

А.Д. Быков, Б.А. Воронин, С.С. Воронина

Оценки вращательных постоянных для колебательных состояний типа $(0V_20)$ молекулы воды

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 16.09.2002 г.

Приводятся оценки вращательных постоянных A , B , C и центробежной Δ_k для высоковозбужденных чисто изгибных колебательных состояний типа $(0V_20)$ молекулы H_2O . В качестве исходных данных использовались результаты *ab initio* расчета Партриджа и Швенке. Используются уровни энергии с $J=0, 1$ и 2 , $V_2=0 \dots 17$, которые определяются как собственные значения матрицы эффективного вращательного гамильтониана размерности, равной единице. Подгонка производилась методом наименьших квадратов, все состояния рассматривались как изолированные. Среднеквадратические отклонения для всех состояний не превышают $0,3 \text{ см}^{-1}$ за исключением колебательного состояния (0110) , для которого стандартное отклонение оказывается более 1 см^{-1} , что может быть объяснено влиянием резонансных взаимодействий.

Для малых значений квантового числа V_2 экспоненциальная формула, используемая ранее, хорошо воспроизводит наши данные. Неограниченного возрастания A и Δ_k с ростом V_2 не наблюдается. Выше барьера к линейности происходит стабилизация параметров в районе 1000 см^{-1} для вращательной постоянной A и на уровне 200 см^{-1} для параметра Δ_k , что можно объяснить «стабилизирующим действием» центробежных сил для больших значений V_2 . Вращательные постоянные B и C сильной колебательной зависимости не имеют.

Введение

Цель данной работы – оценка вращательных A , B , C и центробежной Δ_k постоянных для высоковозбужденных изгибных колебательных состояний $(0V_20)$. Такие оценки, получаемые из результатов вариационного расчета уровней энергии, использующего высокоточную *ab initio* функцию потенциальной энергии [1], представляются полезными по следующим причинам. Во-первых, они позволяют оценить общую закономерность в поведении этих констант эффективного вращательного гамильтониана при сильном колебательном возбуждении. Во-вторых, эти значения вращательных постоянных можно использовать как исходные значения при решении обратных задач и при анализе роли «темных» состояний. В-третьих, постоянные высоких изгибных колебательных полос необходимы для оценок поглощения водяного пара в УФ-области.

Проблема слабого поглощения водяным паром излучения ближней ультрафиолетовой части спектра хорошо известна (см. обзор литературы в [2]). Анализ показывает, что слабая полоса H_2O в области $0,27 \text{ мкм}$ 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 работе [3] проведена оценка вклада поглощения НДО в области $0,27 \text{ мкм}$.) В [2] была высказана гипотеза о возможном «усилении» колебательно-вращательных (КВ) переходов вследствие электронно-колебательно-вращательного взаимодействия основного и возбужденных электронных состояний.

Одним из возможных объяснений слабой полосы поглощения $0,27 \text{ мкм}$ может быть электронно-колебательно-вращательное взаимодействие между ос-

новным $\tilde{X}^1 A_1$ и возбужденным электронным состоянием $\tilde{B}^1 A_1$. Известно [4], что при конфигурации молекулы, близкой к линейной, наблюдается коническое сечение функции потенциальной энергии основного электронного состояния и состояния $\tilde{B}^1 A_1$. Коническое сечение – неадиабатический эффект, который приводит к возмущению электронных волновых функций – их перемешиванию и изменению дипольных моментов переходов. Поскольку данный эффект в наибольшей степени проявляется для конфигураций, близких к линейной, то для его оценки необходимо знать как недиагональные матричные элементы гамильтониана, вычисленные с адиабатическими волновыми функциями, так и КВ-уровни энергии. Данное взаимодействие может приводить к «перекачке» интенсивности от полосы \tilde{B} к переходам на высоковозбужденные изгибные колебательные состояния в основном электронном состоянии. В связи с этим представляется полезным рассчитать вращательные центробежные постоянные высоких изгибных состояний типа $(0V_20)$. Эти оценки могут быть в дальнейшем использованы для определения величины перераспределения интенсивностей полос $\tilde{X}^1 A_1$ и $\tilde{B}^1 A_1$.

1. Расчет вращательных постоянных

Для получения оценок использовались рассчитанные в [1] уровни энергии с $J=0, 1, 2$ и $V_2=0 \dots 17$, которые определяются как собственные значения матриц размерности 1. Это уровни $[000]$, $[101]$, $[111]$, $[110]$, $[212]$, $[211]$, $[212]$.

