

А.Д. Быков, О.В. Науменко, Л.Н. Синица

НОВЫЙ РЕЗОНАНС В МОЛЕКУЛЕ H₂O

Выполнен анализ энергетических уровней с $J \leq 5$ колебательных состояний, принадлежащих к первой декаде резонирующих состояний H₂¹⁶O. Обнаружено, что сильная зависимость недиагональных матричных элементов обратного тензора инерции b_{zz} от координаты изгибного колебания приводит к новому типу резонанса — высоковозбужденному локальному резонансу, в английском варианте — HEL-резонансу (*highly excited local*).

HEL-резонанс связывает высоковозбужденные по V_2 состояния с $\Delta V_2 = \pm 5$, принадлежащие к разным резонансным полиадам, и носит локальный характер.

Существенную роль в атмосферном поглощении излучения оптического диапазона играет водяной пар. В связи с этим исследования особенностей формирования колебательно-вращательного энергетического спектра молекулы воды вызывают интерес не только специалистов в области молекулярной спектроскопии, но и специалистов по физике атмосферы [1].

В последние годы обнаружен ряд новых явлений в колебательно-вращательной динамике молекулы воды. В серии работ (см., например [2–3]) обнаружено, что колебательно-вращательное взаимодействие при сильном вращательном возбуждении может существенно перестраивать энергетический спектр. Наличие в молекуле воды изгибного колебания большой амплитуды приводит к аномально быстрому росту вращательных и центробежных постоянных [4–5], возникновению преддиссоционного барьера при возбуждении изгибного колебания [6]. По-видимому, сильное колебательное возбуждение может привести также и к новым резонансным эффектам.

Обычная схема построения эффективного вращательного гамильтониана для полиад взаимодействующих колебательных состояний гамильтониана для полиад взаимодействующих колебательных состояний H₂O предусматривает наличие случайных резонансов трех типов [7–9]:

Кориолиса для состояний

$$V_1, V_2, V_3, \text{ и } V_1 \pm 1, V_2, V_3 \mp 1;$$

$$V_1, V_2, V_3, \text{ и } V_1, V_2 \pm 2, V_3 \mp 1;$$

Ферми для состояний

$$V_1, V_2, V_3, \text{ и } V_1, \pm 1, V_2 \mp 2, V_3;$$

Дарлинга-Деннисона для состояний

$$V_1, V_2, V_3 \text{ и } V_1 \pm 2, V_2, V_3 \mp 2, \quad (1)$$

а также некоторых их комбинаций.

В то же время гамильтониан молекулы типа H₂O содержит член

$$b_{zz}(\theta) J_z^2 = \frac{b_{zz}^e}{1 + \cos \theta} J_z^2, \quad b_{zz}^e = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}, \quad (2)$$

сильно зависящий от координаты θ , описывающей «большое» изгибное колебание (θ -угол между связями ОН, μ -приведенная масса и r_e — равновесная длина связи [6]). Вследствие этого при возбуждении одного или нескольких квантов изгибного колебания недиагональные матричные элементы обратного тензора инерции $b_{zz}(\theta)$ могут стать значительными по величине (при $\theta \rightarrow \pi$, $b_{zz}(\theta) \rightarrow \infty$) и привести к нарушению условия применимости теории возмущения, то есть к возникновению новых резонансных взаимодействий.

В настоящей статье приведен анализ энергетической структуры первой декады H₂O и обнаружено, что аномальная зависимость недиагональных матричных элементов b_{zz} от изгибного колебания приводит к возникновению резонанса нового типа между высоковозбужденными состояниями моле-

кулы H_2O , не связанного с обычными резонансами (1). К первой декаде взаимодействующих колебательных состояний H_2O относятся состояния, перечисленные в табл. 1. Колебательно-вращательные уровни энергии для восьми из них, обозначенных «звездочкой» приведены в [10]. При решении обратной задачи для первой декады необходимо учитывать состояния (060), (041), (140), которые соответствуют высокой степени возбуждения изгибного колебания большой амплитуды. Как известно [4, 5], расчет колебательно-вращательных уровней этих состояний требует применения специальных методов, поскольку матричные элементы эффективного гамильтониана, представленного в виде традиционного степенного ряда теории возмущений, расходятся уже при малых значениях квантового числа K_a . Вследствие этого для расчетов уровней энергии мы использовали метод аппроксимантов Паде-Бореля, предложенный в [11]. При расчете центров полос E_V заново решалась обратная колебательная задача. Для оценки вращательных и центробежных постоянных состояний типа (0 V_2 0) применялись формулы [4], для других состояний использовались обычные серийные формулы. Для оценок резонансных постоянных использовались их значения для нижних резонансных полиад, приведенные в литературе, и известные формулы, описывающие их колебательную зависимость [8].

