

С.С. Воронина

Вращательные и центробежные постоянные колебательных состояний типа $(00V_3)$ молекулы HD^{16}O

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 14.05.2002 г.

Экспериментальные вращательные уровни энергии колебательных состояний (006) и (007) молекулы HDO использованы для определения постоянных эффективного вращательного гамильтониана. Вновь полученные значения вращательных постоянных и известные литературные данные аппроксимированы методом Паде, проведены экстраполяционные расчеты центров полос, вращательных постоянных, интегральных интенсивностей для колебательных состояний (008)...(0015). Расчеты показали, что колебательно-вращательное взаимодействие приводит к сильному, почти в два раза, уменьшению вращательной A постоянной.

Введение

Исследование тонкой структуры спектров поглощения молекулы HD^{16}O в ближней ИК- и видимой части спектра представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, поглощение изотопными модификациями H_2O должно учитываться при расчетах пропускания атмосферой узкополосного излучения, особенно это важно для оценок поглощения лазерного излучения в окнах и микроокнах прозрачности. Во-вторых, как показано в [1], суммарный вклад слабых линий поглощения, в том числе и линий молекулы HD^{16}O , в общее поглощение атмосферы составляет несколько процентов и он должен быть учтен при оценке радиационного баланса. В-третьих, HD^{16}O – несимметричная изотопная модификация молекулы воды, имеет определенные особенности во внутримолекулярной динамике [5–8] и исследование этих особенностей представляет значительный интерес для теории колебательно-вращательных спектров молекул.

По этим причинам изучению спектров поглощения HD^{16}O уделялось значительное внимание, обзор исследований приведен в [2]. Среди недавно опубликованных исследований можно отметить работы [4–12], в которых получены новые данные по спектрам в ближней ИК- и видимой части спектра.

Проблема поглощения водяным паром излучения ближней ультрафиолетовой части спектра хорошо известна (см. обзор литературы в [13]). Анализ показывает, что слабая полоса H_2O в области 0,27 мкм не может быть обусловлена каким-либо электронным переходом, в то же время колебательно-вращательные переходы в этой области считаются слишком слабыми, чтобы вызвать заметное поглощение. В [13] была высказана гипотеза о возможном «усилении» КВ-переходов вследствие электронно-колебательно-вращательного взаимодействия основного и первого возбужденного электронных уровней. Представляется также вполне вероятным, что понижение симметрии в HDO вследствие изотопозамещения может приводить к усилению

этого эффекта. Поэтому представляется необходимым провести анализ имеющихся экспериментальных данных по слабым полосам поглощения HDO в коротковолновой области, провести экстраполяцию этих данных в ближнюю УФ-область и оценить поглощение HDO в этом диапазоне.

Ранее в [3–5, 8] исследовались спектры поглощения, соответствующие секвенции колебательных полос ν_3 . Было показано, что эта последовательность полос, наиболее сильная в спектре HD^{16}O , соответствует переходам на почти изолированные колебательные состояния типа $(00V_3)$, не взаимодействующие с другими. В [3–5, 8] были исследованы состояния до $V_3 = 5$. В [11] приведены результаты анализа спектров полос $(000) \rightarrow (006)$ и $(000) \rightarrow (007)$, проведена идентификация линий, определены вращательные уровни энергии колебательных состояний (006) и (007).

В данной статье представлены результаты анализа колебательно-вращательного энергетического спектра состояний типа $(00V_3)$. Вращательные и центробежные постоянные для $V_3 \leq 5$ взяты из [2], для состояний (006) и (007) они определены подгонкой методом наименьших квадратов к уровням энергии, представленным в [11]. Известные из литературы и полученные здесь спектроскопические постоянные, результаты высокоточного вариационного расчета спектра HD^{16}O [12], аппроксимировались методом Паде. Эти результаты позволяют оценить положение и интенсивности линий более высоких полос HD^{16}O в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. В данной статье приводится оценка интегральных коэффициентов поглощения полос ν_3 .

Вращательные и центробежные постоянные для (006) и (007)

Для молекулы HD^{16}O , вследствие несимметричного изотопозамещения, гармонические частоты значительно отличаются по величине. Так, например, колебательные частоты $\omega_1 = 2823 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_2 = 1444 \text{ см}^{-1}$

оказываются кратными ($\omega_1 \approx 2\omega_2$), что приводит к типичным Ферми-полиадам для нижних колебательных состояний. Однако частота $\omega_3 = 3888 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям связи ОН, сильно отличается по величине от первых двух. В связи с этим близкие по энергии к ($00V_3$) колебательные уровни сильно различаются по колебательным квантовым числам, поэтому состояния типа ($00V_3$) оказываются изолированными и почти не взаимодействуют с другими состояниями [6]. При достаточно высокой степени возбуждения колебательно-вращательный энергетический спектр не имеет выраженной полиадной структуры [8].

