

УДК 539.19

ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРАВИЛА ОТБОРА ВО ВРАЩАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ ЕЕ С АТОМАМИ

В. К. Колюхов

Если молекулы воды находятся в атмосфере буферного одноатомного газа, так что частота столкновений с атомами много больше частоты столкновений между молекулами, то вращательные уровни молекулы с одинаковым значением j (квантовое число углового момента) разделяются на две совокупности с четным и нечетным значениями квантового числа m' (проекция на ось Oz' молекулярной системы координат). Такое разделение возникает в результате взаимодействия дипольного момента молекулы воды с индуцированным диполем у атома при столкновении частиц. Симметрия потенциала взаимодействия молекула–атом разрешает переходы между уровнями одинаковой четности, но запрещает переходы между совокупностями. Интерпретируются опыты по насыщению вращательных переходов в разреженной газовой смеси, состоящей из паров тяжелой воды и аргона. Эти эксперименты подтверждают предположение, что вращательные уровни молекулы воды действительно разделяются на две совокупности за счет взаимодействия молекулы с окружением.

Вращательное движение молекулы воды по законам квантовой механики неоднократно рассматривалось с различных точек зрения. При теоретическом рассмотрении множество $(2j + 1)^2$ вращательных функций для заданного j разделяется на четыре части A, B_1, B_2, B_3 . Это разделение следует из свойств симметрии вращательного гамильтониана асимметричного волчка [1–3]. Далее функции распределяются по вращательным уровням, так что на каждый уровень энергии приходится $2j + 1$ функций

(состояний). На этом свойства гамильтониана, с точки зрения классификации вращательных функций молекулы, оказываются исчерпанными. Разделение всех функций с данным j на подмножества упрощает приведение матрицы гамильтониана к диагональной форме, так как используются базисные волновые функции каждого из подмножеств независимо.

Дальнейшая классификация вращательных уровней и состояний связана с видом потенциалов, с помощью которых молекула воды взаимодействует с окружающими ее частицами. Исключением из этого правила является образование спиновых изомеров молекулы, орто-воды и пара-воды, за счет корреляционной связи вращения молекулы со спиновыми моментами протонов [4].

Наиболее известная и употребительная классификация следует из взаимодействия полярной молекулы с внешним резонансным электромагнитным излучением, и она формулируется как правила отбора для дипольных переходов. Разделение вращательных уровней на подмножества A, B_1, B_2, B_3 применительно к молекуле воды позволяет выразить правила отбора для дипольных переходов во вращательном спектре. Разрешенными оказываются переходы $A - B_2$ и $B_1 - B_3$, $\Delta j = 0$, остальные комбинации запрещены. Это разделение совпадает с разделением уровней и состояний на пара-воду и орто-воду.

В настоящей работе строится классификация вращательных уровней и состояний молекулы воды, которая возникает за счет потенциала взаимодействия диполь – индуцированный диполь, который действует при столкновениях молекулы с атомами газа. Интерпретируются эксперименты по насыщению вращательных переходов резонансным субмиллиметровым излучением, которые показывают, что для некоторых переходов насыщающая мощность (коэффициент поглощения уменьшается вдвое) не зависит от концентрации атомов буферного газа [5]. Обычно мощность насыщения увеличивается пропорционально давлению буферного газа, так как увеличивается частота релаксационных столкновений.

Потенциал взаимодействия молекула–атом. Потенциал взаимодействия диполь – индуцированный диполь ($p-ip$) между молекулярными системами широко используется при вычислении энергии дисперсионного взаимодействия, где дипольный момент возникает в результате флуктуаций электронной плотности [6, 7]. Наведенный или индуцированный дипольный момент есть реакция электронной оболочки атома на электрическое поле, которое создает дипольный момент молекулы. Характерным признаком дисперсионного взаимодействия является обратная пропорциональность энергии шестой степени расстояния между частицами. Применительно к взаимодействию полярной молекулы с

атомом этот потенциал используется значительно реже, рассмотрение вращательных степеней свободы молекулы как динамических переменных при вычислении энергии взаимодействия в литературе не встречается. Так как пространственное вращение ядер дипольной молекулы происходит значительно медленнее, чем движение электронов в атоме, то наведенный момент всегда параллелен дипольному моменту молекулы (поляризуемость атома предполагается изотропной), поэтому энергия взаимодействия двух дипольных моментов максимальная и пропорциональна квадрату дипольного момента молекулы.