Решение обратной задачи с учетом всех возможных резонансных взаимодействий (1), а также их комбинаций для восьми колебательных состояний из табл. 1 (использовались уровни энергии до $J = 5$) показало наличие сильного возмущения уровней энергии состояния (220) с $K_a = 1$. Исключение этих уровней из процесса подгонки позволяет найти набор вращательных, центробежных и резонансных постоянных для всех состояний, (в том числе и для (220)), причем воспроизведение экспериментальных данных хорошее.

Таблица 1

Энергии колебательных состояний молекулы H_2O в области 1 мкм, см^{-1}

V_1	V_2	V_3	E_V
0	0	3*	11032
1	0	2*	10869
2	0	1*	10613
3	0	0*	10600
0	2	2*	10522
1	2	1*	10329
2	2	0*	10284
0	4	1*	9834
1	4	0	9728
0	6	0	8908
0	7	0	10205

В то же время для уровней с $K_a = 1$ состояния (220) расчетные значения уровней энергии сильно отличаются от экспериментальных. Эти отклонения приведены в табл. 2. Они могут быть объяснены наличием еще одного резонансного взаимодействия между (220) и каким-либо близким к нему колебательным состоянием. Однако различные варианты решения обратной задачи, включающие учет резонансных взаимодействий внутри декады, не позволяют объяснить наблюдающиеся отклонения, и вращательное возмущение уровней с $K_a = 1$ должно объясняться взаимодействием с состояниями, относящимися к другим резонансным полиадам H_2O . Заметим, что перемешивание уровней состояний из разных резонансных полиад водяного пара («квадрупольный» резонанс) ранее было отмечено в [13, 14].

Близким по энергии к (220) является состояние (070), принадлежащее ко второй декаде резонирующих состояний. Центры полос (220) и (070) сдвинуты на величину около 80 см^{-1} , однако из-за большого значения вращательной постоянной $A \sim 138 \text{ см}^{-1}$ для (070) уровни энергии с $K_a = 1$ оказываются близкими. Можно показать, что резонанс между состояниями (220) и (070) определяется недиагональным матричным элементом обратного момента инерции типа:

$$F_K^{V_2 V'_2} = \langle V_2 | b_{zz}(\theta) | V'_2 \rangle \simeq C \alpha^{V_2 + V'_2}. \quad (3)$$

Здесь C — постоянная, $\alpha = 12$ и F_K — резонансная постоянная. Оценочная формула (3) была получена при решении модельной задачи для изгибного колебания H_2O с потенциалом Пешля-

Теллера, параметры потенциала брались из [12]. Как видно из (3), F_k быстро возрастает с увеличением колебательных квантовых чисел изгибного колебания. При этом вследствие близости уровней резонансные поправки к энергии могут стать большими уже при значении резонансной постоянной $F_k = 1$, что собственно и объясняет наблюдаемые возмущения. На рис. 1 приведены уровни энергии для $J = 1, 2$ и 3 колебательных состояний (220) и (070). Можно видеть, что значительным может быть только взаимное влияние уровней с $K_a = 1$, различие в энергии уровней для $K = 0, 2, 3$ очень большое. Как следствие локальности резонанса, при исключении возмущенных уровней состояния (220) из решения обратной задачи, оказывается возможным не учитывать и состояние (070) и решать обратную задачу, пренебрегая резонансным взаимодействием между ними, как это и было сделано в [15] при анализе состояний первой декады H_2^{18}O .

Таблица 2

Восстановление уровней энергии состояния (220) без учета (а) и с учетом (б) HEL-резонанса, см^{-1}

J	K_a	K_c	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta = E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$	
				а	б
1	1	1	10324,80	1,27	-0,02
1	1	0	10330,73	1,17	-0,04
2	1	2	10365,17	1,25	0,03
2	1	1	10382,85	1,01	-0,01
3	1	3	10425,12	1,13	0,05
3	1	2	10460,06	0,82	0
4	1	4	10504,03	0,90	0
4	1	3	10561,03	0,62	0
5	1	5	10601,27	0,58	-0,04

