

В.П. Булатов, Ф.Н. Дзегиленко, В.А. Лозовский, Ю.В. Матягин, О.М. Саркисов, Э.А. Свириденков

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА РАДИКАЛА HO_2 В ОБЛАСТИ 1,22–1,27 МКМ

Исследован электронно-колебательно-вращательный спектр высокого разрешения ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ электронного перехода радикала HO_2 в области 1,22–1,27 мкм. Спектр получен методом внутривибрационной лазерной спектроскопии. Расчет спектра проводили с использованием формул Полю для слабоасимметричных вытянутых волчков. Анализ спектра позволил получить точные значения вращательных постоянных $\tilde{A}^2A'(001)$ и $\tilde{A}^2A'(020)$ и колебательных частот ν_2 и ν_3 \tilde{A}^2A' состояния. Установлено наличие запрещенных $\Delta K = 0$ переходов. Предложен возможный механизм (кориолисово взаимодействие близко лежащих ${}^2A'(001)$ и ${}^2A'(010)$ уровней), объясняющий их появление. На основании расчетных данных показано образование колебательно возбужденных радикалов HO_2 в ${}^2A''(010)$ состоянии по реакции $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$.

1. Введение

Свободный радикал HO_2 является объектом пристального внимания в течение последних лет. Необходимость изучения радикала объясняется тем, что он является важнейшим промежуточным продуктом при горении и в процессах трансформации различных примесей в атмосфере. Впервые радикал HO_2 был зарегистрирован спектроскопически в работе [1], где был получен ИК-спектр в аргоновой матрице. В газовой фазе HO_2 идентифицирован по поглощению в УФ-области в работах [2–4]. УФ-спектр поглощения в области 1800–2700 Å — непрерывный, с максимумом около 2100 Å. Уолшем было предсказано наличие низлежащего электронного состояния [5]. В 1974 году авторы работы [6] получили в ближней ИК-области эмиссионный спектр в интервале 1,2–2,1 мкм в реакционной системе $\text{O}/\text{O}_2({}^1\Delta_g)/\text{C}_2\text{H}_4$. Самая сильная полоса в области 1,43 мкм была отнесена к переходу ${}^2A'(000) \rightarrow {}^2A''(000)$ радикала HO_2 . В [7] были получены некоторые из этих же полос методом абсорбционной спектроскопии с использованием фотосенсибилизированного ртутью разложения водорода в присутствии кислорода для получения радикала HO_2 . Оба исследования из-за низкого разрешения дали мало спектроскопической информации о первом возбужденном состоянии радикала HO_2 , подтвердив лишь данные Уолша [5].

Эмиссионный спектр среднего разрешения полос ${}^2A'(000) \rightarrow {}^2A''(000)$ и ${}^2A'(001) \rightarrow {}^2A''(000)$ радикалов HO_2 и DO_2 был получен в [8]. Авторам этой статьи удалось получить значения энергий колебательных уровней для обоих электронных состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$ вплоть до $\nu_3'' = 3$ и $\nu_3' = 6$ соответственно.

Впервые эмиссионный спектр высокого разрешения полосы ${}^2A' \rightarrow {}^2A''$ в области 1,43 мкм был получен в [9], однако отношение сигнал-шум не было достаточно высоким. Значительно улучшенный эмиссионный спектр в области 1,43–1,51 мкм был получен в [10]. Спектр высокого разрешения радикала HO_2 в области 1,22–1,27 мкм до настоящего времени получен не был.

В настоящей статье рассмотрен электронно-колебательно-вращательный спектр поглощения высокого разрешения радикала HO_2 в области 1,22–1,27 мкм, полученный методом внутривибрационной лазерной спектроскопии (ВРЛС) на спектрометре с лазером на F_2^- центрах окраски [11].

Регистрация пероксидных радикалов методом ВРЛС, сочетающим высокую чувствительность с большим спектральным и временным разрешением, дает новый метод диагностики и изучения процессов с участием пероксидных радикалов, обладающий рядом преимуществ по сравнению с УФ-регистрацией.

2. Экспериментальные условия получения спектра радикала HO_2

Использованный в данной работе для регистрации спектра в области 1,25 мкм метод ИК ВРЛС описан в работе [11]. Для регистрации спектров поглощения радикалов HO_2 (переход ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$) в области 1,22–1,27 мкм использовали лазер с активным элементом на F_2^- центрах окраски в кристалле LiF. Схема установки приведена на рис. 1.

Резонатор лазера образован двумя сферическими зеркалами (2, 5). Оптическая накачка активного элемента осуществлялась по почти продольной схеме излучением неодимового лазера, который работал в режиме свободной генерации. Параметры генерации лазера накачки подбирались таким образом, чтобы обеспечить беспичковый режим генерации кристалла во всей спектральной области перестройки. Для непрерывной перестройки спектра генерации использовали призму (4) из тяжелого

флинта, помещенную в резонатор. Перестройка осуществлялась вращением зеркала (5). Диапазон перестройки составлял 1,1–1,28 при ширине спектра генерации 3–15 нм. Длительность генерации менялась от 80 до 200 мкс. Внутри резонатора помещали реакционную кювету (3) — кварцевый цилиндр диаметром 1,6 и длиной 15 см. Фотолиз реакционной смеси осуществляли излучением двух импульсных ксеноновых ламп ИФП-200 с электрической энергией в импульсе до 400 Дж. Через регулируемое время задержки после фотолиза подавали зондирующий импульс лазера на F_2^- -центрах. Для вывода излучения из резонатора лазера использовали отражение от одной из рабочих поверхностей кристалла, скошенных под углом 5° к оси резонатора.

