влияния колебательного возбуждения поглощающей излучение молекулы на указанные релаксационные параметры.

Ранее были проведены измерения полуширин и сдвигов центров линий молекулы HF вплоть до  $v = 2$  [2–5], молекулы CO до  $v = 3$  [6–8]. В настоящее время экспериментальные или расчетные значения полуширин и сдвигов центров линий, образованные переходами на высоковозбужденные колебательные состояния молекул, отсутствуют.

Как известно, колебательное возбуждение может значительно изменить различные молекулярные параметры, например дипольный и квадрупольный моменты, поляризуемость. Эти величины определяют межмолекулярное взаимодействие, поэтому следует ожидать и изменения коэффициентов уширения и сдвига линий. Кроме того, колебательное возбуждение изменяет структуру вращательного энергетического спектра, что также может приводить к значительному изменению частот и вероятностей наведенных столкновениями переходов и, как следствие, к изменению полуширин и сдвигов линий. С другой стороны, могут также проявиться специфические эффекты теории ударного уширения спектральных линий, связанные с колебательной зависимостью адиабатического сдвига уровней при столкновениях. Как показано в [9], этот эффект увеличивает полуширины линий H<sub>2</sub>O в полосах, обусловленных возбу-

ждением валентных колебаний. В молекулах типа H<sub>2</sub>O следует ожидать уменьшения полуширин линий в полосах типа  $\nu_2$ , связанных с возбуждением «мягкого» изгибного колебания [10].

Таким образом, предварительный анализ показывает, что разные факторы колебательно-вращательного взаимодействия могут различным образом влиять на релаксационные параметры линий, уменьшая или увеличивая их. Необходимо подчеркнуть, что достаточных данных о влиянии указанных эффектов внутримолекулярного взаимодействия на полуширины и сдвиги центров линий в настоящее время не имеется. Неизвестно даже, в каком направлении должны меняться полуширины линий.

Целью данной работы является анализ поведения полуширины и сдвига центров линий, образованных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния двухатомных молекул с различным типом химической связи: HF (ионная связь) и CO (ковалентная связь). В статье приведены оценки влияния колебательной зависимости дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, вращательной постоянной на полуширину и сдвиг центров линий высоколежащих колебательно-вращательных полос HF и CO в условиях самоуширения.

### 1. Теоретический анализ

Традиционный способ определения колебательно-вращательных 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 энергии 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. Средние значения молекулярных характеристик также представляются в виде разложений по степеням колебательных квантовых чисел, при этом ограничиваются, как правило, первыми двумя членами разложения.

Для умеренно возбужденных колебательных состояний колебательные 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 вращательных и центробежных постоянных, вращательного энергетического спектра можно легко учесть в рамках теории возмущений.

Совершенно иную картину следует ожидать при сильном колебательном возбуждении. В данной работе для определения потенциальной функции использовалась модель осциллятора Морзе, параметры потенциала Морзе для HF и CO определены подгонкой к потенциальной функции, рассчитанной *ab initio*. На рис. 1 приведены функция потенциальной энергии молекулы HF, уровни энергии и волновые функции основного ( $v = 0$ ) и нескольких высоковозбужденных колебательных состояний ( $v = 5, 10, 15, 22$ ), функции дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости, рассчитанные *ab initio* в [11–13]. Молекула HF имеет предел диссоциации  $49\,000\text{ см}^{-1}$ , потенциал Морзе поддерживает 22 колебательных состояния.

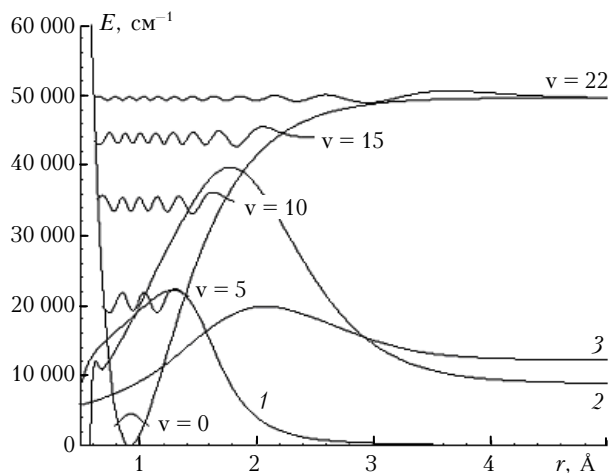


Рис. 1. Функция потенциальной энергии, волновые функции ( $v = 0, 5, 10, 15, 22$ ) молекулы HF: 1 – функция дипольного момента ( $\times 10^4\text{ Д}$ ); 2 – функция квадрупольного момента ( $\times 10^4\text{ Д} \cdot \text{Å}$ ); 3 – функция поляризуемости ( $\times 10^4\text{ Å}^3$ )

