

А.Д. Быков, С.С. Воронина, М.М. Макогон

Полоса поглощения водяного пара в области 270 нм: механизм переноса интенсивности

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 11.09.2003 г.

Выполнен анализ взаимодействия основного \tilde{X}^1A_1 и возбужденного \tilde{B}^1A_1 электронных состояний молекулы воды, который показал, что центробежное отклонение вблизи линейной конфигурации приводит к их существенному перемешиванию (в случае, когда волновые функции локализируются вблизи линейной конфигурации). Как результат, переходы на высокие изгибные состояния, такие как $(0V_20)$ с $V_2 \sim 20$, в пределах основного электронного состояния могут быть интенсивными благодаря переносу интенсивности от сильной электронной полосы \tilde{B}^1A_1 . По-видимому, этот эффект объясняет слабую полосу 270 нм в ближней ультрафиолетовой области спектра водяного пара, наблюдаемую в эксперименте.

Введение

Исследования спектров поглощения молекулы H_2O представляют особый интерес для атмосферной спектроскопии, поскольку водяной пар — газовая составляющая атмосферы, обеспечивающая около 70% поглощения приходящего солнечного излучения. По этой причине детальному изучению спектров поглощения, излучения и рассеяния H_2O посвящено большое количество исследований.

Слабая полоса поглощения водяного пара 300–250 нм (полоса 4,5 эВ) в ближней УФ-области представляет определенный интерес для атмосферных исследований. Ослабление атмосферой солнечного излучения в этой области определяется озоном, однако, как неоднократно отмечалось в литературе, поглощение водяным паром может дать заметные поправки в радиационные потоки в атмосфере. Ранее в ряде работ были проведены измерения УФ-спектров водяного пара различными методами флуоресцентной, абсорбционной, оптико-акустической спектроскопии (обзор экспериментальных исследований представлен в [1]). Данная полоса также наблюдалась в спектре электронного рассеяния [2].

Анализ всей совокупности экспериментальных данных показывает, что имеется взаимодействие УФ-излучения $\lambda = 300\text{--}250$ нм с парами воды. Было обнаружено, что эта слабая полоса не имеет выраженной структуры, а измеренные коэффициенты поглощения составляют величину порядка $10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$. *Ab initio* расчеты электронной структуры H_2O показывают, что полоса 300–250 нм не может быть объяснена каким-либо электронным переходом, поскольку первое возбужденное состояние воды 3B_1 имеет энергию возбуждения 6,7 эВ.

В настоящее время не имеется более или менее надежно установленной интерпретации спектра

H_2O в области 270 нм. В [3] был проведен расчет функции потенциальной энергии основного и первых возбужденных синглетных электронных состояний H_2O и показано, что возможной причиной образования спектра поглощения могут быть переходы с первого возбужденного колебательного состояния (010) в колебательно-вращательный энергетический континуум выше энергии диссоциации.

Полоса 4,5 эВ может быть объяснена диссоциацией молекулы воды на $H+OH(\tilde{X}^2\Pi)$. В свою очередь, флуоресценция может быть обусловлена обратным рекомбинационным процессом. В [3] высказано предположение о том, что переходы на слабо связанные состояния свыше предела диссоциации могут быть достаточно сильными благодаря переносу интенсивности от сильной электронной полосы \tilde{A}^1B_1 . Необходимо, однако, отметить, что достаточных расчетных данных, позволяющих интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные, до настоящего времени не имеется.

В данной статье предлагается гипотеза, способная, на наш взгляд, объяснить наличие слабого поглощения воды в области 300–250 нм, и обсуждается определенный механизм, который может приводить к усилению некоторых колебательных полос поглощения H_2O , лежащих вблизи предела диссоциации. Ранее обсуждение этой гипотезы проводилось в [7].