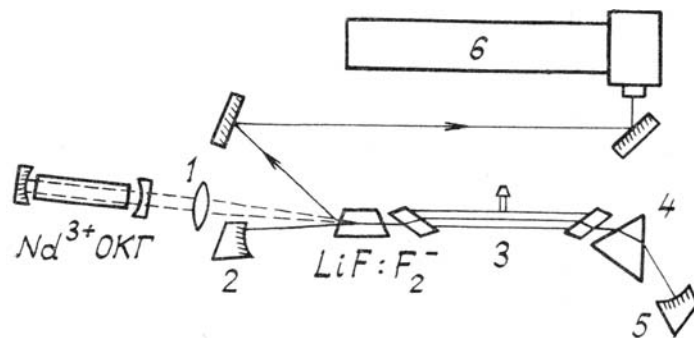


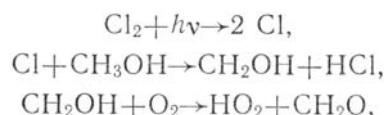
Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — фокусирующая система; 2, 5 — зеркала резонатора лазера на центрах окраски; 3 — реакционная кювета; 4 — призма; 6 — спектрограф

Регистрация спектра генерации лазера на центрах окраски осуществлялась фотографически на пленку И-3 с помощью лабораторного дифракционного спектрографа (6), изготовленного на основе автоколлимационной камеры УФ-90.

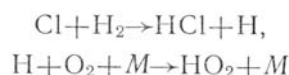
Практическое разрешение составляло 0,02 нм ($\approx 0,13 \text{ см}^{-1}$), обратная дисперсия 4,1–4,8 нм/см. Привязка спектра поглощения к длинам волн в диапазоне перестройки лазера проводилась по спектру поглощения атмосферы [12] и линиям излучения безэлектродных неоновых ламп с пересчетом длин волн в нужный порядок. Полученные спектры обрабатывали на микрофотометре ИФО-451.

В качестве источника радикалов HO_2 использовали фотолиз смесей хлора, кислорода и метилового спирта (или водорода) следующих составов: $Cl_2(0,2–0,5 \text{ Торр})$, $CH_3OH(0,1–2,5 \text{ Торр})$ и $O_2(9–15 \text{ Торр})$ или $Cl_2(3–4 \text{ Торр})$, $H_2(50–100 \text{ Торр})$ и $O_2(400 \text{ Торр})$.

Такие способы получения радикалов HO_2 хорошо известны и широко используются. Радикалы HO_2 образуются в результате протекания следующих реакций:



либо



Спектр, приведенный на рис. 2, получен при следующих условиях: $Cl_2(1,0 \text{ Торр})$, $CH_3OH(0,4 \text{ Торр})$, $O_2(10 \text{ Торр})$.

При наблюдении спектра с разными задержками по времени после фотолизирующего импульса в [11] обнаружили, что спектр исчезает приблизительно через $4 \cdot 10^3$ мкс, т. е. время жизни наблюдаемого промежуточного соединения мало. Кроме того, при добавлении в реакционную смесь оксида азота наблюдали резкое уменьшение времени жизни этого соединения. При отсутствии в кювете любой из составляющих смеси спектр не наблюдался. Далее, наблюдаемые линии обнаружены в области 1,22–1,27 мкм, что совпадает с областью максимума полосы поглощения $HO_2 \ ^2A'(001) \leftarrow \ ^2A''(000)$ [8].

Идентичный спектр наблюдали в системе $Cl_2-H_2-O_2$ [11], а единственным радикалом, являющимся общим для обеих систем, следует считать HO_2 .

Для окончательного подтверждения того факта, что наблюдаемый спектр принадлежит радикалу HO_2 , авторы работы [11] провели опыты с дейтерированным метанолом. Поскольку радикалы HO_2 образуются из имеющегося в смеси кислорода и атомов водорода из гидроксильной группы метанола, то при замене этого атома на атом дейтерия следовало ожидать появления радикала DO_2 . Действительно, при использовании спиртов CH_3OD и CD_3OD был зарегистрирован спектр с иным расположением линий и соотношением интенсивностей — спектр $DO_2 (\ ^2A' \leftarrow \ ^2A'')$. При использовании CD_3OH в работе [11] вновь наблюдали спектр радикала HO_2 .

Таким образом, авторами работы [11] с использованием кинетических методов показано, что наблюдаемый спектр принадлежит радикалу HO_2 .