Можно видеть, что волновая функция основного состояния локализована в малой области вблизи равновесного положения, но волновые функции высоковозбужденных состояний ( $v = 10, 15, 22$ ) занимают обширную область, перекрывающую почти всю область изменения дипольного момента. Очевидно, при столь большой амплитуде колебаний атомов

следует учесть поведение функций дипольного момента и поляризуемости HF при  $r \rightarrow 0, r \rightarrow \infty$ . При  $r \rightarrow 0$  значение среднего дипольного момента стремится к значению дипольного момента объединенного атома, при  $r \rightarrow \infty$  (диссоциация молекулы) дипольный момент молекулы HF стремится к 0. Аналогичное поведение наблюдается для квадрупольного момента и для средней дипольной поляризуемости. Более подробное обсуждение молекулярных свойств HF при  $r \rightarrow 0, r \rightarrow \infty$  проведено в [14].

В таблице представлены значения:  $\Delta r$  – расстояние между поворотными точками,  $B$  – вращательная постоянная и средние значения дипольного момента  $\mu$ , квадрупольного момента  $q$  и поляризуемости  $\alpha$  для разных значений колебательного квантового числа  $v$ .

Внутримолекулярные характеристики HF и CO в возбужденных колебательных состояниях

$v$	$\Delta r, \text{Å}$	$B, \text{см}^{-1}$	$\mu, \text{Д}$	$q, \text{Д} \cdot \text{Å}$	$\alpha, \text{Å}^3$
HF					
0	0,2	20,62	1,83	2,38	0,780
5	0,7	17,93	1,969	2,219	0,999
10	1,1	14,11	1,776	2,862	1,276
15	1,7	10,16	1,092	3,254	1,598
22	2,4	2,96	0,228	1,736	1,490
CO					
0	0,12	1,92	-0,11	-2,0	1,940
5	0,28	1,85	-0,009	-1,846	2,021
10	0,45	1,77	0,120	-1,699	2,102
20	0,72	1,595	0,386	-1,339	2,289
30	0,92	1,41	0,658	-0,855	2,510
40	1,03	1,22	0,906	-0,176	2,756
50	1,12	1,018	1,042	0,842	2,968

Из таблицы видно, что вращательная постоянная уменьшается в 7 раз в состоянии  $v = 22$ , дипольный момент уменьшается в 8 раз по сравнению с их значениями в основном состоянии. Расстояние между поворотными точками увеличивается в 12 раз, полностью перекрывая области изменения функций дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости.

Иная ситуация наблюдается в молекуле CO (рис. 2, таблица). Молекула CO имеет предел диссоциации  $89\,500\text{ см}^{-1}$ , потенциальная функция поддерживает 83 колебательных состояния. Несмотря на значительное возрастание (в 14 раз) расстояния между поворотными точками волновой функции вблизи предела диссоциации, перекрывается лишь малая часть функций дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости [15–17]. В расчетах релаксационных параметров линий CO требуется учесть малую часть этих функций без асимптотического поведения при  $r \rightarrow \infty, r \rightarrow 0$ .

Таким образом, уширение линий двухатомных молекул в высоковозбужденных состояниях определяется изменением матричных элементов мультипольных моментов и поляризуемости, а также зависимостью вращательных и центробежных постоянных от колебательного квантового числа  $v$  вблизи диссоциационного предела. Данные таблицы говорят

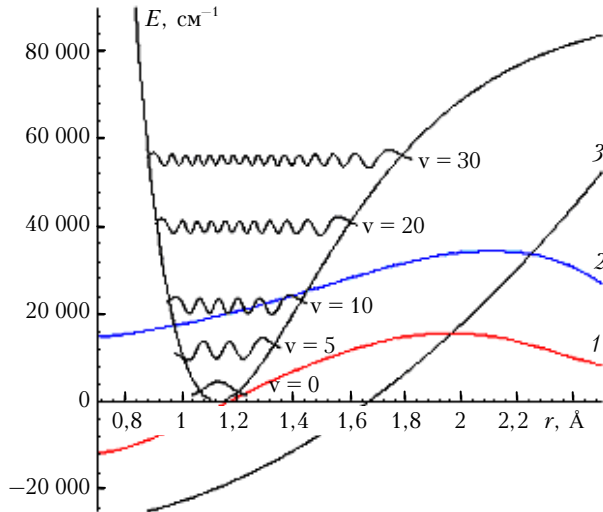


Рис. 2. Потенциальная функция ( $\text{см}^{-1}$ ), волновые функции состояний  $v = 0, 5, 10, 20, 30$  молекулы CO: 1 – функция дипольного момента ( $\times 10^4 \text{ Д}$ ); 2 – функция поляризуемости ( $\times 10^4 \text{ \AA}^3$ ); 3 – функция квадрупольного момента ( $\times 10^4 \text{ Д} \cdot \text{\AA}$ )

о том, что следует ожидать значительных изменений полуширины и сдвига центров линий, образованных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния.