Для определения постоянных A , B , C и Δ_k была произведена их подгонка нелинейным методом наименьших квадратов. Поскольку рассматриваемые состояния явля-

ются высоковольтными изгибными состояниями, для которых ряды теории возмущений (ТВ) расходятся уже для малых значений квантового числа углового момента J , то вращательные и центробежные параметры определялись по формулам метода производящих функций (см. [5, 6]). При этом для рассчитываемых уровней энергии использовалась формула

$$E_{JK\gamma} = E_V + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) G(K, \alpha) - \Delta_k G(K, \alpha)^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1) + \delta_{K,1\gamma} \frac{B-C}{4} J(J+1), \quad (1)$$

где

$$G(K, \alpha) = \frac{2}{\alpha} (\sqrt{1 + \alpha K^2} - 1) \quad (2)$$

– так называемая G -функция; $\gamma = \pm 1$; $K (= K_a)$ – вращательное квантовое число; E_V – колебательный уровень энергии, все остальные члены ряда (1) были опущены.

Разложение в ряд по степеням K^2 дает обычное утсоновское представление эффективного вращательного гамильтониана. Начальное приближение для параметров (1) определялось подгонкой по формулам:

$$E_{JK_a K_c} = E_V + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) K^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1) - \Delta_k K^4 + \delta_{K,1\gamma} \frac{B-C}{4} J(J+1). \quad (3)$$

В таблице представлены: колебательное квантовое число V_2 , определяющее колебательное состояние ($0V_20$), колебательная энергия E_V , вращательные A, B, C и центробежная Δ_k постоянные и параметр α из формулы (2). В скобках приводятся данные, полученные подгонкой при анализе экспериментальных данных. Для состояний (000), (010), (020) и (030) значения получены подгонкой к экспериментальным уровням (см. [7]), для (040) из [8], для (050) из [9], для (060) из [10] и (070) из [11]. Здесь необходимо подчеркнуть, что для состояний (060) и (070) в [10, 11] начальные приближения вращательных и центробежных констант оценивались из [1]. Далее они подгонялись совместно с постоянными других колебательных состояний, причем для состояния (070) в подгонке участвовал и центр полосы, который изменился почти на 125 см^{-1} . Поскольку, например, для состояния (070) в настоящий момент известно всего три экспериментальных уровня (см. [12]) с $K_a = 1$, то из-за малого числа уровней энергии, используемых в подгонке, константы являются эффективными.

Среднеквадратические отклонения рассчитываемых уровней энергии не превышают $0,3 \text{ см}^{-1}$ для всех состояний, за исключением колебательного состояния (0 11 0), для которого среднеквадратическая ошибка оказывается более 1 см^{-1} . Возможной причиной столь большого отклонения может быть влияние резонансных взаимодействий, которые не учитывались в нашем расчете (здесь использована модель изолированного колебательного состояния). В частности, это может быть взаимодействие уровней 15316,61140 (0 11 0) [1 0 1] и 15327,00870 (0 8 1) [1 1 1], 16037,42210 (1 6 1) [2 0 2] и 16052,99810 (0 11 0) [2 1 2], а также уровней 16727,00160 (3 4 0) [2 2 1] и 16730,67620 (0 11 0) [2 2 1].

Таблица 1

Вращательные A, B, C и центробежная Δ_k постоянные (см^{-1}) изгибных колебательных состояний молекулы воды типа ($0V_20$)

V_2	E_V	A	B	C	Δ_k	α
0	0	27,83(27,88)	14,51(14,52)	9,28(9,27)	0,028(0,032)	0,0036
1	1594	31,13(31,12)	14,66(14,68)	9,14(9,12)	0,048(0,057)	0,0051
2	3151	35,56(35,58)	14,81(14,84)	9,00(8,97)	0,098(0,109)	0,0084
3	4666	42,04(42,13)	14,92(14,97)	8,86(8,83)	0,112(0,244)	0,0147
4	6134	52,63(52,63)	15,01(15,12)	8,74(8,63)	0,924(0,727)	0,0302
5	7542	73,87(51,43)	15,05(15,31)	8,63(8,31)	2,13(5,3)	0,0762
6	8870	130,71(105,7)	15,06(15,35)	8,52(8,38)	6,34(9,3)	0,2135
7	10087(10210)	293,04(127,3)	15,10(15,08)	8,40(8,23)	32,84(7,34)	0,4670
8	11254	532,08	15,50	8,23	161,5	0,6205
9	12533	674,42	16,07	8,04	211,5	0,6387
10	13857	859,71	16,73	7,81	292,2	0,6896
11	15295	960,913	16,19	7,94	328,4	0,6922
12	16824	1031,23	17,56	7,71	361,4	0,7097
13	18424	1043,26	18,26	7,11	364,5	0,7075
14	20310	1051,30	18,63	7,19	368,5	0,7098
15	21915	1086,20	18,69	6,59	369,4	0,6882
16	23549	1096,00	18,68	6,35	324,9	0,5998
17	25464	1215,02	21,38	6,29	421,4	0,7016