Переходы в районе 300–250 нм попадают в область плотного колебательно-вращательного энергетического спектра. Состояния с энергией 30000–40000 см^{-1} (энергия диссоциации $H_2O \approx 41150 \text{ см}^{-1}$), по-видимому, носят различный характер, часть из них можно интерпретировать как обертоны валентных колебаний, часть — как высокие обертоны изгибного колебания. Отметим, что при возбуждении 3–4 квантов изгибного колебания наблюдается так

называемый аномальный центробежный эффект – быстрое возрастание вращательных и центробежных постоянных. При большей степени возбуждения, когда энергия колебаний оказывается сравнимой с барьером к линейности функции потенциальной энергии, возникают новые резонансы (HEL-резонансы) [4], обусловленные сильным центробежным искажением вращающейся молекулы вблизи линейной конфигурации НОН.

Наше предположение заключается в том, что сильное центробежное искажение в высоких обертонах изгибного колебания, сравнимых по энергии с диссоционным пределом, вызывает неадиабатический эффект – перемешивание КВ-состояний, принадлежащих различным электронным состояниям, это взаимодействие может приводить к значительному переносу интенсивности от сильных электронных полос. Здесь полезно отметить, что анализ колебательно-вращательных волновых функций 200 наивысших колебательных состояний молекулы воды, выполненный Теннисоном и Мусса [5], показал, что среди них имеется несколько высоких обертонов изгибного колебания.

Механизм усиления спектра Н₂О около 0,27 мкм

В [7] была проведена оценка интенсивностей колебательно-вращательных полос Н₂О вблизи УФ-области на основе расчетных данных Швенке и Партриджа [6]. Было показано, что в данную область попадают только очень слабые полосы поглощения с интенсивностями около $10^{-9} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$, что значительно ниже, чем измеренные значения.

Наша гипотеза заключается в том, что сильный центробежный эффект вблизи линейной конфигурации молекулы приводит к перемешиванию колебательно-вращательных состояний, принадлежащих разным электронным состояниям. Чтобы оценить степень перемешивания, необходимо рассчитать коэффициенты перемешивания волновых функций:

$$\eta = \eta_{el} \eta_{vr}, \quad \eta_{vr} = \sin \gamma, \quad (1)$$

где η_{el} – коэффициент перемешивания для электронных состояний, η_{vr} – коэффициент перемешивания колебательно-вращательных состояний;

$$\gamma = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2 \langle \Psi_{vr}^{(\tilde{X})} | H | \Psi_{v'r'}^{(\tilde{B})} \rangle}{E_{vr}^{\tilde{X}} - E_{v'r'}^{\tilde{B}}} \right) \quad (2)$$

(H' – оператор возмущения; v, v' и r, r' – колебательные и вращательные квантовые числа). Параметр η^2 определяет часть интенсивности, перенесенной от сильной полосы $\tilde{B}^1 A_1$ к слабым колебательно-вращательным переходам основного электронного состояния $\tilde{X}^1 A_1$.

Оператор возмущения представляет собой оператор кинетической энергии ядер и имеет вид [12]:

$$H' = p_1^2 + p_2^2 + 2b_0 z p_1 p_2 + h_{rb}(\rho_1, \rho_2, z) + h_M(\rho_1, \rho_2, z) + h_y J_y + h_{zx} \{J_x, J_z\}, \quad (3)$$

где

$$p_i = -i\partial / \partial \rho_i,$$

$$\rho_i = r_i / r_e, \quad z = \cos \theta \quad (0 \leq \rho_i \leq \infty, -1 \leq z \leq 1)$$