## 2. Результаты и обсуждение

В рамках одного из вариантов полуклассической теории ударного уширения [18], в приближении прямолинейных траекторий и средней скорости столкновений полуширина линии  $\gamma(i, f)$  выражается формулой

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

Здесь  $n$  – концентрация возмущающих частиц;  $v$  – средняя относительная скорость молекул;  $c$  – скорость света;  $\rho(j)$  – заселенность вращательного уровня  $j$ ;  $\text{Re} S_2(b)$  и  $\text{Im} S_2(b)$  – действительная и мнимая части функции эффективности второго порядка,  $S(b) = iS_1(b) + S_2^{\text{outer}}(b) + iS_2^{\text{outer}}(b) + \dots$ .

Реальная часть функции эффективности второго порядка

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

где  $\phi_{11} = \text{Re} \phi_{11} + i \text{Im} \phi_{11}$  – комплексная резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия. Обобщенная сила линии  $D$  определяется как произведение квадрата матричного элемента дипольного момента  $\mu$  поглощающей молекулы в колебательном состоянии  $i$  или  $f$  и коэффициента Клебша–Гордана [19]. Сила линии холодного перехода зависит от диагонального матричного элемента дипольного момента:

$$D(ii' | 1) = \langle V_i | \mu | V_i \rangle^2 (i100 | i'0)^2. \quad (3)$$

Здесь  $|V_i\rangle$  – колебательные волновые функции начального состояния перехода;  $(i100|i'0)$  – коэффициенты Клебша–Гордана [19],  $i = 0, \dots, 22$ . Сила линии горячего перехода зависит от недиагонального матричного элемента дипольного момента:

$$D(ii' | 1) = \langle V_i | \mu | V_{i+1} \rangle^2 (i100 | i'0)^2. \quad (4)$$

Резонансный параметр  $k$  в (2) определяется балансом энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$k_{ii'j'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}) = \frac{2\pi c b}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}). \quad (5)$$

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

Используем приближение средней частоты перехода [14], в рамках которого резонансная функция зависит от средних значений частот переходов в (5). Пусть  $\bar{\omega}_{ii'}$ ,  $\bar{\omega}_{ff'}$ ,  $\bar{\omega}_{jj'}$  – средние значения частот виртуальных переходов. Используем средние значения частот для вычисления значения функции  $\text{Re} S_2^{\text{outer}}(i, f, b, v)$  в (2). Значения резонансной функции, вычисленные со средними частотами, обозначены для нижнего колебательного состояния  $C_i$  и для верхнего –  $C_f$  [14]:

$$\text{Re} \phi_{11} \left[ \frac{2\pi c b}{v} (\bar{\omega}_{ii'} + \bar{\omega}_{jj'}) \right] = C_i(b, B_i), \quad (6)$$

$$\text{Re} \phi_{11} \left[ \frac{2\pi c b}{v} (\bar{\omega}_{ff'} + \bar{\omega}_{jj'}) \right] = C_f(b, B_f).$$

При использовании (6) для вычисления функции эффективности (2) суммирование по  $i', f', j'$  сворачивается в квадрат среднего дипольного момента поглощающей либо возмущающей молекулы. В результате получаем простое приближение для  $\text{Re} S_2^{\text{outer}}$ :

$$\text{Re} \tilde{S}_2^{\text{outer}}(i, f, b, v) = \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \mu_0^2 \{ \mu_i^2 C_i(b, B_i) + \mu_f^2 C_f(b, B_f) \}; \quad (7)$$

где

$$\mu_2^2 = \langle 0 | \mu_2 | 0 \rangle^2, \quad \mu_i^2 = \langle i | \mu_1 | i \rangle^2, \quad \mu_f^2 = \langle f | \mu_1 | f \rangle^2.$$

Приближение средней частоты перехода в формуле (7) позволяет учесть влияние изменения дипольного

момента и вращательной постоянной, вызванные увеличением амплитуды колебаний атомов в поглощающей молекуле при колебательном возбуждении. Средние частоты виртуальных переходов в (6) вычислялись по формуле

$$\bar{\omega}_{j'j} = 2B_f + 2B_j j_{\max}. \quad (8)$$

Здесь  $B_f$  – вращательная постоянная поглощающей молекулы в верхнем колебательном состоянии перехода;  $j_{\max}$  – вращательное квантовое число наиболее заселенного уровня возмущающей молекулы (для молекулы HF  $j_{\max} = 4$ , как показали расчеты матрицы плотности  $\rho(j)$ ). Такой выбор средних частот переходов соответствует линии  $R_0$ .