Энергия электростатического взаимодействия U_{es} получается комбинацией трех выражений: энергии U взаимодействия двух диполей, напряженности \mathbf{E} электрического поля в месте расположения атома и наведенного дипольного момента \mathbf{p}' как функции поля. Здесь \mathbf{n} есть единичный вектор, направленный от молекулы к атому

$$U_{es} = \frac{\alpha}{r^6} [(\mathbf{p}, \mathbf{p}) + 3(\mathbf{n}, \mathbf{p})^2], \quad (1)$$

$$U = \frac{1}{r^3} [3(\mathbf{n}, \mathbf{p})(\mathbf{n}, \mathbf{p}') - (\mathbf{p}, \mathbf{p}')], \quad \mathbf{E} = \frac{1}{r^3} [3\mathbf{n}(\mathbf{n}, \mathbf{p}) - \mathbf{p}], \quad \mathbf{p}' = \alpha \mathbf{E}.$$

Величина U_{es} трактуется как оператор, матричный элемент которого по вращательным состояниям молекулы определяет добавку к энергии вращательных уровней или вероятность перехода между различными вращательными уровнями за счет $p - ip$ взаимодействия.

Операторами в (1) являются компоненты p_x, p_y, p_z дипольного момента молекулы в лабораторной системе координат, которые записываются через те же переменные x_4, x_3, x_2, x_1 , что и вращательные волновые функции $|J_{a,b} m\rangle$ молекулы [8]. Здесь индекс $-J \leq m \leq +J$ перечисляет состояния уровня $|J_{a,b} m\rangle$ по проекции на ось лабораторной системы координат. Перед каждой компонентой стоит размерная величина $d = 1.84 D$, равная дипольному моменту молекулы в молекулярной системе координат

$$p_x = d2(x_4x_3 + x_2x_1), \quad p_y = d(x_4^2 - x_3^2 + x_2^2 - x_1^2), \quad p_z = d(-x_4x_1 + x_3x_2). \quad (2)$$

Оператор U_{es} инвариантен относительно замены $\mathbf{p} \rightarrow (-\mathbf{p})$. Симметрия оператора выражается группой преобразований из двух элементов $P = \{e, v\}$ с правилом умножения $v \cdot v = e, e \cdot v = v$. Вращательные состояния (функции) реализуют представления этой группы.

Правила $p - ip$ отбора для состояний различных вращательных уровней, но с одинаковым значением j , получаются в результате анализа базисных функций, из которых

строятся вращательные состояния. Эти функции, они же матричные элементы $d_{m,m'}^j$, представления веса j группы $SU(2)$, по отношению к действию оператора v разделяются на четыре части. Если действие оператора v на матричные элементы определить равенствами $vd_{m,m'}^j = (-1)^m d_{m,m'}^j$ и $v'd_{m,m'}^j = (-1)^{m'} d_{m,m'}^j$, то функции $d_{m,m'}^j$ умножаются на ± 1 при действии операторов v, v' . Правильность такого определения проверяется прямым вычислением матричных элементов операторов $\langle d_{m,m'}^j | p_x^2, p_y^2, p_z^2 | d_{\tilde{m},\tilde{m}'}^j \rangle$. Вычисления показывают, что исчезают все матричные элементы этих операторов, если индексы m, \tilde{m} или индексы m', \tilde{m}' оказываются различной четности.

В качестве примера того, как находятся $p-ip$ правила отбора и строятся вращательные состояния молекулы, проведем анализ для случая $j = 2$, так как результаты анализа потребуются далее для интерпретации экспериментов [5]. Матричные элементы $d_{m,m'}^2$, как было сказано выше, разделяются на четыре части по признаку четности или нечетности индексов m, m' . В таблицах указываются только нижние индексы матричных элементов. Черточка над цифрой означает знак минуса.