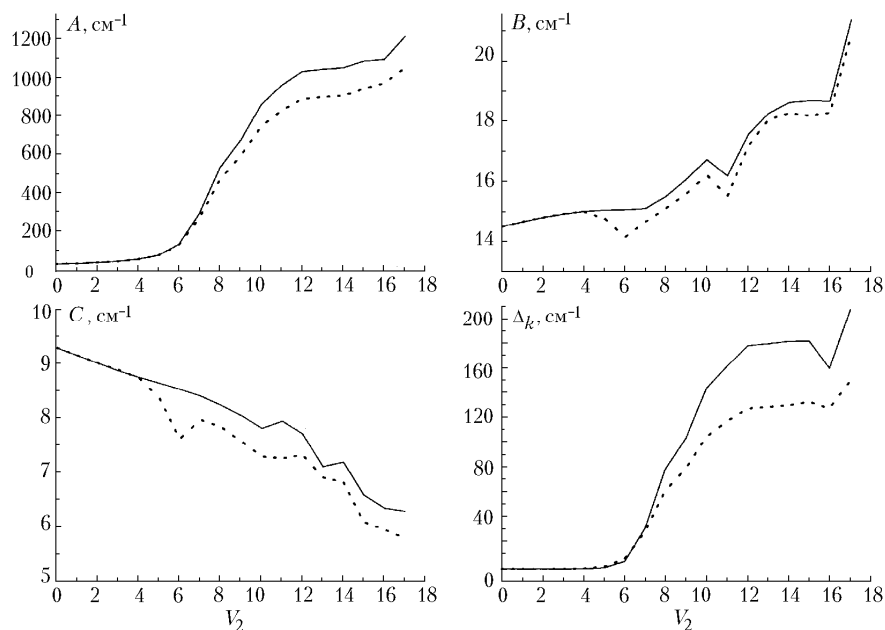


Рис. 1. Зависимость вращательных констант эффективного гамильтониана от квантового числа V_2 . Сплошная линия – значения констант, полученных с использованием G -функций по формуле (1), пунктирная – значения, полученные подгонкой по формуле (3)

На рис. 1 приводится зависимость констант A , B , C , Δ_k от колебательного числа V_2 . Как видно из графиков, вращательные постоянные B и C меняются сравнительно мало, например C уменьшается от 9,3 до 6,29 см^{-1} при возбуждении 17 колебательных квантов. В то же время постоянные A и Δ_k меняются весьма значительно, в частности параметр Δ_k увеличивается на 4 порядка.

2. Центробежная стабилизация в H_2O

Необходимо отметить, что для констант A и Δ_k не наблюдается неограниченного экспоненциального возрастания (см. [5]). Начиная с $V_2 = 11 \div 12$, вторая производная меняет знак, причем скорость возрастания вращательной постоянной A для уровней с $V_2 = 11 \div 16$ подобна скорости возрастания для малых V_2 .

Для расчета постоянных A и Δ_k в [5] были предложены следующие формулы [13]:

$$A^{(n)} = A^{(0)} + \gamma(n) \exp(a_1 n + a_2 n^2 + a_3 n^3), \quad (4)$$

где $a_1 = 0,1508959$, $a_2 = 0$, $a_3 = 0,312069 \cdot 10^{-2}$; $\gamma = 2,796889$; $A^{(0)} = 27,885$, $\beta = 0,006$, а n изменяется от 0 до 17;

$$A^{(n)} = A^{(0)} + \gamma \frac{\gamma n}{(1 - \beta n)(1 - \beta(n-1))} + \dots \quad (5)$$

Предоставленные В.И. Стариковым константы, приведенные в формулах (4) и (5), были определены им из подгонки уровней энергии до $V_2 = 4$ включительно [колебательное состояние (040)].