Мнимая часть функции эффективности определяется поляризационной частью межмолекулярного потенциала (индукционным и дисперсионным взаимодействием) и мнимой частью электростатических взаимодействий. Изотропная часть поляризационных взаимодействий в приближении Унзольда [20] зависит от разностей средних значений поляризуемости и дипольного момента в верхнем и нижнем состояниях перехода:

$$S_1(i, f, b, v) = \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \left\{ \langle V_i | \mu_1^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_1^2 | V_f \rangle \right\} + \left[ \mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2 \right] \left\{ \langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle \right\}. \quad (9)$$

Здесь  $\mu_1, \mu_2$  – функции дипольного момента поглощающей и возмущающей молекулы;  $\alpha_1, \alpha_2$  – функция поляризуемости поглощающей и возмущающей молекулы;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – потенциалы ионизации. В случае самоуширения  $\mu_1 = \mu_2, \alpha_1 = \alpha_2, \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ . В рамках полуклассической ударной теории уширения [18] в приближении прямолинейных траекторий и средней скорости столкновений сдвиг центра линии  $\delta(i, f)$  выражается формулой

$$\delta(i, f) = \frac{nv}{c} \sum_j \rho(j) \times \int_0^\infty \left[ \sin(S_1(b) + \text{Im} S_2(b)) \exp(-\text{Re} S_2(b)) \right] b db. \quad (10)$$

Мнимая часть функции эффективности второго порядка  $\text{Im} S_2$  при учете диполь-дипольного взаимодействия:

$$\text{Im} S_2^{\text{outer}}(i, f, b, v) = \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \sum_{j'} D(jj' | 1) \times \left\{ \sum_i D(ii' | 1) \text{Im} \phi_{11}(k_{ijj'}) - D(ff' | 1) \text{Im} \phi_{11}(k_{fj'j'}) \right\}. \quad (11)$$

Обобщенная сила линии  $D$  определена в (3), (4). Для вычисления  $\text{Im} S_2$  воспользуемся приближением средней частоты перехода (6), (8):

$$\text{Im} \tilde{S}_2^{\text{outer}}(i, f, b, v) =$$

$$= \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \mu_0^2 \left\{ \mu_i^2 C_i(b, B_i) - \mu_f^2 C_f(b, B_f) \right\}. \quad (12)$$

Здесь функции  $C_i(b, B_i), C_f(b, B_f)$  вычислялись по формулам (6) при  $\text{Re} \phi_{11} = \text{Im} \phi_{11}$ , средние частоты переходов – по формуле (8). Дальнейшие расчеты полуширины и сдвига центров линий HF и CO проводились с функцией эффективности  $\text{Im} \tilde{S}_2^{\text{outer}}(i, f, b, v)$  (12),  $\text{Re} \tilde{S}_2^{\text{outer}}(i, f, b, v)$  (7),  $S_1(i, f, b, v)$  (9).

### 2.1. Колебательная зависимость полуширины и сдвига центров линий HF горячих и холодных полос

Для расчетов полуширин линий HF–HF использовались рассчитанные *ab initio* функции дипольного момента из [11], квадрупольного момента из [12], поляризуемости из [13]. Некоторые молекулярные постоянные взяты из [21]. Необходимые матричные элементы дипольного момента, поляризуемости, вращательной постоянной определялись с помощью численного интегрирования. Необходимо отметить, что рассчитанные величины меняются весьма значительно под влиянием колебательного возбуждения молекулы HF. Например, рассчитанный нами средний дипольный момент основного состояния равен 1,83 Д (рассчитанное значение хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной), а его значение в колебательном состоянии  $v = 22$  равно 0,228 Д, т.е. в 16,6 раза меньше. Поляризуемость молекулы HF быстро возрастает, достигая значения  $1,7 \text{ \AA}^3$  для состояния  $v = 19$ , что почти в 2 раза превышает ее значение  $0,78 \text{ \AA}^3$  в основном состоянии. Колебательное возбуждение молекулы HF приводит к сильному возрастанию момента инерции из-за увеличения амплитуды колебаний атомов, вследствие чего наблюдается значительное уменьшение вращательной постоянной: в 7 раз в состоянии  $v = 22$  по сравнению с ее величиной в состоянии  $v = 0$ . Рассчитанное в данной работе значение вращательной постоянной  $v = 0$   $B_0 = 20,62 \text{ см}^{-1}$  для основного состояния хорошо согласуется с известным значением  $B_0 = 20,96 \text{ см}^{-1}$  [21]. Таким образом, колебательное возбуждение молекулы HF приводит к сильному изменению средних молекулярных характеристик, а также к значительному изменению вращательного энергетического спектра. Очевидно, что эти факторы влияют на полуширину различным образом. Например, уменьшение среднего дипольного момента приводит к сильному уменьшению полуширин линий, уменьшение вращательной постоянной – к некоторому увеличению полуширины и сдвига, увеличение поляризуемости – к значительному возрастанию сдвига.

