

Интенсивности обертоновых колебательных переходов в молекулах

Э.С. Медведев, В.В. Мешков (МГУ), А.В. Столяров (МГУ), Ю.Е. Гордон (Гарвард)

(Теоретический отдел, лаборатория теории элементарных процессов совместно с кафедрой лазерной химии химфака МГУ и Гарвардским университетом)

Для многих приложений, включая атмосферную фотохимию и климатологию Земли, астрофизику, химию горения и взрыва, необходимы точные значения спектроскопических параметров, таких как положения линий, их интенсивности и др. Необходимая экспериментальная информация чрезвычайно ограничена, особенно для слабых линий, которые могут вносить заметный вклад в наблюдаемые явления. В частности, в современных исследованиях фотохимии атмосферы Земли и других космических объектов важную роль играет так называемая обертоновая фотохимия. Она изучает реакции, инициированные слабым обертоновым колебательным поглощением в видимой и ближней УФ областях, которое становится актуальным в тех случаях, когда отсутствуют другие типы реакций. Вероятность таких реакций, а также величину поглощаемой солнечной энергии и другие характеристики спектров в области обертоновых переходов можно оценить только теоретическими методами. Поэтому точность таких расчётов является критически важной.

Обертоновые переходы можно условно разделить на низкие и высокие, сопровождающиеся, соответственно, малым и большим изменением колебательного квантового числа. Для низких переходов существуют эффективные методы, воплощённые в общедоступных программах. В последние годы эти программы стали применять и к высоким переходам вплоть до предела диссоциации, для которых абсолютная величина момента перехода становится крайне мала, и полученные результаты стали включать в базы данных. Однако проведенный нами анализ данных для СО и ряда других двухатомных молекул показал, что для высоких переходов стандартные методы не работают и требуется новый подход.

Анализ основан на нормальном законе распределения интенсивностей (NIDL в английской транскрипции), предложенном Э.С. Медведевым [1], который гласит, что для высоких переходов логарифм интенсивности есть линейная функция от корня квадратного из энергии верхнего уровня. Этот закон, выполняющийся для многих молекул, отражает фундаментальное свойство обертонового перехода как квантового процесса, связанного с динамическим туннелированием. Туннельный характер процесса проявляется как резкое убывание интенсивности. На рис. 1 показаны интенсивности переходов в СО, рассчитан-

ные по стандартной программе, и теоретическая прямая NIDL. Видно, что стандартный расчёт для высоких переходов неправилен из-за насыщения, так как для насыщения нет никаких физических причин. Поэтому высокие переходы были исключены из списка линий CO, опубликованного международным коллективом авторов с участием Ю.Е. Гордона и Э.С. Медведева [2]. Аналогичные проблемы обнаружались в опубликованных данных для CS, LiCl, SiO, CN и галоидоводородов.

Подробное исследование [3] показало, что расчёт требует применения арифметики четверной точности. Результаты, приведенные на рис.2, показывают, что NIDL выполняется вплоть до предела диссоциации.

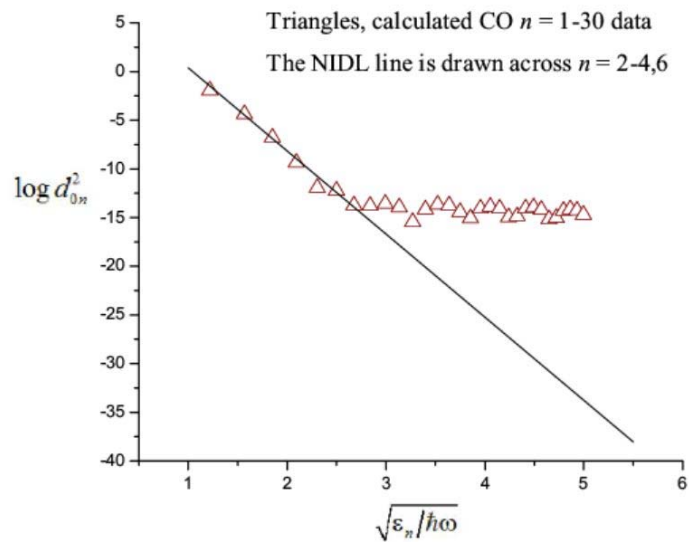


Рис.1. Расчётные интенсивности обертоновых колебательных переходов $0 \rightarrow n$ ($n = 1-30$) в CO. Прямая линия NIDL проведена через точки $n = 2-4$ и 6 без учёта аномалии $n = 5$.