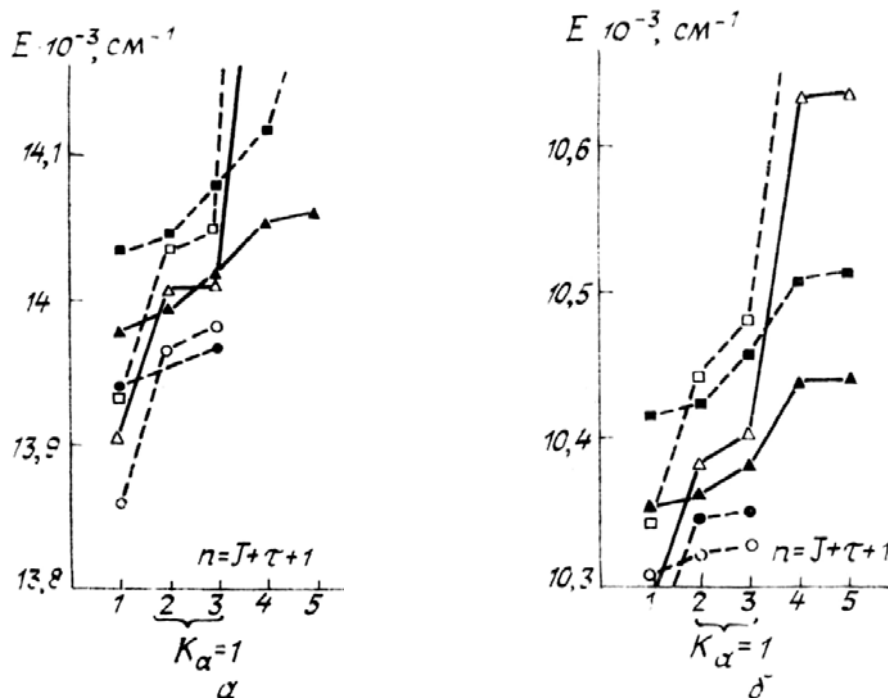


Рис. 1. Локальный резонанс уровней с $J = 1$ (светлые и темные кружки), $J = 2$ (светлые и темные треугольники), $J = 3$ (светлые и темные квадраты) для высоко-возбужденных состояний: а) (170) — светлые фигуры (122) — темные; б) (070) — светлые, (220) — темные ($\tau = K_a - K_c$)

Учет резонанса между колебательными состояниями (220) и (070) позволяет полностью объяснить наблюдающиеся аномалии в энергетическом спектре. Стандартное отклонение составляет $0,014 \text{ см}^{-1}$, максимальное отклонение — $0,06 \text{ см}^{-1}$ для всех уровней, участвующих в подгонке. Найденный набор параметров использовался для анализа спектра водяного пара, полученного на Фурье спектрометре [10], что позволило дополнительно найти три новых уровня энергии состояния (022). Это уровни 2 1 2 (энергия $10602,9148 \text{ см}^{-1}$), 3 1 3 ($10663,4088 \text{ см}^{-1}$), 3 2 1 ($10747,0466 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 3

Предсказание уровней энергии для состояния (121) с $J = 6$, см^{-1}

J	K_a	K_c	$E_{\text{расч}}$	$\Delta = E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$
6	0	6	10761,02	-0,02
6	1	6	10762,05	0
6	1	5	10872,36	0,01
6	2	5	10888,26	-0,05
6	2	4	10939,55	0,01
6	3	4	11005,40	0,14
6	3	3	11016,35	0,11
6	4	3	11140,14	0,07
6	4	2	11140,22	0,08
6	5	2	11301,25	0,04
6	5	1	11301,14	-0,01
6	6	1	11493,23	0,35
6	6	0	11493,24	0,22

Восстановленные в процессе решения обратной задачи значения спектроскопических постоянных хорошо согласуются с предварительно проведенными оценками и аналогичными постоянными для нижних резонансных полиад H_2O . Постоянные обладают хорошей предсказательной способностью. Так, все известные экспериментальные уровни для $J = 6$, $K_a = 5$ (65 значений) предсказываются со средней ошибкой $0,037 \text{ см}^{-1}$. В качестве примера в табл. 3 приведено предсказание уровней энергии с $J = 6$ состояния (121). Для более высоких J , как показывают приведенные нами оценки, возможно наличие резонансов между состояниями (201), (102), (300), (003) и (150), (051).

