

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.194

Т.И. Величко, С.Н. Михайленко, Вл.Г. Тютюрев

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ
МОЛЕКУЛЫ HCl

Из экспериментальных частот колебательно-вращательных переходов $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$ определены изотопически инвариантные параметры $U_{mj}(m+j \leq 4)$, Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Cl} молекулы HCl. При вычислении U_{mj} были использованы соотношения связи между ними. Через независимые спектроскопические параметры U_{m0} , U_{m1} рассчитаны изотопически инвариантные параметры потенциала в представлениях Данхэма и Симонса–Парра–Финлана.

1. Введение

Гамильтониан, описывающий колебательно-вращательное движение двухатомной молекулы в $^1\Sigma$ электронном состоянии, может быть представлен [1] в виде

$$H = \frac{1}{2} P_r \frac{1}{\mu_{\text{vib}}} P_r + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\mu_{\text{rot}} r^2} \mathbf{J}^2 + V_0 + V_1, \quad (1)$$

r – межъядерное расстояние; $P_r = -i \hbar \frac{\partial}{\partial r}$; \mathbf{J} – полный угловой момент молекулы; V_0 – изотопически инвариантный потенциал Борна–Оппенгеймера; V_1 – зависящая от масс атомов поправка к потенциалу, обусловленная взаимодействием электронных состояний. При учете этого взаимодействия μ_{vib} и μ_{rot} , кроме приведенной массы молекулы, включаются также поправки, зависящие от r и масс атомов.

Решение задачи с гамильтонианом (1), при выборе в качестве начального приближения модели жесткого ротатора и гармонического осциллятора, приводит к известному выражению для колебательно-вращательных уровней энергии

$$E_{v,J} = \sum_{m,j} Y_{mj} (v + (1/2))^m [J(J+1)]^j, \quad (2)$$

где v – колебательное, J – вращательное квантовые числа; Y_{mj} – спектроскопические параметры Данхэма. В этом случае потенциал записывается в представлении Данхэма – в виде ряда по переменной $z_D = (r - r_e)/r_e$

$$V = a_0^D z_D^2 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n^D z_D^n \right), \quad (3)$$

r_e – равновесное межъядерное расстояние.

Зависимость параметров Y_{mj} от масс атомов описывается соотношением [1]

$$Y_{mj} = \mu^{-(2m+j)/2} U_{mj} \left[1 + \frac{m_e}{M_A} \Delta_{mj}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{mj}^B + 0 \left(\frac{m_e^2}{M_i} \right) \right], \quad (4)$$

M_A , M_B – массы атомов A и B ; $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ – приведенная масса молекулы; m_e – масса электрона; U_{mj} ; Δ_{mj}^A , Δ_{mj}^B – изотопически инвариантные параметры.

Обработку экспериментальных частот переходов молекулы с несколькими изотопозамещениями проводят, подгоняя методом наименьших квадратов выражения (2), (4) к известным значениям частот и определяя таким образом значения U_{mj} , Δ_{mj}^A , Δ_{mj}^B , которые в свою очередь содержат информацию о потенциале молекулы и ее кинетических характеристиках.

Изотопически инвариантные параметры U_{mj} связаны между собой, среди них можно выделить наборы независимых. Несколько соотношений связи между U_{mj} приведены в [1], наиболее полно они представлены в [2, 3]. В данной работе для молекулы HCl из частот колебательно-вращательных переходов были определены изотопически инвариантные параметры U_{mj} , Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Cl} с учетом соотношений связи между U_{mj} . До сих пор соотношения между U_{mj} при решении обратных задач или не учитывались совсем, или учитывались не в полной мере (в расчет принимались только самые простые соотношения для параметров низких порядков, например в [4, 5]).

Между коэффициентами разложения a_i Борн-Оппенгеймеровского потенциала V_0 и независимыми спектроскопическими параметрами U_{mj}^* существует соответствие, позволяющее выразить потенциальные параметры a_i через независимые U_{mj}^* простыми алгебраическими формулами. В [2, 3] представлены выражения через U_{mj}^* для параметров a_i потенциала при разложении его в ряд Данхэма и в ряд Симонса–Парра–Финлана. Последний ряд является разложением потенциала по переменной $z_s = (r - r_e)/r$

$$V = a_0^s z_s^2 (1 + a_1^s z_s + a_2^s z_s^2 + \dots). \quad (5)$$

Потенциал, рассчитанный по параметрам Симонса–Парра–Финлана, дает при больших r асимптотику, более близкую к реальному потенциалу, по сравнению с представлением Данхэма.