На рис. 2 представлена вращательная постоянная A , рассчитанная по формулам: (1) – кривая 1, (3) – 2, (4) – 3, (5) – 4. Из рис. 2 видно, что формула (4) хорошо описывает поведение постоянной A практически вплоть до барьера к линейности (для H_2O барьер к линейности составляет величину

$E_6 \sim 11100 \text{ см}^{-1}$, $E_{V_2=7} < E_6 < E_{V_2=8}$), формула (5) хорошо совпадает только до $V_2 = 4$. Несоввершенство этих моделей можно объяснить тем, что использовалось мало данных для подгонки до $V_2 = 4$ включительно.

Приведенные в таблице данные указывают на определенную «стабилизацию» средней конфигурации молекулы, связанной с действием центробежных сил. Эффективные вращательные постоянные можно приближенно выразить через эффективные моменты инерции – параметры

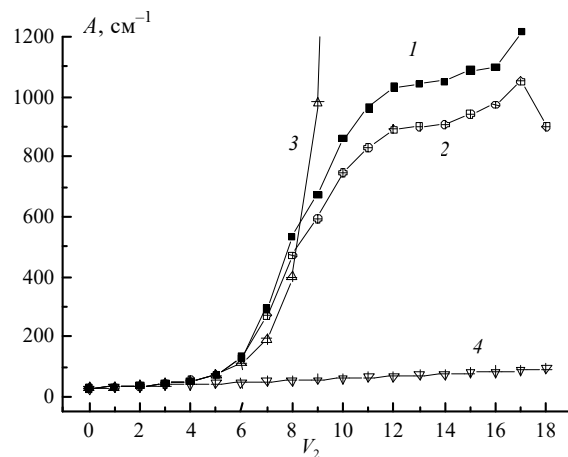


Рис. 2. Вращательная постоянная A , рассчитанная разными методами

эффективной конфигурации молекулы – средний угол $\langle \theta \rangle$ и среднюю длину связи $\langle r \rangle$:

$$A^{-1} \sim I_{zz} = \frac{2mM}{m + 2M} \langle r^2 \rangle \langle \cos^2(\theta/2) \rangle; \quad (6)$$

$$B^{-1} \sim I_{xx} = 2m \langle \sin^2(\theta/2) \rangle \langle r^2 \rangle, \quad (7)$$

где m – масса атома водорода; M – масса атома кислорода.
Представляя далее среднее значение в виде

$$\langle \cos^2(\theta/2) \rangle \approx \cos^2(\langle \theta \rangle / 2), \quad \langle \sin^2(\theta/2) \rangle \approx \sin^2(\langle \theta \rangle / 2), \quad (8)$$

можно ввести эффективные значения углов θ для различных колебательных состояний. На рис. 3 приведены значения эффективного угла между связями для изгибных колебательных состояний молекулы воды. Можно отметить, что возбуждение изгибного колебания приводит к стабилизации конфигурации молекулы – для высоких состояний угол между связями почти не меняется.

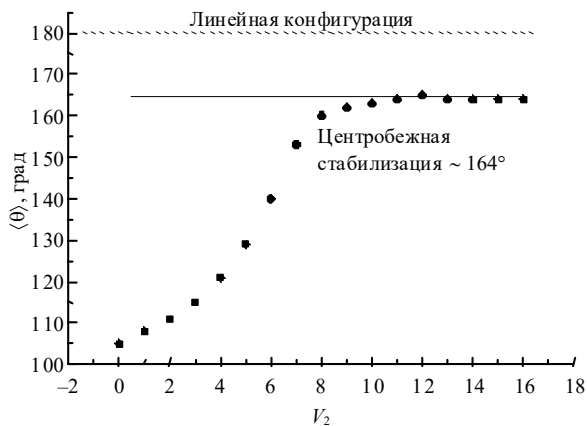


Рис. 3. Зависимость угла $\langle \theta \rangle$ эффективной конфигурации молекулы H_2O от колебательного квантового числа V_2

Таким образом, при достаточно сильном возбуждении «средняя» конфигурация молекулы стабилизируется – угол между связями не меняется и не равен 180° . Этот эффект обусловлен, очевидно, действием центробежных сил, которые, при вращении молекулы вокруг инерциальной оси a , «препятствуют» достижению линейной конфигурации. Аналогичный эффект был обнаружен при расчетах в [14, 15] для основного колебательного состояния при больших значениях квантового числа.