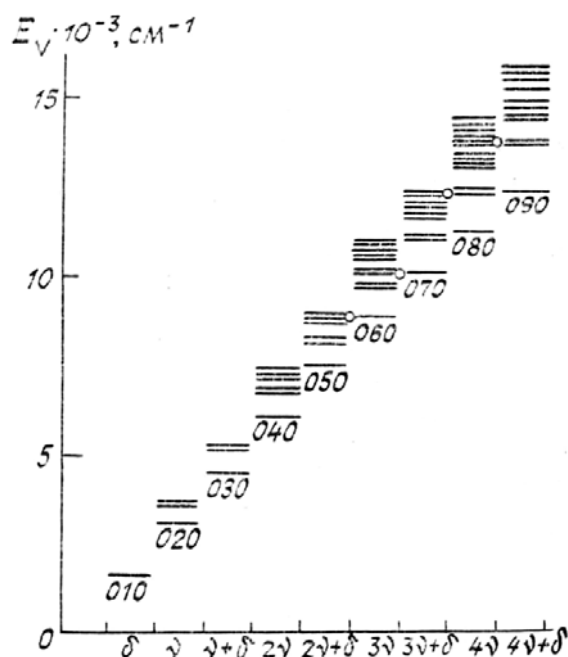


Рис. 2. Схема колебательных состояний молекулы H_2O

На рис. 2 приведена схема колебательных уровней энергии H_2O , откуда следует, что ряд высоковозбужденных по V_2 колебательных уровней отзывается близким по энергии к состояниям нижних резонансных полиад, причем резонансы также носят локальный характер, как это можно видеть из рис. 1, а. Анализ состояний второй гексады $2\nu+8$ показывает, что в энергетическом спектре наблюдаются возмущения, вызванные, как и в нашем случае, взаимодействием состояний (012) и (060) с $\Delta V_2 = 5$ и $\Delta V_3 = -2$.

Проведенный нами анализ энергетической структуры полиад 4ν и $4\nu+8$ также указывает на возможность резонансных взаимодействий нового типа. Таким образом, обнаруженный случайный резонанс носит систематический характер; начиная с определенной колебательной энергии, он связывает все резонансные полиады и должен учитываться при анализе спектров поглощения и энергетической структуры высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы воды.

Найденный локальный резонанс для высоковозбужденных колебательных состояний связан с сильным центробежным эффектом, проявляющимся при возбуждении изгибного колебания большой амплитуды. Он обусловлен большой величиной матричных элементов обратного момента инерции. В этом смысле новый резонанс качественно отличается от ранее рассматривавшихся в молекуле воды случайных резонансов Кориолиса, Дарлинг-Деннисона и Ферми, которые связаны с ангармоническими и Кориолисовыми постоянными. Новый резонанс связывает состояния с большими изменениями колебательных квантовых чисел:

$$V_1, V_2, V_3 \text{ и } V_1 \pm 2, V_2 \mp 5, V_3, \\ V_1, V_2, V_3 \text{ и } V_1, V_2 \mp 5, V_3 \pm 2. \quad (4)$$

Возможно также смешивание состояний V_1, V_2, V_3 и $V_1 \pm 1, V_2 \pm 5, V_3 \pm 1$.

При учете нового случайного резонанса схема построения резонансных полиад для молекулы воды становится неприменимой. Высоковозбужденные колебательные состояния разных полиад эффективно смешиваются вследствие сильного центробежного эффекта, образуя единый резервуар колебательных состояний, определяющий физические и химические свойства молекулы.

Учитывая особенности проявления этого резонанса, а именно его локальный характер, существование только для высоковозбужденных состояний, его можно назвать HEL (*highly excited local*) – локальный резонанс для высоковозбужденных состояний.

По-видимому, возможны аналогичные резонансные взаимодействия, связанные с сильным центробежным эффектом, между высоковозбужденными состояниями в изотопозамещенных молекулах H_2^{17}O , H_2^{18}O , HDO , H_2S , H_2Se и других, имеющих колебание большой амплитуды.

1. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. // Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 247 с.
2. Жилинский Б.И., Павлюченков Н.П. // ДАН СССР, Физика. 1986. Т. 289. С. 852.
3. Павлов-Веревкин В.Б., Жилинский Б.И. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 46.
4. Starikov V.I., Tyuterev V.G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 95. P. 2887.
5. Makushkin Yu.S., Naumenko O.V., Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 103. P. 221.
6. Makarevich J. // J. Pliys., В: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. 3631.
7. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. P. 142.
8. Kwan Y.Y. // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 260.
9. Ulenikov O.N., Ushakova G.A. // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 117. P. 195.
10. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., Chevillard J.-P. // Can. J. Phys. 1989. V. 67. P. 1065.
11. Polyanski O.L. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 79.
12. Makarevich J. // Mol. Phys. 1990. V. 49. P. 903.
13. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rao K.N. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 75. P. 339.
14. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // Can. J. Phys. 1988. V. 66. P. 997.
15. Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N., Levashkin I.V. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 144. P. 1.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
12 октября 1990 г.

A. D. Bykov, O. V. Naumenko, L. N. Sinitsa. A New Resonance in H_2O Molecule.

The energy levels with $J \leq 5$ of vibrational states, belonging to the first decade of interacting states of H_2^{16}O , are analyzed. It is found that a strong dependence of the nondiagonal matrix elements of reciprocal inertia tensor b_{22} on bending vibration coordinate leads to a new type of resonance: HEL (*highly excited local*) resonance.

HEL-resonance connects highly excited over V_2 states with $\Delta V_2 = \pm 5$ belonging to different resonance polyads and has a local character.