– безразмерные колебательные координаты; r_e – равновесное значение связи ОН; θ – угол между связями ОН; J_z, J_x, J_y – компоненты оператора углового момента; $\{A, B\} = AB + BA$ – антикоммутатор;

$$h_{rb}(\rho_1, \rho_2, z) = \left[\frac{b_1}{\rho_1^2} + \frac{b_2}{\rho_2^2} \right] \times \left[p_z (1 - z^2) p_z + \frac{J_z^2}{2(1+z)} + \frac{J_x^2}{2(1-z)} + \frac{J_y^2}{4} \right]; \quad (4)$$

$$h_y = \frac{1}{2} \left[\frac{b_1}{\rho_1^2} - \frac{b_2}{\rho_2^2} \right] \left\{ \sqrt{1 - z^2}, p_z \right\}, \quad (5)$$

$$h_{zx} = -\frac{1}{2} \left[\frac{b_1}{\rho_1^2} - \frac{b_2}{\rho_2^2} \right] \frac{1}{\sqrt{1 - z^2}}, \quad (6)$$

$$h_M(\rho_1, \rho_2, z) = \frac{b_0}{\rho_1 \rho_2} \times \left[\left\{ z, p_z (z^2 - 1) p_z \right\} + \frac{J_z^2}{(1+z)} - \frac{J_x^2}{(1-z)} + z \frac{J_y^2}{2} \right] + b_0 \left(\frac{1}{\rho_2} p_1 + \frac{1}{\rho_1} p_2 \right) \left\{ 1 - z^2, p_z \right\} - b_0 \sqrt{1 - z^2} \left(\frac{1}{\rho_2} p_1 - \frac{1}{\rho_1} p_2 \right) J_y; \quad (7)$$

$$b_i = \frac{h}{8\pi^2 c \mu_i r_e^2}; \quad \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{M},$$

$$b_0 = \frac{h}{8\pi^2 c M r_e^2}; \quad J^2 = J_z^2 + J_x^2 + J_y^2. \quad (8)$$

Молекулярная система координат выбрана следующим образом: молекула лежит в плоскости xz и ось x направлена по биссектрисе угла НОН.

Для колебательных состояний $(0V_20)$ с энергией возбуждения около барьера к линейности имеет место центробежный эффект, который представлен в гамильтониане сингулярным слагаемым $J_z^2 / 2(1 + \cos \theta)$. Центробежный эффект приводит, например, к быстрому возрастанию вращательной постоянной A и центробежных постоянных J_z -последовательности (т.е. постоянных $\Delta_k, H_k, L_k, \dots, \delta_k, h_k, \dots$) эффективного вращательного гамильтониана Уотсона. Более того, сильный центробежный эффект в «изгибных» колебательных состояниях вблизи линейной конфигурации приводит к увеличению и недиагональных матричных элементов эффективного

гамильтониана, связывающих различные колебательные состояния, что проявляется в сильном резонансном перемешивании волновых функций и «переносе» интенсивности от сильных колебательных полос к слабым. Примером такого «переноса интенсивностей» могут служить так называемые NEL-резонансы в колебательно-вращательном энергетическом спектре нижнего электронного состояния H_2O , приводящие к появлению в спектрах достаточно интенсивных переходов на колебательные состояния (0 6 0), (0 7 0), (0 8 0) и даже (0 10 0) [4].

Вообще говоря, этот же эффект может вызывать перемешивание колебательно-вращательных состояний, относящихся к разным электронным состояниям. На рис. 1 изображена изгибная часть кривой потенциальной энергии для основного \tilde{X}^1A_1 и возбужденного \tilde{B}^1A_1 электронных уровней, энергия центробежного искажения $K_z^2/2(1 + \cos \theta)$, $K_z = 1$ и уровни энергии, относящиеся к основному (изгибное состояние вблизи предела диссоциации) и возбужденному состояниям \tilde{B}^1A_1 (линейная конфигурация).