3. Анализ спектра радикала HO_2

Рассмотрим вращательную структуру электронного перехода $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ радикала HO_2 . С учетом центробежной деформации вращательный терм $F(N, K)$ молекул, близких к вытянутому симметричному волчку, описывается формулой [13]:

$$F(N, K) = \frac{B+C}{2} N(N+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) \cdot \left[1 - \frac{3}{8} b^2 \right] K^2 + \\ + \Delta B_{\text{eff}}^K \cdot N(N+1) + \Delta D_{\text{eff}}^K \cdot N^2(N+1)^2 - D_K K^4 - D_{NK} N(N+1)K^2 - D_N \cdot N^2(N+1)^2, \quad (1)$$

где A — вращательная постоянная, соответствующая вращению вокруг оси волчка; ось волчка практически совпадает со связью $\text{O}-\text{O}$ в молекуле HO_2 ; B — вращательная постоянная, соответствующая вращению вокруг оси, перпендикулярной оси волчка, но лежащей в плоскости HO_2 ; C — вращательная постоянная, отвечающая вращению вокруг оси, перпендикулярной плоскости радикала (ось z); $b = \frac{C-B}{2A-B-C}$ — параметр асимметрии; D_K, D_{NK}, D_N — постоянные центробежного растяжения; $\Delta B_{\text{eff}}^K, \Delta D_{\text{eff}}^K$ — коэффициенты асимметрии, которые являются функциями b и K и принимают при близительные значения:

$$\Delta B_{\text{eff}}^K = \begin{cases} \left[A - \frac{B+C}{2} \right] \frac{1}{4} b^2, & \text{для } K=0 \text{ и } K \geq 3; \\ \left[A - \frac{B+C}{2} \right] \left(\pm \frac{1}{2} b + \frac{1}{4} b^2 \right) & \text{для } K=1; \\ \left[A - \frac{B+C}{2} \right] \frac{1}{8} (2 \pm 1) b^2 & \text{для } K=2. \end{cases} \\ \Delta D_{\text{eff}}^K = \begin{cases} -\frac{1}{8} b^2 \left[A - \frac{B+C}{2} \right] & \text{для } K=0; \\ \left[A - \frac{B+C}{2} \right] \left(-\frac{1}{32} b^2 \right) & \text{для } K=1; \\ \left[A - \frac{B+C}{2} \right] \frac{1}{48} (2 \pm 3) b^2 & \text{для } K=2; \\ 0 & \text{для } K \geq 3. \end{cases} \quad (2)$$

Знак \pm в этих формулах соответствует K -удвоению. Это удвоение максимально в уровнях с $K=1$. Оно увеличивается с ростом N и уменьшается с ростом K . Для молекулы столь слабой асимметрии, какой является HO_2 , все вращательные уровни с $K \geq 3$ можно считать нерасщепленными.

Исследуемый в настоящей работе электронный переход ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ молекулы HO_2 относится к переходам S -типа с ненулевым моментом перехода, направленным перпендикулярно плоскости молекулы. Правила отбора для переходов данного типа имеют вид

$$\Delta K = \pm 1 \text{ и } ++ \leftrightarrow +-, -+ \leftrightarrow --.$$

Используя формулы Поло [13] и правила отбора для электронно-колебательно-вращательных переходов, мы проанализировали некоторые из подполос, наблюдаемых в спектре HO_2 , независимо друг от друга. Приведение наблюдаемых волновых чисел линий к выражению

$$\nu = \nu^0 + XN(N+1) + YN^2(N+1)^2$$

позволило нам получить эффективные значения ν^0, X и Y , из которых затем были получены истинные значения вращательных постоянных. Приведение экспериментальных значений волновых чисел линий всех ветвей внутри ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ электронной полосы к квадратичной форме производилось с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Второй возможный метод определения вращательных постоянных — метод комбинационных разностей — в настоящей работе не применялся вследствие сложностей, возникших при идентификации слабых линий P и R -ветвей.