Используя выражения $a_i^D(U_{mj}^*)$ и $a_i^S(U_{mj}^*)$, в данной работе был проведен расчет параметров изотопически инвариантного потенциала Борна-Оппенгеймера для молекулы HCl.

2. Расчет

Нами были проведены две обработки экспериментальных данных, по двум разным наборам частот для четырех изотопических модификаций молекулы: $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$. Первый набор включал 317 частот из публикаций [6, 7] Гиладшвили и соавторов, его характеристики приведены в табл. 1. Во второй набор данных были включены те же частоты для $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$, что и в первый набор данных, но были добавлены частоты колебательных полос 0–0, 2–1, 1–1, 3–2 для $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ из [8, 9]. Также вместо частот полосы 1–0 из [7] были использованы более новые значения из [8, 9]. Всего второй набор данных содержал 504 частоты.

Таблица 1

Характеристики набора I экспериментальных частот из [6, 7], используемых в подгонке

Полоса	$J_{\max}, H^{35}Cl$		$J_{\max}, H^{37}Cl$	
	R-ветвь	P-ветвь	R-ветвь	P-ветвь
1–0	31	30	22	19
2–0	12	12	11	11
3–0	11	9	9	8
Полоса	$J_{\max}, D^{35}Cl$		$J_{\max}, D^{37}Cl$	
	R-ветвь	P-ветвь	R-ветвь	P-ветвь
2–0	21	15	15	14
3–0	16	16	14	15

В результате обработок по двум наборам экспериментальных данных были определены независимые изотопически инвариантные параметры U_{m0} , U_{m1} и коэффициенты Δ_{10}^H , Δ_{10}^{Cl} , Δ_{01}^H , Δ_{01}^{Cl} , значения которых представлены в табл. 2. (Цифрой I в этой таблице и далее отмечены величины, полученные из первого набора данных, цифрой II – из второго). Погрешность измерения i -й частоты ν_i^{obs} принималась равной $\nu_i^{\text{obs}} \cdot 10^{-6}$. В обработку были включены выражения U_{02} , U_{12} , U_{03} , U_{22} , U_{13} , U_{04} через U_{m0} , U_{m1} , так что определяемые параметры входили в подгоночные уравнения нелинейно. Через полученные независимые U_{m0} , U_{m1} были рассчитаны зависимые U_{mj} ($2 \leq m+j \leq 4$). Их значения также приведены в табл. 2, в нижней ее части.

Значения спектроскопических параметров U_{mj} в см^{-1} (а. е. м.)^{(m2)+j}, полученные из обработок двух наборов экспериментальных частот*

	U_{mj} (I)	U_{mj} (II)
U_{10}	2960,1064(96)	2960,168(36)
U_{01}	10,37783(19)	10,3773(19)
U_{20}	-51,5065(61)	-51,559(37)
U_{11}	-0,297489(36)	-0,29758(16)
U_{30}	0,1316(19)	0,148(13)
U_{21}	$0,1496(27) \cdot 10^{-2}$	$0,157(10) \cdot 10^{-2}$
U_{40}	$-0,110(22) \cdot 10^{-2}$	$-0,28(16) \cdot 10^{-2}$
U_{31}	$-0,770(51) \cdot 10^{-4}$	$-0,92(17) \cdot 10^{-4}$
Δ_{10}^{H}	$-0,5322(58) \cdot 10^{-1}$	$-0,494(17) \cdot 10^{-1}$
Δ_{10}^{Cl}	0,12(14)	$0,52(60) \cdot 10^{-1}$
Δ_{01}^{H}	0,83(18)	$0,95(41) \cdot 10^{-1}$
Δ_{01}^{Cl}	-8,2(13)	-0,5(12)
U_{02}	$-0,510238(28) \cdot 10^{-3}$	$-0,51013(29) \cdot 10^{-3}$
U_{12}	$0,7088(13) \cdot 10^{-5}$	$0,7046(68) \cdot 10^{-5}$
U_{03}	$0,159869(50) \cdot 10^{-7}$	$0,15967(33) \cdot 10^{-7}$
U_{22}	$-0,414(13) \cdot 10^{-6}$	$-0,396(58) \cdot 10^{-6}$
U_{13}	$-0,514(13) \cdot 10^{-9}$	$-0,473(48) \cdot 10^{-9}$
U_{04}	$-0,7729(10) \cdot 10^{-12}$	$-0,7739(56) \cdot 10^{-12}$