Для определения полного эффекта колебательного возбуждения были проведены расчеты полуширины и сдвига центров линий. В [14] дана оценка влияния внутримолекулярных взаимодействий, сопровождающих сильное колебательное возбуждение поглощающей молекулы, на полуширину и сдвиг центров линий HF–HF с использованием средних значений поляризуемости некоторых колебательных

состояний  $v = 1, \dots, 5$  молекулы HF. В данной работе для расчетов полуширины и сдвига центров линий используется функция поляризуемости [13], рассчитанная *ab initio*. Также проведена оценка вкладов в уширение и сдвиг центров линий HF–HF от диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного взаимодействий и близкодействующей части потенциала. Этот вклад не превышает 1% для переходов в колебательное состояние  $v = 2$ .

Колебательная зависимость полуширин линий холодных (крестики) и горячих (кружки) полос представлена на рис. 3.

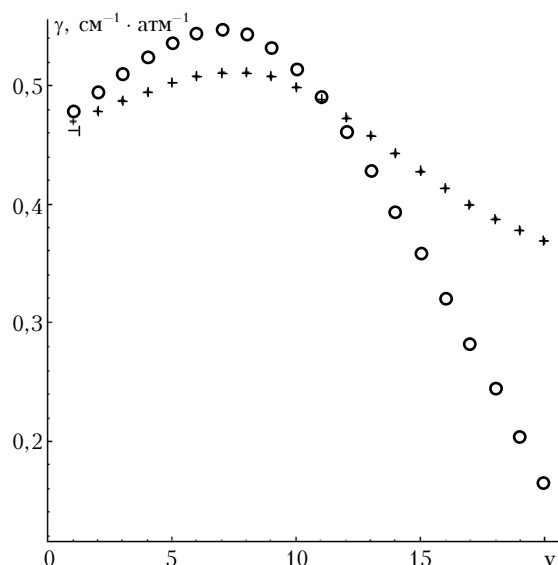


Рис. 3. Полуширины линий HF–HF колебательных полос в зависимости от колебательного квантового числа  $v$

Расчеты показывают, что эта зависимость достаточно сложна: для  $v = 0, \dots, 6$  происходит некоторое увеличение полуширины (до 8%), при дальнейшем возрастании энергии перехода происходит сужение линий на 25% по сравнению с линиями вращательной полосы.

На рис. 3 представлены также результаты расчетов полуширин линий HF–HF для горячих переходов  $v \rightarrow v + 1$ . Расчеты функции дипольного момента показали, что недиагональные матричные элементы оператора дипольного момента  $\langle V_i | \mu_1 | V_{i+1} \rangle$  (4) поглощающей молекулы сравнимы по величине с диагональными  $\langle V_i | \mu_1 | V_i \rangle$  (3) для колебательного квантового числа  $v > 5$ , поэтому необходимо исследовать колебательную зависимость полуширин линий горячих полос. Можно отметить, что эффект сужения линий горячих полос выражен более значительно, уменьшение полуширин высоколежащих полос превышает 50%. В целом изменение полуширин линий HF–HF определяется в основном поведением функции дипольного момента.

Результаты расчетов сдвига центров линий представлены на рис. 4: для холодных (крестики) и горячих (кружки) полос.

Оценки отношения сдвига центра в полосах 0– $v$  к сдвигу в полосе 0–2 показывают, что сдвиг центра

возрастает в 3,5 раза в полосе 0–5 и в 24 раза в полосе 0–20. Результаты расчетов сдвига центров линий горячих полос  $v_n \rightarrow v_n + 1$ ,  $v_n = 1, \dots, 21$  также представлены на рис. 4. Сдвиги центров линий горячих полос изменяются меньше, что связано с меньшей разностью поляризуемостей  $\alpha_f = \alpha_i$  в  $S_1$  (9).

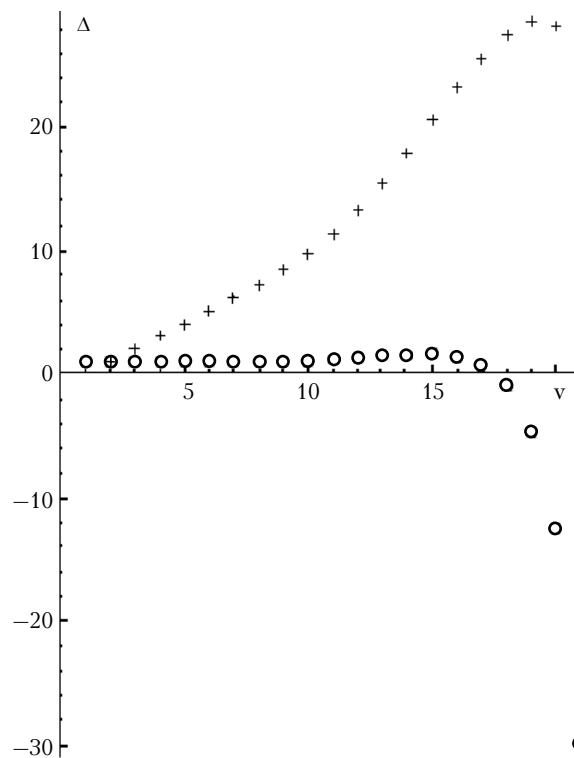


Рис. 4. Относительное изменение сдвига  $\Delta = \delta_{0-v} / \delta_{0-2}$  центров линий HF–HF колебательных полос в зависимости от колебательного квантового числа  $v$