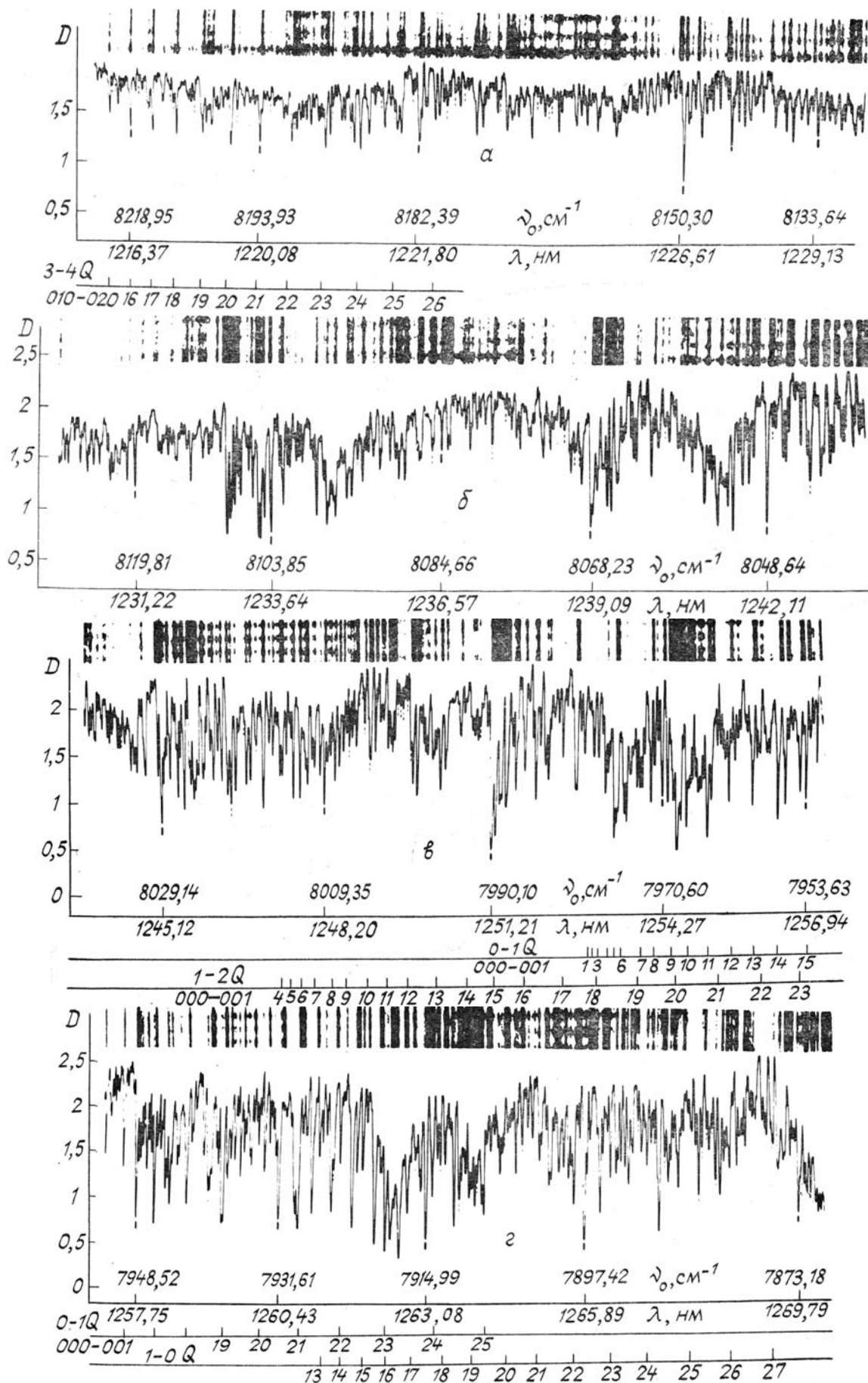


Рис. 2. Спектр радикала NO_2 в области 1,22 – 1,27 мкм

3.1. Анализ ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$ электронной полосы радикала HO_2

Наиболее заметной особенностью спектра являлась очень сильная последовательность линий, начинающихся при $\approx 7972 \text{ см}^{-1}$, которая была приписана $K'' = 0 \rightarrow K' = 1$ Q-ветви. Менее заметна в спектре $K'' = 1 \rightarrow K' = 0$ Q-ветвь, линии которой достигают максимальной интенсивности в области $7919,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

Таблица 1

Молекулярные постоянные $\text{HO}_2 \ {}^2A'(v_1v_2v_3) \leftarrow {}^2A''(v_1v_2v_3), \text{ см}^{-1}$			
Параметр	000—000	010—010	001—001
A''	20,357 ^в	20,943 ^б	20,309 ^д
B''	1,1179 ^в	1,1156 ^б	1,1072 ^а
C''	1,0565 ^в	1,0493 ^б	1,0350 ^а
$D_{N''}$	$3,93 \cdot 10^{-6}$ г	$3,94 \cdot 10^{-6}$ б	—
$D_{NK''}$	$1,156 \cdot 10^{-4}$ г	$1,114 \cdot 10^{-4}$ б	—
$D_{K''}$	$4,1/10^{-3}$ г	$5,156 \cdot 10^{-3}$ б	—
A'	1,0218 ^а	22,957 ^а	19,740 ^а
B'	1,0218 ^а	1,0253 ^а	1,0055 ^а
C'	0,9690 ^а	0,9727 ^а	0,9526 ^а
$D_{N'}$	$5,20 \cdot 10^{-6}$ а	—	—
$D_{NK'}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$ а	—	—
$D_{K'}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$ а	—	—
ν_0	7029,48 ^а	6924,22	6916,67
Частота колебания в ${}^2A''$	—	1390 ^а	1097,6 ^д
Частота колебания в ${}^2A'$	—	1285 ^а	984,8 ^а

Примечание, а—по данным работы [10], б—[16], в—[15], г—[14], д—[17].

Используя результаты приведения линий наиболее сильных $K'' = 0 \rightarrow K' = 1$ Q и $K'' = 1 \rightarrow K' = 0$ Q-ветвей к квадратичной форме $N(N+1)$, а также наиболее точные значения вращательных постоянных для основного состояния ([14, 15], табл. 1), мы получили следующие значения вращательных постоянных ${}^2A'(001)$ состояния:

$$\begin{aligned}
 A' &= 19,74 \pm 0,074 \text{ см}^{-1}; & D_{N'} &= 1,1044 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1} \\
 B' &= 1,019 \pm 0,000 \text{ см}^{-1}; & D_{NK'} &= 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\
 C' &= 0,9661 \pm 0,000 \text{ см}^{-1}; & D_{K'} &= 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}; \\
 \nu_0({}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)) &= 7960,938 \pm 0,074 \text{ см}^{-1}; \\
 \nu_3({}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)) &= 931,46 \pm 0,074 \text{ см}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Полученные значения вращательных постоянных и колебательных частот позволили нам полностью рассчитать структуру полосы ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$. Сравнивая рассчитанные значения волновых чисел с экспериментальными данными, мы описали (помимо $K'' = 0 \rightarrow K' = 1$ и $K'' = 1 \rightarrow K' = 0$ Q) и некоторые другие менее интенсивные ветви. Спинового расщепления мы не наблюдали ни в одной из описанных ветвей.