Т а б л и ц а 1

Разделение матричных элементов по признаку четности индексов

even-even	odd-even	odd-odd	even-odd																									
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>22</td><td>20</td><td>2$\bar{2}$</td></tr> <tr><td>02</td><td>00</td><td>0$\bar{2}$</td></tr> <tr><td>$\bar{2}2$</td><td>$\bar{2}0$</td><td>$\bar{2}\bar{2}$</td></tr> </table>	22	20	2 $\bar{2}$	02	00	0 $\bar{2}$	$\bar{2}2$	$\bar{2}0$	$\bar{2}\bar{2}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>12</td><td>10</td><td>1$\bar{2}$</td></tr> <tr><td>$\bar{1}2$</td><td>$\bar{1}0$</td><td>$\bar{1}\bar{2}$</td></tr> </table>	12	10	1 $\bar{2}$	$\bar{1}2$	$\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{2}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>11</td><td>1$\bar{1}$</td></tr> <tr><td>$\bar{1}1$</td><td>$\bar{1}\bar{1}$</td></tr> </table>	11	1 $\bar{1}$	$\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>21</td><td>2$\bar{1}$</td></tr> <tr><td>01</td><td>0$\bar{1}$</td></tr> <tr><td>$\bar{2}1$</td><td>$\bar{2}\bar{1}$</td></tr> </table>	21	2 $\bar{1}$	01	0 $\bar{1}$	$\bar{2}1$	$\bar{2}\bar{1}$
22	20	2 $\bar{2}$																										
02	00	0 $\bar{2}$																										
$\bar{2}2$	$\bar{2}0$	$\bar{2}\bar{2}$																										
12	10	1 $\bar{2}$																										
$\bar{1}2$	$\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{2}$																										
11	1 $\bar{1}$																											
$\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}$																											
21	2 $\bar{1}$																											
01	0 $\bar{1}$																											
$\bar{2}1$	$\bar{2}\bar{1}$																											

Интегрированием по переменным x_4, x_3, x_2, x_1 проверяется, что отличных от нуля матричных элементов от операторов p_x^2, p_y^2, p_z^2 , которые связывают между собой элементы таблиц, нет. Поэтому для оператора U_{es} действуют правила отбора $\Delta m = 0, \pm 2, \Delta m' = 0, \pm 2$. Вращательные волновые функции образуются линейной комбинацией функций $d_{m,m'}^2$. В линейные комбинации входят матричные элементы либо только с четным значением индекса $m' = 0, \pm 2$, либо только с нечетным значением индекса $m' = \pm 1$. Правила образования линейных комбинаций возникают при диагонализации вращательного гамильтониана. Из элементов таблиц *even – even*, *odd – even* строятся уровни $2_{02}, 2_{20}, 2_{12}$. Из элементов таблиц *odd – odd*, *even – odd* строятся уровни $2_{11}, 2_{21}$. Каждый из уровней содержит 5 состояний.

Слагаемое $(\mathbf{n}, \mathbf{p})^2$ в операторе U_{es} не добавляет ничего нового в правила отбора по индексам m, m' , так как матричные элементы перекрестных членов $p_x p_y, p_x p_z, p_y p_z$ при интегрировании обращаются в нуль.

Интерпретация опытов по насыщению вращательных переходов. Эксперименты по насыщению вращательных переходов проводились в разреженных парах тяжелой воды (0.04 Torr) с аргоном в качестве буферного газа (0.3–4.5 Torr). Использование тяжелой воды было вызвано тем, что частоты вращательных переходов у молекул D_2O примерно вдвое меньше, чем у молекулы H_2O . Так как в качестве источника излучения использовались лампы обратной волны, мощность излучения которых резко увеличивается с длиной волны, то замена обычной воды ее изотопом позволяла создать достаточный запас мощности для опытов по насыщению.

Были обследованы три вращательных перехода в системе вращательных уровней пара-воды. Переход $1_{11} - 2_{02}$ обладал традиционным поведением, вместе с повышением давления буферного газа мощность насыщения пропорционально увеличивалась, так как увеличивалась частота релаксационных столкновений, которые заставляют населенности уровней вернуться к их равновесному значению. Два других перехода $2_{02} - 2_{11}$, $2_{11} - 2_{20}$ обладали резко отличающимся поведением. Первоначально, когда буферного газа было мало, скорость релаксации и мощность насыщения определялась частотой столкновений молекул воды друг с другом. Однако при повышении давления буферного газа в 15 раз скорость релаксации и насыщающая мощность для этих переходов оставалась неизменной.

Поведение населенности вращательных уровней определяется сочетанием релаксационных переходов за счет $p - p$ потенциала, который действует при столкновениях вода-вода, и $p - ip$ потенциала при столкновениях вода-аргон. Релаксационные переходы под действием потенциалов дополняют друг друга. Если переход разрешен для $p - p$, то он запрещен для $p - ip$, и наоборот. Правило отбора для $p - p$ потенциала совпадает с правилами отбора для дипольных переходов во вращательном спектре молекулы, поэтому прямой релаксационный $p - ip$ переход между насыщаемыми уровнями запрещен. Равновесная населенность уровней восстанавливается за счет обходных путей с участием многих вращательных уровней молекулы. Набор уровней и потенциалов при релаксационных переходах индивидуален для каждой пары насыщаемых уровней.