Для определения вращательных и центробежных постоянных колебательных состояний (006) и (007) использовались «экспериментальные» уровни энергии, определенные в [11] при анализе Фурье-спектра высокого разрешения. Эти состояния рассматривались как изолированные, эффективный вращательный гамильтониан взят в виде

$$H^{[00V]} = E_V + \left(A^V - \frac{B^V + C^V}{2} \right) J_z^2 + \frac{B^V + C^V}{2} J^2 - \Delta_k^V J_z^4 - \Delta_{jk}^V J_z^2 J^2 - \Delta_j^V J^4 + H_k^V J_z^6 + \dots + \frac{B^V - C^V}{2} J_{xy}^2 - \delta_k^V \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2\delta_j^V J^2 J_{xy}^2 + \dots, \quad (1)$$

где A^V , B^V и C^V – вращательные и Δ_k^V , Δ_{jk}^V , ... – центробежные постоянные, относящиеся к колебательно-му состоянию V ; J_x , J_y , J_z – компоненты оператора углового момента (I^V представление), $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$, $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$. Полученные спектроскопические параметры, число уровней, участвующих в подгонке, стандартное отклонение расчета от эксперимента приведены в табл. 1. При подгонке уровней энергии колебательных состояний (006) и (007) мы были вынуждены

Таблица 1

Вращательные и центробежные постоянные (см^{-1}) колебательных состояний (006) и (007) HD^{16}O

Параметр	(006)	(007)
E_V	19836,8777	22625,503
A^V	$17,61610 \pm 5,38 \cdot 10^{-2}$	$16,833644 \pm 7,42 \cdot 10^{-3}$
B^V	$9,033741 \pm 1,90 \cdot 10^{-2}$	$9,006203 \pm 1,62 \cdot 10^{-2}$
C^V	$5,938264 \pm 6,60 \cdot 10^{-3}$	$5,87544 \pm 1,37 \cdot 10^{-2}$
Δ_k^V	$7,966175 \cdot 10^{-3} \pm 7,81 \cdot 10^{-4}$	
Δ_j^V	$4,877379 \cdot 10^{-4} \pm 3,62 \cdot 10^{-6}$	$4,954867 \cdot 10^{-4} \pm 1,08 \cdot 10^{-5}$
δ_j^V	$1,808694 \cdot 10^{-4} \pm 2,53 \cdot 10^{-6}$	
Число уровней	26, $J \leq 5$, $K_a \leq 3$	16, $J \leq 5$, $K_a \leq 2$
Стандартное отклонение	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Оценка ошибки восстановления спектроскопических постоянных – 1σ доверительный интервал. Центр полосы E_V был взят равным нулевому уровню [000] и не варьировался.

исключить уровни [515] с энергией $20044,5936 \text{ см}^{-1}$ и [212] с энергией $22676,5482 \text{ см}^{-1}$ соответственно, так

как для них наблюдается большое отклонение расчета от эксперимента. По-видимому, эти состояния возмущены резонансным взаимодействием.

Аппроксимация V_3 -зависимости

Полученные выше значения спектроскопических постоянных вместе с имеющимися в литературе данными для других состояний типа ($00V_3$) можно использовать для оценки положений и интенсивностей линий других полос молекулы HD^{16}O в видимой и ближней УФ-областях. Кроме параметров, полученных подгонкой к «экспериментальным» уровням энергии, желательно использовать дополнительные данные для состояний с $V_3 > 7$, которые можно получить экстраполяцией, и результаты высокоточного ab initio расчета [12]. Такой расчет имеет ясное значение для спектроскопии атмосферы.

Для определения зависимости спектроскопических постоянных использовались аппроксимации Паде. Как результат получены следующие представления для вращательных постоянных:

$$A(V_3) = \frac{23,41021 - 1,136596059 V_3 + 0,03775531744 V_3^2}{1 - 0,00432785777 V_3 + 0,001227019016 V_3^2}; \quad (2)$$

$$B(V_3) = \frac{9,10576}{1 + 0,014265 V_3}; \quad (3)$$

$$C(V_3) = \frac{6,40778 - 0,02633104 V_3}{1 + 0,00853789 V_3}. \quad (4)$$

Рассчитанные значения постоянных приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1. Можно видеть, что постоянная A для состояний с $0 \leq V_3 \leq 15$ меняется

Таблица 2

Колебательная энергия, вращательные постоянные (см^{-1}) и интегральные интенсивности полос ($00V_3$) молекулы HD^{16}O