Расчеты показывают, что колебательная зависимость сдвига в целом сильно коррелирует с поведением функции поляризуемости. Как следствие, отрицательный вклад в сдвиг линии возрастает в десятки раз из-за увеличения вклада в сдвиг центра от изотропной части поляризационных взаимодействий (8). Полученные результаты качественно хорошо согласуются с результатами расчетов [22] для сдвига центров линий H<sub>2</sub>O высоколежащих колебательных полос.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты по изменению сдвига центров линий поглощения HF в случае самоуширения обусловлены изменением функции поляризуемости, заметно проявляющимся при сильном колебательном возбуждении поглощающей молекулы.

## 2.2. Колебательная зависимость полуширины и сдвига центров линий CO горячих и холодных полос

При расчетах полуширин и сдвига центров линий учитывались: диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия в  $S_2^{outer}(i, f, b, v)$  (7), (12); изотропная часть индукционного и дисперсионного взаимодействий в  $S_1(i, f, b, v)$  (9).

Рассчитанные *ab initio* функции дипольного [15], квадрупольного [16] моментов, поляризуемости [17] применялись для анализа колебательной зависимости релаксационных параметров линий. Вращательная постоянная для  $v = 0$  и некоторые константы молекулы CO взяты из [21]. Необходимые для расчетов релаксационных параметров матричные элементы дипольного момента, квадрупольного момента, поляризуемости и вращательной постоянной определялись с помощью численного интегрирования.

Необходимо отметить, что рассчитанные величины меняются весьма значительно под влиянием колебательного возбуждения молекулы CO. Например, рассчитанный нами средний дипольный момент основного состояния равен  $-0,12$  Д (рассчитанное значение хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной), а его значение в колебательном состоянии  $v = 50$  равно  $1,04$  Д, т.е. в 8,7 раза больше и противоположно по знаку. Средний квадрупольный момент молекулы CO уменьшается от значения  $-2,0$  при  $v = 0$  до  $0,842$  при  $v = 50$ , т.е. в 2,4 раза по абсолютной величине (см. рис. 2).

Поскольку молекула CO имеет небольшой дипольный момент, в расчетах полуширины и сдвига центров линий должен учитываться ее квадрупольный момент. Показано, что изменение внутримолекулярных характеристик с ростом колебательного возбуждения молекулы может быть весьма существенным (поляризуемость возрастает в 1,5 раза, вращательная постоянная уменьшается в 2 раза); возможна частичная компенсация эффектов внутримолекулярной динамики. Например, уменьшение вращательной постоянной приводит к увеличению полуширин линий CO–CO (на 22% в состоянии  $v = 23$  по сравнению с  $v = 1$ ), увеличение среднего дипольного момента – к уменьшению полуширин линий.

С целью исследования полного эффекта влияния колебательного возбуждения на релаксационные параметры линий CO–CO были проведены расчеты в рамках метода [18] и приближения средней частоты перехода [14] [формулы (1)–(12)]. В целом колебательная зависимость полуширин линий CO–CO сложная (рис. 5): до  $v = 10$  полуширина уменьшается, затем до  $v = 50$  возрастает на 40% по сравнению со значением в состоянии  $v = 10$ . Колебательная зависимость полуширины обусловлена влиянием поведения функции дипольного, квадрупольного моментов и в меньшей степени – поляризуемости и вращательной постоянной.

Были проведены расчеты недиагональных элементов дипольного момента и показано, что для  $v > 20$  их значения становятся сравнимы с диагональными. Соответственно рассчитывались полуширины линий CO–CO холодных и горячих полос. На рис. 5 представлены результаты расчетов полуширин линий холодных (крестики) и горячих (кружки) полос, образованных переходами  $0 \rightarrow v_n$ ,  $v_n = 1, \dots, 50$  и  $v_n \rightarrow v_n + 1$ ,  $v_n = 1, \dots, 49$  соответственно.

Отметим, что колебательная зависимость полуширин линий горячих полос более слабая. По-видимому, это связано с небольшим изменением матричных элементов дипольного момента при сильном колебательном возбуждении молекулы CO.