$\Delta K = 0$ переходы (параллельная полоса). Авторы работ [7, 10] при анализе ${}^2A''(000) \leftarrow {}^2A'(000)$ эмиссионной полосы отмечали присутствие аномальных неприписанных линий в районе начала полосы. В работе [10] все аномальные линии были приписаны R-ветвям запрещенных $\Delta K = 0$ переходов. Аналогичную картину наблюдали и мы при анализе ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$ перпендикулярной полосы. Необходимо отметить, что при анализе спектра сложно было установить, принадлежат ли наблюдаемые в спектре аномальные линии ($\Delta K = 0$) к переходам типа $++ \leftrightarrow -+$, $+- \leftrightarrow --$, либо к переходам типа $++ \leftrightarrow ++$, $-+ \leftrightarrow -+$ вследствие близости значений волновых чисел соответствующих линий. Однако при анализе спектра нам удалось обнаружить достаточно сильную $K'' = 0 \rightarrow K' = 0$ Q-ветвь. Появление ее невозможно, если переходы подчиняются правилам отбора $++ \leftrightarrow -+$. На основании этого был сделан вывод, что все аномальные линии принадлежат к переходам типа $++ \leftrightarrow ++$ и $-+ \leftrightarrow -+$ запрещенным в соответствии с правилами отбора, приведенными выше.

3.2. Анализ ${}^2A'(020) \leftarrow A''(010)$ перехода.

При анализе ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$ полосы нам не удалось соотнести достаточно сильную и хорошо разрешенную систему линий в высокочастотной области спектра 8240 см^{-1} с какими бы то ни было ветвями указанной полосы. Единственным переходом, который мог бы осуществляться в данной спектральной области для молекулы HO_2 является ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$ горячий переход. Вследствие того, что этот переход до сих пор никем не наблюдался, отсутствовали данные и о вращательных постоянных верхнего ${}^2A'(020)$ состояния. Предположив, что вращательные постоянные ${}^2A'(020)$ состояния не очень сильно отличаются от аналогичных значений для ${}^2A'(010)$ состояния, которые были определены в работе [10], мы рассчитали в первом приближении вращательную структуру ${}^2A'(020) \leftarrow A''(010)$ горячего перехода. На основании проведенных расчетов мы установили, что наблюдаемая в области 8240 см^{-1} система линий могла быть соотнесена с $K'' = 3 \rightarrow K' = 4$ Q-ветвью перехода ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$. Последующий МНК анализ данной ветви позволил нам рассчитать эффективные значения вращательных постоянных ν° , X , Y , из которых были получены значения молекулярных постоянных ${}^2A'(020)$ состояния:

$$\begin{aligned}A' &= 22,957 \pm 0,052 \text{ см}^{-1}; \\B' &= 1,0284 \pm 0,000 \text{ см}^{-1}; \\C' &= 0,9755 \pm 0,000 \text{ см}^{-1}; \\D_{N'} &= 1,3729 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}; \\v_0({}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)) &= 8070,166 \pm 0,052 \text{ см}^{-1}; \\v_2({}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)) &= 1145,95 \pm 0,052 \text{ см}^{-1}.\end{aligned}$$

Мы предполагали при этом неизменность значений D_{NK} и D_K при переходе ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$. Полученные нами значения дали возможность оценить величину постоянной энгармонизма для деформационного колебания. Она оказалась равной $X'_{22} = -69,55 \text{ см}^{-1}$.

С использованием полученных значений вращательных постоянных ${}^2A'(020)$ состояния был проведен повторный расчет вращательной структуры полосы ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$. Сопоставив расчетные значения и экспериментальные данные волновых чисел линий, нам удалось описать (помимо $K'' = 3 \rightarrow K' = 4$ Q) несколько других ветвей внутри указанного перехода (табл. 2).

Для ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$ полосы мы также наблюдали запрещенные $\Delta K = 0$ переходы, интенсивность которых, однако, была ниже, чем для соответствующих переходов ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$. Всего мы идентифицировали около 850 линий. Некоторые из них даны в табл. 2.

4. Обсуждение результатов

Анализ в ближней ИК-области абсорбционных полос в диапазоне $1,22 - 1,27 \text{ мкм}$ позволил получить большое количество новой спектроскопической информации, касающейся ${}^2A'$ электронного состояния радикала HO_2 . Анализ выявил, однако, две важные проблемы: присутствие сильных $\Delta K = 0$ линий в ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ переходе C-типа; серьезные различия в значении ν_3 ${}^2A'$ полученном нами и приведенном в работе [10]. Рассмотрим последовательно эти вопросы.