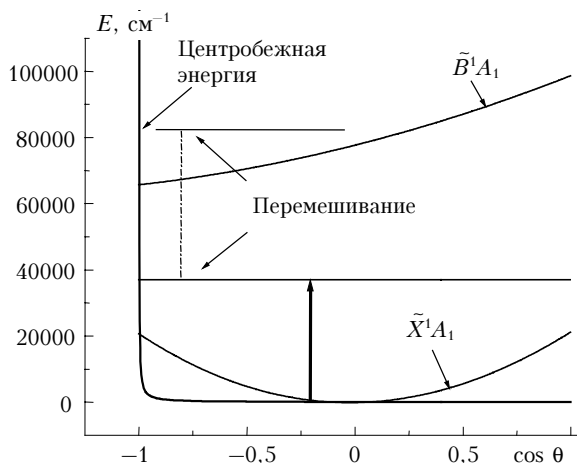


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии (сечение по изгибным координатам) основного \tilde{X}^1A_1 и возбужденного \tilde{B}^1A_1 электронных состояний и энергия центробежного искажения

Из рис. 1 видно, что центробежное искажение может перемешивать состояния, если волновые функции локализованы около $\theta = \pi$. В этом случае фактор Франка-Кондона оказывается достаточно большим по величине.

Расчеты показывают [7], что для H_2O в область около 270 нм попадают переходы на состояния с $V_2 \sim 20$. Для таких состояний вращательная постоянная $A \approx 1200 \text{ см}^{-1}$ становится сравнимой с колебательными частотами, а центробежная постоянная $\Delta_k \approx 400 \text{ см}^{-1}$ [10]. Это объясняется тем, что при возбуждении нескольких квантов изгибного колебания КВ-волновая функция сосредоточивается около линейной конфигурации НОН.

Известно (см., например, [3, 8, 9]), что нижнее электронное состояние \tilde{X}^1A_1 H_2O имеет коническое сечение в линейной конфигурации НОН

($\angle \text{НОН} = 180^\circ$, $r_{\text{ОН}_1} = 1,8$, $r_{\text{ОН}_2} = 3,1 a_0$, энергия $\approx 6 \text{ эВ}$) с возбужденным электронным состоянием \tilde{B}^1A_1 . Кроме того, вблизи линейной конфигурации состояние \tilde{B}^1A_1 связано взаимодействием типа Ренера–Теллера с первым возбужденным синглетным состоянием \tilde{A}^1B_1 . Взаимодействие этих трех состояний приводит к перемешиванию адиабатических электронных волновых функций и, как показано в [8, 9], это взаимодействие значительно влияет на процесс диссоциации H_2O . Вообще говоря, поскольку состояние \tilde{A}^1B_1 — линейное, то это взаимодействие может приводить и к «усилению» переходов в основном электронном состоянии, для которых вероятность достижения линейной конфигурации достаточно большая. Коэффициент перемешивания электронных волновых функций η_{el} зависит от значения угла НОН и значений длин связей. При равновесных значениях длин связей η_{el} равно 10^{-2} – 10^{-3} [9].

Чтобы оценить второй множитель в (1) η_v , использовалась упрощенная одномерная модель с фиксированными связями ОН, равными их равновесному значению. Учитывалось вращение молекулы вокруг оси z , но игнорировались другие члены теории возмущения, содержащие вращение вокруг осей x и y . Оператор h_M также не учитывался.

Мы провели оценки недиагональных матричных элементов оператора (4) и коэффициентов перемешивания (3), используя волновые функции «изгибных» состояний ($0V_20$), $V_2'' = 10 \dots 20$, $V_2' = 0 \dots 10$ и функцию потенциальной энергии из [11], которые определялись прямым вариационным методом (с потенциальными функциями состояний \tilde{X} и \tilde{B} , рассчитанными в [10]). Для того чтобы получить сходимость вычислений, использовалось до 100 базисных функций. В качестве базисных функций применялись

$$S_v^{(\alpha\beta)}(z) = N_v(1-z)^{\alpha/2}(1+z)^{\beta/2}P_v^{(\alpha\beta)}(z), \quad (9)$$

где N_v — нормировочный множитель и $P_v^{(\alpha\beta)}(z)$ — полиномы Якоби. Вычисления проводились при различных значениях α и β .

В результате расчетов было найдено, что основной вклад обусловлен центробежным слагаемым $J_z^2/2(1 + \cos \theta)$, вклады остальных членов гамильтониана (4) пренебрежимо малы. Рассчитанные значения уровней энергии и матричные элементы слабо зависят от α и β при их значениях от 0,1 до 2.