Верхнее состояние	E_V	A^V	B^V	C^V	Интегральная интенсивность, $\text{см} \cdot \text{мол}^{-1}$
000	0	23,41392	9,1034	6,406281	$1,2 \cdot 10^{-20}$
001	3707,46673	22,37621	9,0921	6,328031	$1,47 \cdot 10^{-21}$
002	7250,51921	21,36441	9,08021	6,249481	$9,44 \cdot 10^{-23}$
003	10631,68	20,37551	9,06556	6,16928	$3,48 \cdot 10^{-24}$
004	13853,61856	19,4408	9,05766	6,1053	$2,36 \cdot 10^{-25}$
005	16920,02802	18,513613	9,043685	6,012524	$2,44 \cdot 10^{-26}$
006	19836,8777	17,616	9,033	5,938	$2,01 \cdot 10^{-27}$
007	22625,503	16,834	9,006	5,875	$1,11 \cdot 10^{-28}$
008	25268,16	16,03	9,00	5,80	$7,72 \cdot 10^{-30}$
009	27773,44	15,31	8,99	5,74	$5,33 \cdot 10^{-31}$
0010	30158,07	14,66	8,98	5,69	$3,69 \cdot 10^{-32}$
0011	32420,87	14,06	8,97	5,64	$2,55 \cdot 10^{-33}$
0012	34566,51	13,52	8,95	5,60	$1,76 \cdot 10^{-34}$
0013	36599,55	13,04	8,94	5,58	$1,21 \cdot 10^{-35}$
0014	38524,42	12,63	8,93	5,56	$8,42 \cdot 10^{-37}$
0015	40345,41	12,27	8,91	5,56	$5,82 \cdot 10^{-38}$

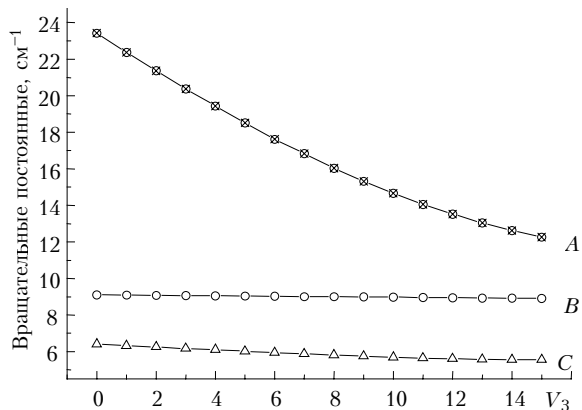


Рис. 1. Зависимость вращательных постоянных от квантового числа V_3

достаточно сильно, в то же время постоянные B и C меняются относительно мало. Это связано по-видимому, с увеличением среднего значения длины связи ОН при возбуждении колебания ν_3 . Очевидно, что связь ОД и среднее значение угла НОД меняются при этом сравнительно слабо. Параметр асимметрии молекулы $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$ меняется от $-0,68$ для основного состояния до $-0,001$ для состояния (0015).

Таким образом, при возбуждении колебаний связи ОН вращательный энергетический спектр становится подобным спектру волчка с наибольшей асимметрией.

Центры полос, показанные на рис. 2, рассчитывались с помощью формулы

$$E_V(V_3) = \frac{-1920,123607 + 3847,029603 V_3 - 13,56480422 V_3^2}{1 + 0,019402 V_3 + 0,0002 V_3^2}. \quad (5)$$

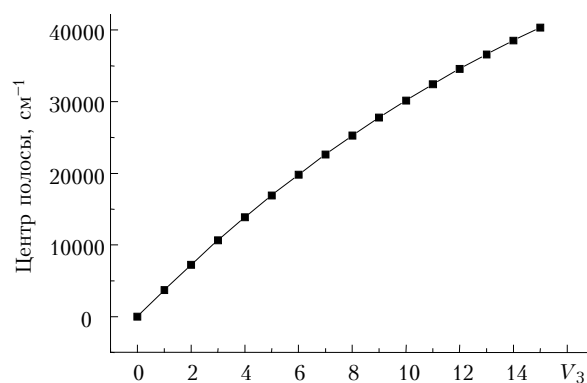


Рис. 2. Зависимость центров полос от квантового числа V_3

Была определена зависимость интегральной интенсивности полос ν_3 от квантового числа V_3 (см. табл. 2). В качестве исходных данных использовались интенсивности линий HD^{16}O , рассчитанные Швенке [12] для состояний (000), (001), ... (006). Интегральная интенсивность была определена как сумма интенсивностей отдельных линий. Для интегральных интенсивностей получена следующая формула:

$$S(V_3) = \exp(-45,65896 - 2,67181 V_3). \quad (6)$$

Формулы (2)–(6) позволяют провести оценку поглощения HDO в области $25000 - 40000 \text{ см}^{-1}$. В табл. 2 и на рис. 3 представлены полученные оценки интегральной интенсивности полос и интегральный коэффициент поглощения соответственно.