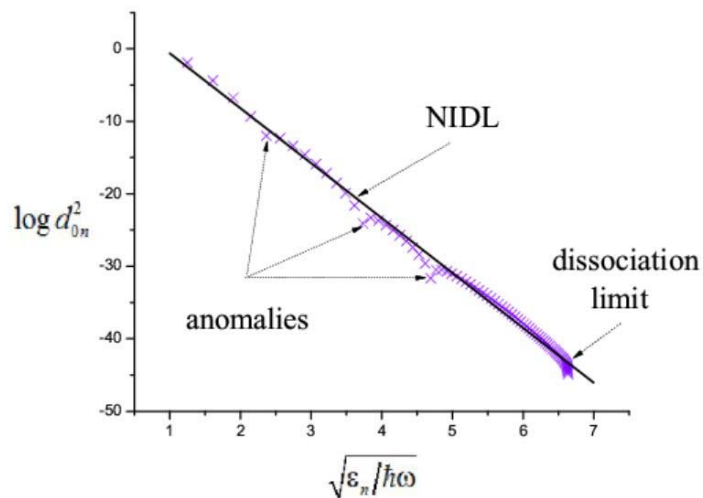


Рис. 2. Расчёт интенсивностей переходов в CO с четверной точностью.

Наш метод поможет найти и удалить ненадёжные данные в существующих списках линий, что принесёт большую пользу как климатологам, так и астрономическому сообществу, так как эти списки используются для исследований атмосфер горячих газовых гигантов (например, горячих Юпитеров, т.е. экзопланет, по массе подобных Юпитеру), а также очень близких к материнским звёздам скалистых, как Земля, планет; звёзд; коричневых карликов и протопланетных дисков. Это будет полезно также для специалистов по горению и взрыву. Более того, применение нашего метода при планировании будущих расчётов позволит избежать ошибок и тем самым сэкономить большие материальные ресурсы, особенно когда речь идёт о молекулах с тремя и более атомами.

В прикладном аспекте важно то, что при надлежащем выборе молекулярных функций впервые может быть реализован расчёт с предсказанием погрешности для всех переходов между связанными уровнями.

ВЫВОДЫ

1. Применение стандартных программ расчёта интенсивностей высоких обертонов с использованием арифметики двойной точности приводит к ошибкам.
2. Для заданных аналитических функций потенциальной энергии и дипольного момента интенсивности могут быть рассчитаны с использованием арифметики четверной точности вплоть до последнего связанного уровня.
3. Существующие спектроскопические базы данных нуждаются в пересмотре с целью удаления неправильно рассчитанных интенсивностей.
4. Впредь планирование расчётов интенсивностей колебательных переходов должно обязательно включать оценку предельно высоких уровней, для которых ещё допустимо пользоваться стандартными программами.
5. Необходимо исследовать влияние различных неопределённостей в задании функций потенциальной энергии и дипольного момента на расчётные интенсивности с целью установить погрешность расчётов.
6. Фундаментальное значение данной работы для молекулярной фотофизики и фотохимии состоит в том, что она открывает возможность расчётов вероятностей слабых переходов с оценкой их возможного разброса, что имеет большое значение для практических приложений.

Последний пункт - программа на будущее.

Эта работа поддержана грантом РФФИ на 2016-18 гг.

1. E. S. Medvedev, *Towards understanding the nature of the intensities of overtone vibrational transitions*, J. Chem. Phys., **137** (2012) 174307.
2. G. Li, I. E. Gordon, L. S. Rothman, Y. Tan, S.-M. Hu, S. Kassi, A. Campargue, and E. S. Medvedev, *Rovibrational line lists for nine isotopologues of the CO molecule in the $X^1\Sigma^+$ ground electronic state*, Astrophys. J. Suppl. Ser. **216** (2015) 15.
3. E. S. Medvedev, V. V. Meshkov, A. V. Stolyarov, and I. E. Gordon, *Peculiarities of high-overtone transition probabilities in carbon monoxide revealed by high-precision calculation*, J. Chem. Phys. **143** (2015) 154301.