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Расчеты показали, что коэффициенты перемешивания колебательно-вращательных состояний быстро увеличиваются с увеличением V_2'' и достигают нескольких десятков процентов.

Как следствие, полные коэффициенты перемешивания, учитывающие перемешивание электронных состояний, имеют величину $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} . Поскольку дипольный момент электронного перехода

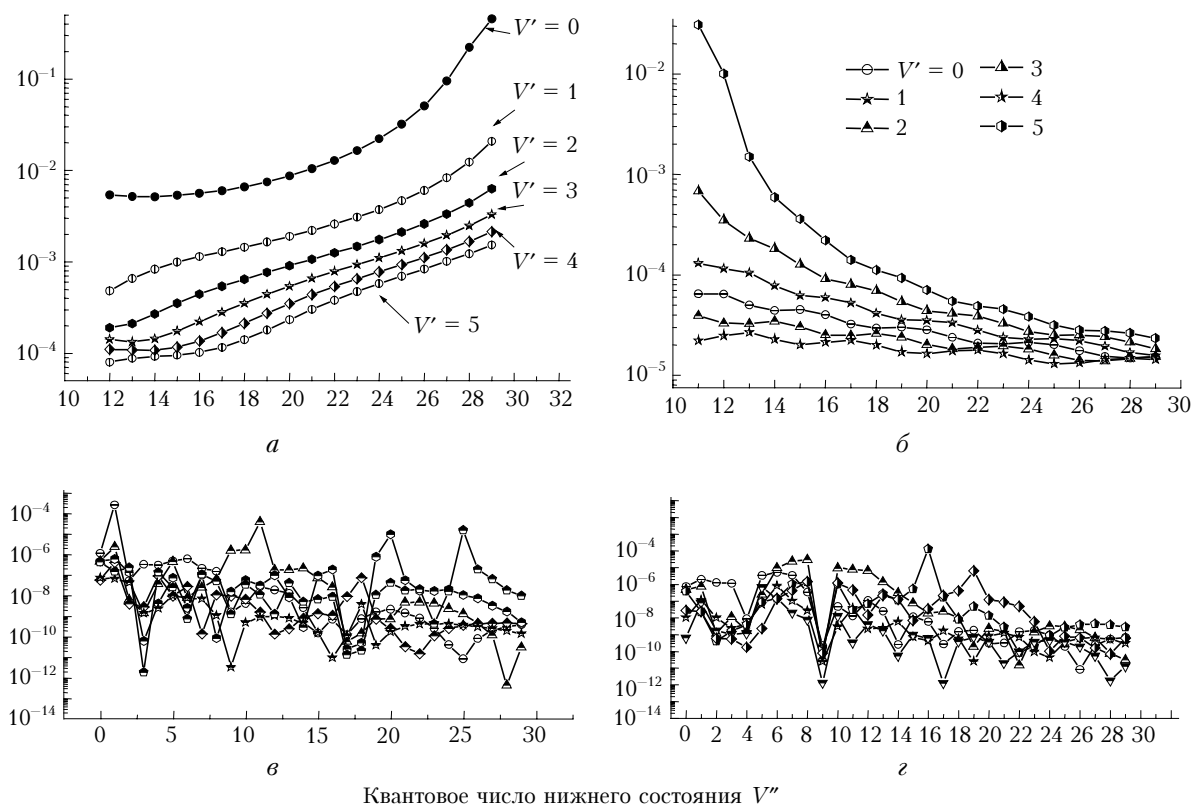


Рис. 2. Коэффициент перемешивания: а – $K_z = 1$; б – 2; в – 5; г – 10

$\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{B}^1A_1$ достаточно большой ($\sim 0,8$ Д [8]), то такой степени перемешивания может оказаться достаточно для объяснения слабой полосы 270 нм.