4.1. Присутствие сильных $\Delta K = 0$ линий в ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ переходе C-типа

Присутствие слабых запрещенных $\Delta K = 0$ полос в электронных переходах C-типа $\Delta K = \pm 1$ наблюдали и для других трехатомных молекул — HCO , HNF , HSiBr , HSiCl . Их появление связывали с поворотом осей. Однако, как показал анализ, проведенный в [10], вращательная постоянная A меняется лишь с $20,358$ до $19,74 \text{ см}^{-1}$ при переходе $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ радикала HO_2 , а следовательно, молекулярная геометрия при указанном переходе должна меняться незначительно. Это подтверждается малым изменением валентного угла HOO от 104° в ${}^2A''$ электронном состоянии до $192,7^\circ$ в ${}^2A'$ электронном состоянии [10]. Ввиду этого, механизм поворота осей может быть отвергнут в качестве главной причины, вызывающей появление $\Delta K = 0$ линий в спектре HO_2 .

Другие причины, такие как учет недиагональных элементов тензора спин-вращательного взаимодействия в ${}^2A'$ электронном состоянии HO_2 [14] и Реннер-Теллеровское взаимодействие между колебательными уровнями ${}^2A'$ и ${}^2A''$ электронных состояний [10], также не могут объяснить ряд явлений, наблюдаемых нами при анализе спектра радикала HO_2 (например, того факта, что $\Delta K = 0$ переходы для ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$ не слабее аналогичных для ${}^2A'(000) \leftarrow {}^2A''(000)$). Поэтому в качестве главной причины, обуславливающей появление сильных $\Delta K = 0$ линий, мы предположили взаимодействие вращения с электронно-колебательным движением, т.е. кориолисово взаимодействие уровней ${}^2A'(001)$ и ${}^2A'(010)$, расщепление между которыми $\approx 250 \text{ см}^{-1}$. Это предположение согласуется с правилом Яна, согласно которому два колебания вращающейся молекулы будут взаимодействовать вследствие возникновения сил Кориолиса только в том случае, когда произведение их электронно-колебательных типов симметрии содержит тип симметрии вращения [18].

Экспериментальные и расчетные значения положения линий перехода ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$

N	Экспериментальные положения линий, см^{-1}	Разность между экспериментом и расчетом	N	Экспериментальные положения линий, см^{-1}	Разность между экспериментом и расчетом
1	2	3	1	2	3
${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$ переход $K''=0 \rightarrow K'=1$ Q-ветвь					
1	7979,509	0,043	15	7953,675	0,037
2	7979,009	-0,024	16	7950,184	0,038
3	7978,410	0,024	17	7946,394	-0,037
4	7977,414	-0,107	18	7942,522	0,028
5	7976,561	0,121	19	7938,304	-0,026
6	7975,105	-0,037	20	7933,964	0,023
7	7974,503	-0,124	21	7929,492	0,167
8	7971,911	0,016	22	7924,564	0,083
9	7969,971	0,026	23	7919,509	0,101
10	7967,804	0,028	24	7914,289	0,185
11	7965,390	0,001	25	7908,571	0,003
12	7962,819	0,037	27	7896,813	0,015
13	7959,991	0,036	28	7890,656	0,096
14	7956,962	0,055			
$K''=1$ (нижняя компонента) $\rightarrow K'=1$ (верхняя компонента) R-ветвь					
2	7966,128	0,075	19	7974,212	0,046
5	7970,578	0,093	20	7973,167	-0,088
7	7972,662	-0,107	21	7972,146	-0,027
8	7973,753	0,063	22	7971,037	0,121
10	7975,105	-0,002	23	7969,477	0,000
11	7975,695	0,068	24	7967,804	-0,051
12	7975,903	-0,079	25	7966,128	0,082
13	7976,092	-0,097	26	7964,143	0,100
15	7976,092	-0,056	27	7961,799	-0,044
16	7975,903	0,008	28	7959,462	0,020
18	7974,949	0,042			
${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$ переход $K''=3 \rightarrow K'=4$ Q-ветвь					
6	8238,421	0,051	18	8212,827	-0,028
7	8237,260	0,043	19	8209,469	-0,029
9	8234,480	0,074	20	8205,982	0,048
10	8232,837	0,096	21	8202,131	-0,025
12	8228,843	-0,037	22	8198,139	-0,024
13	8226,626	-0,055	23	8193,934	-0,013
14	8224,291	-0,006	24	8189,624	0,009
15	8221,720	-0,007	26	8179,950	0,036
16	8218,952	-0,013	27	8174,665	-0,088
17	8216,022	0,012			
$K''=1$ (верхняя компонента) $\rightarrow K'=1$ (нижняя компонента) R-ветвь					
4	8079,842	-0,087	18	8070,571	-0,069
5	8080,749	-0,045	19	8068,224	0,113
6	8081,543	0,110	20	8065,331	-0,087
8	8081,983	-0,041	21	8062,269	0,030
9	8081,983	0,009	23	8055,173	-0,079
12	8080,341	-0,066	24	8051,308	-0,020
16	8074,868	-0,043	26	8042,544	-0,046
17	8072,930	0,024	27	8037,708	-0,056

Рассмотрим электронно-колебательный переход ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$. Поскольку в непосредственной близости от ${}^2A'(001)$ состояния находится ${}^2A(010)$ состояние, которое может взаимодействовать с ${}^2A'(001)$ состоянием, то оказывается возможным переход с высших вращательных уровней ${}^2A'(001)$ состояния на уровни ${}^2A'(010)$ состояния. Поскольку смешивание обусловлено вращением вокруг оси Z, то возмущать друг друга могут уровни со значениями K, отличающимися на ± 1 [13]. На рис. 3 приведена схема энергетических уровней для этого случая.