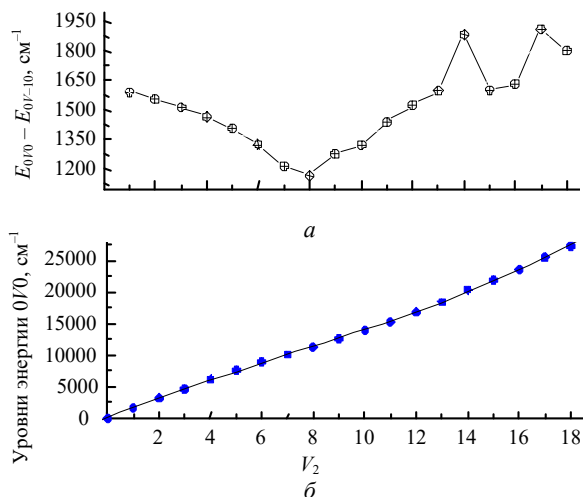


Рис. 4. Эффект Диксона для уровней энергии изгибных состояний молекулы H_2O

Необходимо обратить внимание на следующие моменты. На рис. 4 приведены зависимости разностей $E_{V+1} - E_V$ (а) и колебательной энергии E_V (б) от квантового числа V_2 . Из

рис. 4 видно, что при энергии, близкой к барьеру к линейности потенциальной функции, происходит изменение характера зависимости и вторая производная меняет знак. Как известно, для трехатомных молекул с низким барьером к линейности характерным является эффект Диксона [16], который заключается в том, что разность между изгибными колебательными уровнями энергии уменьшается при достижении барьера к линейности, при энергии выше барьера она начинает возрастать. Интерполяция кубическим полиномом $E = a + b_0V_2 + b_2V_2^2 + b_3V_2^3$ [$a = 48,28(115,7)$, $b_1 = 1648,23(57,2)$, $b_2 = -47,004(7,5)$, $b_3 = 2,227(0,27)$] позволяет оценить точку перегиба $V_n = 7,05$, $E_n = 10110 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с величиной барьера к линейности $(11105 \pm 5) \text{ см}^{-1}$, приведенной в работе Теннисона и др. [17].

3. Обсуждение

Можно предложить в качестве гипотезы идею, что эффект Диксона для колебательных состояний типа $(0V_20)$ и «центробежная» стабилизация связаны определенным образом. Эта связь определяется изменением свойств изгибных колебательных состояний при энергиях, значительно превышающих барьер к линейности.

Для описания зависимости вращательной постоянной A необходимо использовать подходящие по характеру модельные функции, например гиперболический тангенс или арктангенс. Данные функции отвечают следующим условиям: монотонно возрастают, ограничены, бесконечно дифференцируемы, имеют точку перегиба. Условие возрастания следует из того, что все экспериментальные и расчетные данные, имеющиеся в настоящее время, показывают монотонное увеличение константы A с ростом V_2 . Требование ограниченности следует из того, что КВ-энергия не может быть неограниченной, так как она не может превышать энергию диссоциации молекулы. Необходимость точки перегиба следует из вида расчетной зависимости.

Подгонка для суперпозиции двух гиперболических тангенсов проводилась для 18 точек, вплоть до $V_2 = 17$:

$$A = 1501,9 + 444,3 \text{ th}[0,5(x - 8,1)] + 1025,4 \text{ th}[0,5(x - 19,8)], \quad (9)$$

где $\text{th}(x)$ – гиперболический тангенс, а коэффициенты определены из подгонки методом наименьших квадратов.

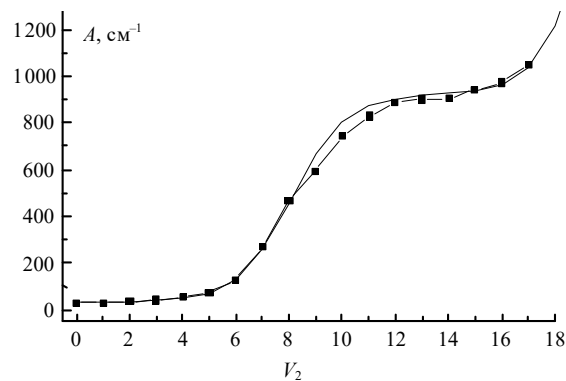


Рис. 5. Экстраполяция зависимости $A = A(V_2)$. Квадратами представлены исходные значения, сплошной линией – значения, полученные по формуле (9)

Несмотря на то что отклонения расчета по формуле (9) от расчета по формуле (1) достигают 70 см^{-1} для $V_2 = 9$ и среднее отклонение составляет 11 см^{-1} , наблюдается качественное согласие поведения функций (рис. 5).