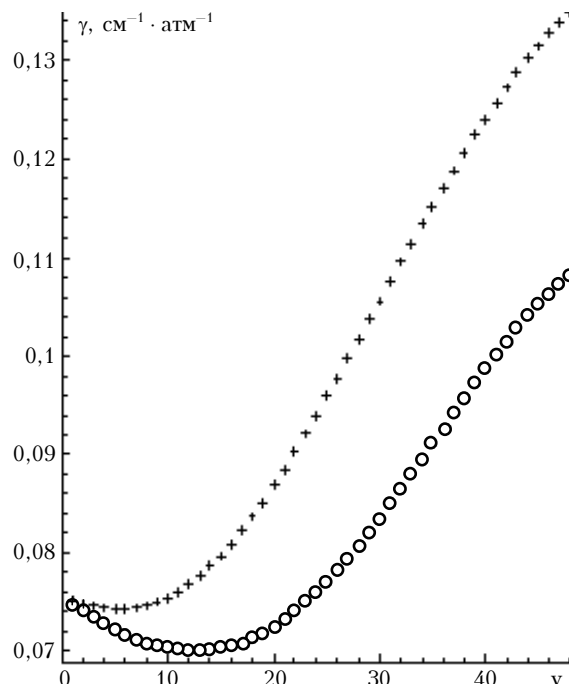


Рис. 5. Полуширины линий CO–CO колебательных полос в зависимости от колебательного квантового числа  $v$

На рис. 6 представлены результаты расчетов сдвига центров линий холодных (крестики) и горячих (кружки) полос CO в условиях самоуширения.

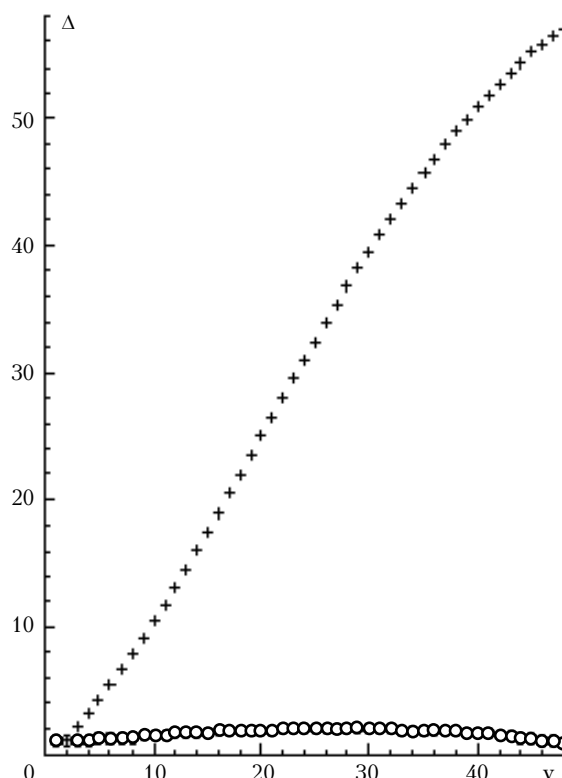


Рис. 6. Относительное изменение  $\Delta = \delta_{0-v}/\delta_{0-2}$  сдвига центров линий CO–CO колебательных полос в зависимости от колебательного квантового числа  $v$

В данном случае колебательная зависимость сдвига центров линий CO–CO определяется в ос-

новном поведении функции поляризуемости, хотя колебательная зависимость вращательной постоянной, дипольного и квадрупольного моментов также приводит к небольшому увеличению сдвига. Сдвиг центров линий холодных полос сильно возрастает (в 50 раз в полосе 0–50 по сравнению со сдвигом в полосе 0–2); сдвиг центров линий горячих полос изменяется не более чем в 2 раза под влиянием колебательного возбуждения.

Заметим, что рассчитанные в равных условиях полуширины линий HF–HF (см. рис. 3) и CO–CO (см. рис. 5) ведут себя по-разному: обнаружены сужение линий HF–HF и увеличение полуширин CO–CO при возрастании колебательного квантового числа  $v$ . Причиной различий является разный тип связи в поглощающей молекуле, определяющий поведение функций дипольного и квадрупольного моментов. Колебательная зависимость сдвига центров линий, обусловленная поведением функции поляризуемости, является монотонно возрастающей как для HF, так и для CO.

### Заключение

В данной работе впервые представлены расчеты полуширины и сдвига центров линий HF–HF,

CO–CO при сильном колебательном возбуждении поглощающих молекул. Расчеты проведены в приближении, учитывающем все основные факторы колебательного возбуждения: изменение среднего дипольного момента и силы диполь-дипольного взаимодействия, квадрупольного момента, поляризуемости поглощающей молекулы и адиабатический эффект, перестройку вращательного энергетического спектра. Необходимо подчеркнуть, что в качестве исходных данных использовались результаты *ab initio* расчетов. Поскольку молекула HF имеет большой постоянный дипольный момент и поляризуемость, то основными являются диполь-дипольное, индукционное и дисперсионное взаимодействия. Для молекулы CO учитывались диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное взаимодействия и изотропная часть поляризационных взаимодействий. Рассматривался случай самоуширения линии  $R_0$  (средние частоты были выбраны именно для этой линии, когда наблюдается резонансный обмен энергией между сталкивающимися молекулами).