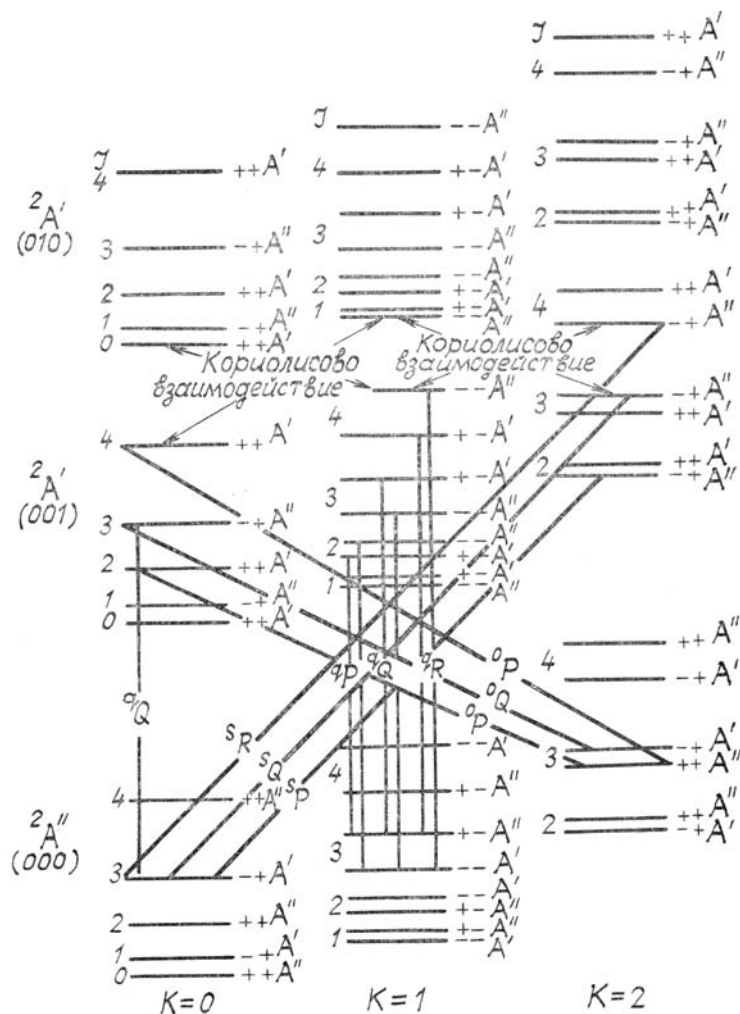


Рис. 3. Переходы между вращательными уровнями, обусловленные кориолисовым взаимодействием ${}^2A'(010)$ и ${}^2A'(001)$ электронно-колебательных состояний. Стрелками соединены электронно-колебательные состояния, вращательные уровни которых взаимодействуют между собой. Значения J для взаимодействующих вращательных уровней равны

Кориолисово взаимодействие может иметь место лишь между состояниями, имеющими одинаковые значения J (или N) и относящимися к одинаковым электронно-колебательно-вращательным типам симметрии (последние указаны на рис. 3 рядом с соответствующими свойствами симметрии вращательных волновых функций).

Как видно из рис. 3, электронно-колебательные уровни состояния ${}^2A'(001)$ с $K = 0$ смешиваются с уровнями состояния ${}^2A'(010)$ с $K = 1$; уровни состояния ${}^2A'(001)$ с $K = 1$ смешиваются с уровнями состояния ${}^2A'(010)$ с $K = 0$ и 2 и т.д. Поэтому возможны переходы с $\Delta K = 0$ и ± 2 то есть в подполосах образуются ветви q , s и o . Переходы осуществляются в соответствии с правилами отбора $++ \leftrightarrow ++$, $-+ \leftrightarrow -+$, $-- \leftrightarrow --$ и $+- \leftrightarrow +-$. Указанные переходы запрещены приведенными выше правилами отбора для типов симметрии асимметричного волчка. Однако эти правила отбора нестрогие; строгие же правила отбора для электронно-колебательно-вращательных типов симметрии, несмотря на нарушение правил отбора для вращательных типов симметрии, тем не менее удовлетворяются (согласно этим правилам для молекул точечной группы симметрии C_s разрешенным электронно-колебательно-вращательным переходом является переход $A'' \rightarrow A'$ [13]).

Таким образом, предложенный механизм, по-видимому, объясняет не только появление в спектре переходов с $\Delta K = 0$, но и тот факт, что наблюдаемые переходы подчиняются «аномальным» правилам отбора $++ \leftrightarrow ++$ и $-+ \leftrightarrow -+$.