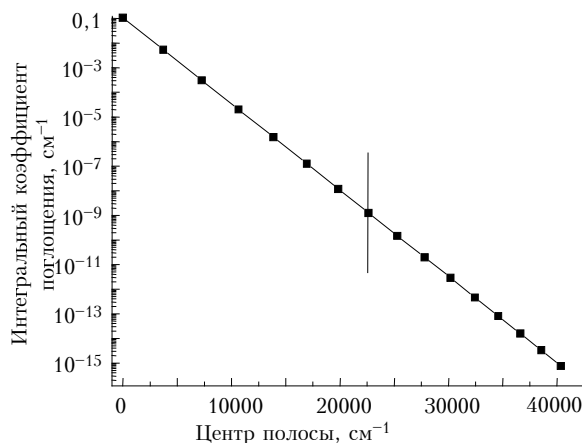


Рис. 3. Экстраполяция интегрального коэффициента поглощения HD^{16}O в УФ-область. При расчете учтено относительное содержание HD^{16}O в воде при парциальном давлении воды 17 торр

На рис. 3 вертикальной чертой разделены данные по интегральным интенсивностям полос из расчета Швенке и наши расчетные данные. Отметим, что полученная аппроксимация предсказывает монотонное уменьшение интенсивностей линий при продвижении в ультрафиолетовую область. Интегральный коэффициент поглощения для полосы (0013), лежащей наиболее близко к интересующему нас участку спектра, составляет величину около 10^{-14} см^{-1} , что явно недостаточно даже для частичного объяснения поглощения водяного пара в этой области.

Таким образом, полоса поглощения $0,27 \text{ мкм}$ не может быть объяснена поглощением изотопной модификации HD^{16}O , по-видимому, необходимо учитывать тонкие эффекты электронно-колебательно-вращательного взаимодействия с возбужденными электронными состояниями. Однако полученные здесь оценки могут оказаться полезными при расчетах скорости фотодиссоциации молекулы HDO «вдоль» связи ОН [4]. Представляется полезным провести оценку поглощения в данной области другими изотопными модификациями воды.

Автор благодарит А.Д. Быкова за полезные консультации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 00-15-98589, 01-05-65338 и 02-03-32512).

1. Воронин Б.А., Серебрянников А.Б., Чеснокова Т.Ю. Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 788–791.
2. Быков А.Д., Ситица Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.

3. *Bykov A.D., Kapitanov V.A., Naumenko O.V., Petrova T.M., Serdukov V.I., and Sinitsa L.N.* The laser spectroscopy of highly-excited vibrational states of HD¹⁶O // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 153. P. 197–207.
4. *Fair J.R., Votava O., and Nesbitt D.J.* OH stretch overtone spectroscopy and transition dipole alignment of HDO // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. N 1. P. 8854–8865.
5. *Naumenko O., Bertseva E., and Campargue A.* The 4V_{OH} Absorption Spectrum of HDO // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 197. N 2. P. 122–132.
6. *Naumenko O., and Campargue A.* High-Order Resonance Interactions in HDO: Analysis of the Absorption Spectrum in the 14 980-15 350 cm⁻¹ Spectral Region // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 199. N 1. P. 59–72.
7. *Naumenko O., Bertseva E., Campargue A., and Schwenke D.* Experimental and *Ab Initio* Studies of the HDO Absorption Spectrum in the 13 165-13 500 cm⁻¹ Spectral Region // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201. N 2. P. 297–309.
8. *Bertseva E., Naumenko O., and Campargue A.* The 5V_{OH} Overtone Transition of HDO // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 203. N 1. P. 28–36.
9. *Toth R.A.* Line Positions and Strengths of HDO between 6000 and 7700 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 186. N 1. P. 66–89.
10. *Toth R.A.* Measurements of HDO between 4719 and 5843 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 186. N 2. P. 276–292.
11. *Jenouvrier A., Merienne M., Carleer M., Colin R., Vandaele A.-C., Bernath P., Polyansky O.L., Tennyson J.* The Visible and near ultraviolet rotation-vibration spectrum of HOD // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 209. N 2. P. 165–168.
12. *Schwenke D.* (частное сообщение) <http://george.arc.nasa.gov/~dschwenke/>
13. *Макогон М.М.* Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14. № 9. С. 764–775.

S.S. Voronina. **Rotational and centrifugal distortion constants of the (00V₃)-type vibrational states of the HD¹⁶O molecule.**

Rotational-vibrational constants for (006) and (007) vibrational states were determined by the least square fit to vibration-rotation energy levels. All known rotational constants as well as integrated band intensities were approximated using the Pade approximation method, and spectroscopic constants of *nv*₃-type bands are predicted for *n* = 8...15.