Прямыми вычислениями с участием вращательных волновых функций молекулы и операторов (1) можно показать, что разрешены $p - ip$ переходы с правилами отбора $\Delta j = 0, \pm 2$, $\Delta m = 0, \pm 2$, $\Delta m' = 0, \pm 2$ так что из группы уровней $j = 2$ возможны переходы на группу уровней $j = 4$ и с уровня $j = 1$ на группу уровней $j = 3$. Конкретные цепочки исследованных переходов с насыщением и последующих переходов, которые восстанавливают населенности насыщаемых уровней, приводятся в табл. 2. Уровни, через

которые проходит релаксационный поток молекул, выбирались по принципу энергетической близости, чтобы вероятность переходов оказывалась наибольшей.

Т а б л и ц а 2

Цепочки переходов с насыщением и переходов, восстанавливающих населенности.

Нижние строки – энергия переходов в см^{-1}

1_{11}	radiation	2_{02}	$p-ip$	2_{20}	$p-p$	3_{13}	$p-ip$	1_{11}		
	+17		+35		+0.3		-52			
2_{11}	radiation	2_{20}	$p-ip$	4_{04}	$p-p$	3_{13}	$p-p$	2_{20}	$p-p$	2_{11}
	+21		+45		-45		-0.3		-21	
2_{02}	radiation	2_{11}	$p-ip$	4_{13}	$p-p$	3_{22}	$p-p$	3_{13}	$p-p$	2_{02}
	+13		+95		-36		-34		-38	

Анализ табл. 2 показывает, что при насыщении перехода $1_{11} - 2_{02}$ для возвращения молекул на уровень 1_{11} требуются три релаксационных перехода, два из которых зависят от давления буферного газа и только один определяется концентрацией молекул воды. Однако энергетический зазор между уровнями $2_{20} - 3_{13}$ 0.3 см^{-1} , маленький, по сравнению с кинетической энергией сталкивающихся молекул (200 см^{-1}), поэтому вероятность $p - p$ переходов оказывается достаточной, чтобы замкнуть релаксационную цепочку при всех давлениях буферного газа. В строчке под цепочкой релаксационных переходов указывается энергия (см^{-1}), которую получает молекула (знак плюс) или отдает при столкновениях (знак минус).

Совсем другая ситуация складывается при насыщении переходов $2_{02} - 2_{11}$, $2_{11} - 2_{20}$. Полное число релаксационных переходов увеличивается до четырех и только один переход с уровней 2_{11} , 2_{20} , который закидывает молекулы на уровни 4_{13} и 4_{04} , происходит с участием потенциала $p - ip$, остальные определяются столкновениями вода-вода, которые являются медленным процессом, изолирующим уровень 2_{11} от остальных вращательных уровней молекулы. По этой причине на переходах $2_{02} - 2_{11}$, $2_{11} - 2_{20}$ реализуется ситуация, позволяющая убедиться экспериментальным путем, что $p - ip$ взаимодействие не вызывает релаксационных переходов между насыщаемыми уровнями и что справедливы предсказанные правила отбора для $p - ip$ потенциала.

Взаимодействие молекулы воды с окружением из атомарного газа посредством $p - ip$ потенциала вызывает не только разделение $2j+1$ вращательных уровней на изолированные части, но разделяет на части также $2j+1$ состояний каждого вращательного уровня. Если первое разделение происходит по индексу m' , который относится к молекулярной

системе координат и который играет определяющую роль при диагонализации вращательного гамильтониана, то второе разделение обязано правилам отбора по индексу m , который относится к лабораторной системе координат. Точно так же все состояния каждого вращательного уровня разделяются на совокупности состояний с четным и нечетным значением индекса m . Прямыми вычислениями можно показать, что $p - ip$ потенциал действует в пределах каждой из совокупностей, связывая между собой состояния с различными m . Если провести диагонализацию потенциала по индексу m , то возникнут линейные комбинации из состояний каждого уровня. Аналитический вид этих суперпозиций является зашифрованной записью потенциалов во вращательных степенях свободы молекулы. Она содержит информацию о том, с каким окружением взаимодействует, а возможно и взаимодействовала в прошлом молекула воды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика, т. 3, Квантовая механика 5 изд. (Наука, М., 2002).
- [2] Р. Зар, *Теория углового момента* (Мир, М., 1993).
- [3] Ф. Банкер, *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия* (Мир, М., 1981).
- [4] В. К. Конюхов, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 9 (2008).
- [5] С. С. Бакастов, В. К. Конюхов, В. И. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **37**(9), 427 (1983).
- [6] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces* (Oxford University Press, 1997).
- [7] И. Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий* (Наука, М., 1982).
- [8] В. К. Конюхов, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 44 (2007).

Институт общей физики

им. А. М. Прохорва РАН

Поступила в редакцию 14 апреля 2008 г.