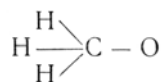
4.2. Различия в ν_3 радикала HO_2 (${}^2A'$)

Полученное нами значение $\nu_3 = 931,46 \text{ см}^{-1}$ согласуется с результатами исследования абсорбционного спектра HO_2 [7], но находится в серьезном противоречии с $\nu_3 = 985 \text{ см}^{-1}$, полученным в [10] при исследовании эмиссионного спектра высокого разрешения. Однако это значение ν_3 [10] получено при анализе ${}^2A''(001) \rightarrow {}^2A'(001)$ горячего перехода, т. е. оценено лишь косвенно. Авторы [19], например, считают, что по крайней мере некоторые из линий, приписанные в работе [10] к $\nu_3' = 1 \rightarrow \nu_3'' = 1$ переходам с низших K' уровней, на самом деле принадлежат более интенсивным $\nu_3' = 0 \rightarrow \nu_3'' = 0$ переходам с высоких K' уровней, поэтому значение ν_3 оценено в [10] неверно.

4.3. Неприписанные линии в спектре

При анализе спектра мы обнаружили сильную последовательность линий в области $7917 - 7927 \text{ см}^{-1}$, которая не описывалась ни одной из ветвей ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$ и ${}^2A'(001) \leftarrow {}^2A''(000)$ переходов. Мы предполагаем, что эта последовательность линий может соответствовать $K'' = 0 \rightarrow K' = 1$ Q-ветви ${}^2A'(002) \leftarrow {}^2A''(001)$ горячего перехода.

Помимо этого нам не удалось описать высокочастотный кант в области $8252,4 \text{ см}^{-1}$. Одним из радикалов, помимо HO_2 , который, по нашему мнению, мог бы давать этот кант, является радикал CH_3O



5. Заключение

Таким образом, в данной статье рассмотрен абсорбционный спектр высокого разрешения радикала HO_2 в области $1,22 - 1,27 \text{ мкм}$. В приближении слабоасимметричного вытянутого волчка рассчитана вращательная структура полос $\tilde{A}^2A'(001) \leftarrow \tilde{X}^2A''(000)$ и $\tilde{A}^2A'(020) \leftarrow \tilde{X}^2A''(010)$ и получены новые спектроскопические данные: вращательные постоянные ${}^2A'(001)$ и ${}^2A'(020)$ состояний и колебательные частоты ν_2 и ν_3 состояния ${}^2A'$.

1. Milligan D.E., Jacox M.E. /J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 2687.
2. Ritchie R.K., Walsh A.D. /Proc. Roy. Soc. (Lond.). 1962. V. A267. P. 395.
3. Ritchie R.K., Walsh A.D., Warsop P.A. /Proc. Roy. Soc. (Lond.). 1962. V. A266. P. 257.
4. Douglas A.E., Huber K.P. /Can. J. Phys. 1965. V. 43. P. 74.
5. Walsh A.D. /J. Chem. Soc. 1953. V. 8. P. 2288.
6. Becker K.H., Fink E.H. et al. /J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4623.
7. Hunziker H.E., Wendt H.R. /J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4622.
8. Becker K.H., Fink E.H. et al. /J. Chem. Lett. 1978. V. 54. P. 191.
9. Freedman P.A., Jones W.J. /J. Chem. Soc. Faraday Trans 11. 1976. № 72. P. 207.
10. Tuckett R.P., Freedman P.A. et al. /Mol. Phys. 1979. V. 37. № 2. P. 379; V. 37. № 2. P. 403.
11. Булатов В. П. и др. /Краткие сообщения по физике. 1986. № 8. С. 46.
12. Swensson J.W. et al. The Solar Spectrum from 7498 to 12016 Å. Table of measures and identifications Liege, Belgique, 1970.
13. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М.: Мир, 1969.
14. Saito S. /J. Mol. Spect. 1977. V. 65. P. 229.
15. Barnes C.E., Brown J.M. et al. /J. Mol. Spect. 1987. V. 72. P. 86.
16. Nagai K., Endo Y. et al. /J. Mol. Spect. 1982. V. 89. P. 520.
17. Johns J.W.C., McKellar A.R. W. et al. /J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3957.
18. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Издательство ИЛ, 1949.
19. Holstein K.J., Fink E.H. et al. /J. Mol. Spect. 1983. V. 99. P. 231.

Институт химической физики АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
15 марта 1989 г.

V.P. Bulatov, F.N. Dzegilenko, V.A. Lozovsky, Yu.V. Matiagin,
O.M. Sarkisov and E.A. Sviridenkov. **Absorption Band System of HO_2 within 1.22 to 1.27 μm Spectral Range.**

The ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ electronic spectrum of HO_2 in the range 1.22 to $1.27 \mu\text{m}$ has been recorded with high resolution (0.13 cm^{-1}) using intracavity laser absorption spectroscopy (ILAS) technique. Polo's formulae for a near-prolate asymmetric tops have been used. The analysis of the spectrum has yielded accurate molecular constants for (001) and (020) vibrational levels of \tilde{A}^2A' electronic state. Forbidden $\Delta K = 0$ transitions are observed. The probable mechanism for their existence is believed to be a Coriolis interaction between ${}^2A'(001)$ and ${}^2A'(010)$ levels. Vibrational hotband ${}^2A'(020) \leftarrow {}^2A''(010)$ is also observed.