Необходимо отметить, что для расширения знаний о высоковозбужденных состояниях молекулы воды необходимы высокоточные спектральные данные и точные расчеты, как *ab initio*, так и по методу эффективных гамильтонианов.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность В.И. Старикову за предоставленные неопубликованные данные. Авторы также благодарят Г.В. Сибирякова за полезные советы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 00-15-98589, 01-05-65338, 02-03-32512а, 02-07-90139в), также поддержана грантом совета молодых ученых ИОА СО РАН.

1. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 11. P. 4618–4639.
2. Макогон М.М. Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 764–775.
3. Воронина С.С. Вращательные и центробежные постоянные колебательных состояний типа $(00V_3)$ молекулы HD^{16}O // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 802–805.
4. Varandas A.J. Energy switching approach to potential surface. II. Two-valued function for the water molecule // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 3. P. 867–870.
5. Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
6. Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. Description of the vibration-rotation energies of nonrigid triatomic molecules using the generating function method // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. № 1. P. 130–147.
7. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
8. Быков А.Д., Науменко О.В., Синуца Л.Н., Щербаков А.П., Воронин Б., Тос Р. Анализ спектров поглощения водяного пара в области 1,4 мкм // Тезисы докл. IV Межреспубл. симп. «Оптика атмосферы и океана». Томск, 1997. С. 22.
9. Starikov V.I., Mikhailenko S.N. New analysis of experimental data for the second hexad $\{(050), (012), (031), (111)\}$ of H_2^{16}O molecule interacting state // J. Mol. Struct. 1998. V. 449. P. 39–51.
10. Воронин Б.А., Быков А.Д., Науменко О.В., Синуца Л.Н., Каму-Пеирет К. Анализ спектров водяного пара в ближней ИК и видимой области // Тезисы докл. XXII съезда по спектроскопии. Звенигород, 8–12 октября 2001. С. 165.
11. Bykov A.D., Sinitza L.N., Naumenko O.V., Voronin B., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.-Y. Reanalysis of Water vapor high resolution spectrum in 13200–16500 cm^{-1} region // SPIE. 1998. V. 3583. P. 119–124.
12. Bykov A., Naumenko O., Sinitza L., Voronin B., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., and Lanquetin R. High-order resonances in the water molecule // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. № 1. P. 1–8.
13. Starikov V.I. and Mikhailenko S.N. Asymptotic behavior of rotational energy levels of H_2O molecule // VIII Joint International Symposium «Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics». Tomsk – Irkutsk. IAO SB RAS. 25–29 June 2001. P. 92.
14. Makarewicz J. Self-Consistent approach to the bending-rotation interactions in the H_2O molecule // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 130. № 2. P. 316–336.
15. Makarewicz J. Exact solvable quantum models of rotating-vibrating triatomic molecules // J. Phys. B. 1988. V. 21. P. 3633–3651.
16. Child M.S., Weston T., Tennyson J. Quantum monodromy in the spectrum of H_2O and other systems: new insight into the level structure of quasi-linear molecules // Mol. Phys. 1999. V. 96. № 3. P. 371–379.
17. Kain J.S., Polyansky O.L., Zobov N.F., Tennyson J. The ground-state potential energy surface of water: barrier to linearity and its effect on the vibration-rotation levels // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 365–371.

A.D. Bykov, B.A. Voronin, S.S. Voronina. Estimates of rotational constants for $(0V_20)$ vibrational states of the H_2O molecule.

Rotational A , B , C and centrifugal distortion Δ_k constants for high-excited bending $(0V_20)$ -type states of the H_2O molecule were derived from *ab initio* calculations of Partridge and Schwenke. The energy levels with $J = 0, 1$ and 2, for $V_2 = 0 \dots 17$, which are the eigenvalues of the 1×1 effective Hamiltonian matrix were used. The fitting was performed by the least square method, all states were considered as isolated. RMS error of the fit does not exceed 0.3 cm^{-1} for all cases except for the $(0 \ 11 \ 0)$ state. Standard deviation for this case is more than 1 cm^{-1} that may be explained by the influence of resonance interactions.

It should be noted that the exponential formula reproduces our data satisfactorily for lower values of V_2 . But the further quick growing of the A and Δ_k parameters with increasing of V_2 does not occur. For the states lying above the barrier to linearity, some stabilization occurs. Parameter A becomes stable at the level of 1000 cm^{-1} and parameter Δ_k is stable at the level of 200 cm^{-1} . This «stabilization» can be explained by the effect of strong centrifugal distortion forces at high values of V_2 . For B and C rotational constants the strong vibrational dependences are not observed.