Расчеты показали, что колебательная зависимость полуширин линий определяется в основном поведением функций дипольного, квадрупольного моментов. Колебательная зависимость сдвига центров линий обусловлена изменением функции поляризуемости. Достоверность сделанных в данной работе оценок подтверждается сравнением с экспериментальными значениями полуширин и сдвига центров линий HF [2–5] и CO [6–8] для низколежащих колебательно-вращательных полос. Необходимо отметить, что предлагаемая модель колебательной зависимости релаксационных параметров спектральных линий, использующая рассчитанные *ab initio* функ-

ции мультипольных моментов и поляризуемости, позволяет:

1) анализировать колебательную зависимость полуширины и сдвига центров линий высоколежащих колебательно-вращательных полос для двухатомных молекул;

2) проводить достоверные оценки полуширины и сдвига центра линии  $R_0$  молекул HF и CO для высоких колебательных состояний вблизи диссоциационного предела.

1. Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. Direct potential fit analysis of the  $X^1\Sigma^+$  ground state of CO // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. N 7. P. 2992–3008.
2. Boulet C., Robert D., Galatry L. Shifts of vibration-rotation absorption lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules. A theoretical analysis // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302–5314.
3. Pine A.S., Looney J.P.  $N_2$  and air broadening in the fundamental bands of HF and HCl // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 122. P. 41–55.
4. Grigoriev I.M., Le Doucen R., Boissoles J., Calil B., Boulet C., Hartmann J.M., Bruet X., Dubernet M.L. Spectral lineshape parameters revisited for HF in a bath of argon. I. Widths and shifts in the (0–0), (0–1), and (0–2) bands // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 249–256.
5. Boulet C., Hartmann J.M. Lineshape parameters for HF in a bath of argon as a test of classical path models // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9000–9010.
6. 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.
7. Zou Q., Varanasi P. New laboratory data on the spectral line parameters in the 1–0 and 2–0 bands of CO relevant to the atmospheric remote sensing // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 75. P. 63–92.
8. Devi V.M., Benner D.S., Smith M.A.H., Rinsland C.P. Self-broadening and self-shift coefficients in the fundamental band of CO // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60. P. 815–824.
9. 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. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. N 4. P. 595–413.
10. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. Анализ влияния колебательного возбуждения на полуширины линий  $H_2O$  полос  $nv_2$  // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 517–521.
11. Ogilvie F., Rodwell W.R., Tipping R.H. Dipole moment function of the hydrogen halides // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5231–5229.
12. Spirko V., Piecuch P., Condo A.E., Paldus J. Molecular quadrupole moment function of HF and  $N_2$ . II. Rovibrational effects // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4716–4727.
13. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Nagornova N.S. Polarizability functions of HF and HCl molecules // Proc. SPIE. 2005. V. 6160. P. 51–56.
14. Быков А.Д., Стройнова В.Н. Анализ полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 12. С. 1040–1045.
15. Булдаков М.А., Черепанов В.Н. Полуэмпирические функции дипольного момента молекул CO и NO // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 1. С. 42–46.

16. *Maroulis G.* Accurate higher electric multipole moments for carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 334. P. 214–219.
17. *Maroulis G.* Electric polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 13466–13473.
18. *Черкасов М.Р.* Формализм квантовомеханического оператора Луивилля в расчетах релаксационных параметров. Препр. / ИОА СО АН СССР (Томск). 1975. № 26. 47 с.
19. *Вариалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975, 436 с.
20. *Huiszoon C.* *Ab initio* calculations of multipole moments, polarizabilities and isotropic long range interaction coefficients for dimethylether, methanol, methane, and water // *Mol. Phys.* 1986. V. 88. P. 865–885.
21. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. Van Nostrand Reinhold Company: New York, 1979. 408 p.
22. *Быков А.Д., Стройнова В.Н.* Сдвиг центров линий поглощения  $H_2O$  в диапазоне  $13550\text{--}13950\text{ см}^{-1}$  // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19. № 1. С. 31–38.

*A.D. Bykov, V.N. Stroynova.* **Halfwidths and line center shifts in diatomic molecules under strong vibrational excitation.**

The influence of the vibrationally dependent intramolecular dynamics on HF and CO relaxation parameters under conditions of great vibrational excitation was investigated. Computational model is developed, which takes into account the variation of dipole, quadrupole moments, and polarizability functions under the influence of great vibrational excitation on relaxation parameters of diatomic molecules. The calculational results of the vibrational dependence of halfwidths and line centre shifts of HF–HF (up to  $v = 22$ ) and CO–CO (up to  $v = 50$ ) are presented for the case of cold and hot bands.