Заключение

Таким образом, расчеты в упрощенной одномерной модели демонстрируют, что центробежное искажение вблизи линейной конфигурации в высоковозбужденных изгибных колебательных состояний типа $(0V_20)$ молекулы H_2O может быть причиной сильного перемешивания колебательно-вращательных состояний основного \tilde{X}^1A_1 и возбужденного \tilde{B}^1A_1 электронных состояний. Доля переносимой интенсивности приблизительно равна 10^{-6} , соответственно коэффициент поглощения имеет порядок, равный $10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$.

Этот результат согласуется с экспериментальным значением [1], по крайней мере качественно. Таким образом, слабая полоса поглощения 250–300 нм в ближнем УФ-спектре водяного пара может быть интерпретирована как поглощение на колебательно-вращательных переходах в пределах основного электронного состояния, эти переходы оказываются достаточно сильными вследствие переноса интенсивности от возбужденного электронного состояния \tilde{B}^1A_1 .

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант

РФФИ № 01-05-65338), программе отделения физических наук РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» за финансовую поддержку работы, а также чл.-кор. РАН С.Д. Творгову за интерес к работе и ее поддержку (грант ИИИ № 373.2003.5).

1. *Макогон М.М.* Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // *Оптика атмосфер и океана.* 2001. Т. 14. № 9. С. 764–775.
2. *Wang H.T., Felps W.S., McGlynn S.P.* Molecular Rydberg states. VII. Water // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 67. N 6. P. 2614–2628.
3. *Булдаков М.А., Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф.* О процессах фотодиссоциации водяного пара под действием излучения лазеров УФ-диапазона // *Оптика атмосфер и океана.* 1995. Т. 8. № 11. С. 1679–1682.
4. *Bykov A., Naumenko O., Sinita L., Voronin B., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Lanquetin R.* High-order resonances in the water molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 205. N 1. P. 1–8.
5. *Mussa H.Y., Tennyson J.* Calculation of the rotation-vibration states of water up to dissociation // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 24. P. 10885–10892.
6. *Partridge H., Schwenke D.* The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. N 11. P. 4618–4639.
7. *Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М.* Оценка поглощения излучения 0,27 мкм атмосферным водяным паром // *Оптика атмосфер и океана.* 2003. Т. 16. № 4. С. 317–321.

8. *Harrevelt R., Hemert M.C.* Photodissociation of water. I. Electronic structure calculations for the excited states // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 3. P. 5777–5786.
9. *Harrevelt R., Hemert M.C.* Photodissociation of water. II. Wave packet calculations for the photofragmentation of the H₂O and D₂O in the \bar{B} band // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. N 3. P. 5787–5808.
10. *Быков А.Д., Воронин Б.А., Воронина С.С.* Оценка вращательных и центробежных постоянных для колебательных состояний типа (0V₂0) молекулы воды // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 12. С. 1051–1054.
11. *Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D., Buenker R.J., and Peyerimhoff S.D.* Bending potentials for H₂O in the ground and the first six singlet excited state // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 105. N 3. P. 253–257.
12. *Carter S. and Handy N.C.* The variational method for the calculation of ro-vibrational energy levels // *Comput. Phys. Reports.* 1986. V. 5. P. 115–172.

A.D. Bykov, S.S. Voronina, M.M. Makogon. **Water vapor absorption band nearby 270 nm: Intensity borrowing mechanism.**

The analysis of interaction between the ground \tilde{X}^1A_1 and excited \bar{B}^1A_1 electronic states of the water molecule has been made, and it was shown that the centrifugal distortion near the linear HOH configuration may lead to a considerable state mixing in the case when both the lower and upper state wave functions are localized near the linear configuration. As a result, transitions to the high-bending states, such as (0V₂0) with $V_2 \sim 20$, within the ground electronic state may be intense due to intensity borrowing. This effect appears to explain the weak 270 nm feature in the near UV water vapor spectrum experimentally observed earlier.