Через независимые U_{m0} , U_{m1} были рассчитаны изотопически инвариантные параметры потенциала в представлениях Данхэма и Симонса–Парра–Финлана, они представлены в табл. 3. Для каждого представления было рассчитано по два набора потенциальных параметров – из двух наборов экспериментальных частот и соответственно из двух наборов независимых U_{m0} , U_{m1} .

Таблица 3

Изотопически инвариантные параметры потенциала в представлениях Данхэма и Симонса–Парра–Финлана, полученные из двух обработок экспериментальных данных*

Параметр, (см^{-1})	В представлении			
	Данхэма		Симонса – Парра – Финлана	
	a_i^D (I)	a_i^D (II)	a_i^S (I)	a_i^S (II)
a_0	211080,5(41)	211080,5(41)	211100(39)	211100(39)
a_1	-2,36273(17)	-0,36273(17)	-2,36330(89)	-0,36330(89)
a_2	3,6694(11)	-0,41882(63)	3,6692(54)	-0,4207(33)
a_3	-4,8121(84)	-0,3111(72)	-4,786(34)	-0,289(27)
a_4	5,398(62)	-0,597(26)	5,30(24)	-0,58(11)
a_5	-4,10(32)	0,050(96)	-4,2(13)	-0,23(35)
a_6	-0,7(15)	1,35(33)	1,1(60)	1,6(13)

Примечания к табл. 2 и 3. * Погрешности измерений приведены в скобках, их порядок равен порядку двух последних цифр соответствующего числа.

3. Обсуждение результатов

Величина среднего расхождения

$$\sqrt{\sum_i (v_i^{\text{obs}} - v_i^{\text{calc}})^2 / (M - N)}$$

(M – число частот; N – число определяемых параметров; v_i^{obs} – наблюдаемая частота; v_i^{calc} – рассчитанное ее значение) для обработки I составила $0,552 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, для обработки II – $0,809 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Это естественный результат, т.к. частоты переходов для HCl и DCl из второго набора данных взяты из работ разных авторов и возможно наложение систематических ошибок. Несмотря на это, мы отдаем предпочтение результатам второй обработки, т.к. соответствующий набор экс-

периментальных данных содержит большее количество частот, часть которых является более новыми и точными.

Полученные значения параметров Δ_{10}^{Cl} , Δ_{01}^{Cl} являются статистически незначимыми. Возможно, это обусловлено неоднозначностью определения параметров Δ_{mj} и какие-либо из них должны быть фиксированы при обработке.

В табл. 4 приведена матрица корреляции спектроскопических параметров, полученных из обработки II. Следует отметить сильную корреляцию между собой колебательных параметров U_{m0} , что обусловлено видом данхэмовского потенциала. Этой же причиной можно объяснить большую погрешность определения потенциальных параметров высокого порядка – a_5 и a_6 . Полученные величины a_5^S и a_6^D являются статистически незначимыми.

Таблица 4

Матрица корреляции спектроскопических параметров, полученных из обработки II

	U_{10}	U_{01}	U_{20}	U_{11}	U_{30}	U_{21}	U_{40}	U_{31}	D_{10}^{H}	D_{10}^{Cl}	D_{01}^{H}	D_{01}^{Cl}
U_{10}	1,00	0,13	-0,99	-0,27	0,97	0,25	-0,95	-0,29	0,62	0,42	-0,11	-0,11
U_{01}		1,00	-0,16	0,39	0,18	-0,36	-0,20	0,34	0,14	0,03	-0,07	-0,99
U_{20}			1,00	0,20	-0,99	-0,18	0,98	0,22	-0,63	-0,47	0,06	0,15
U_{11}				1,00	-0,13	-0,99	0,07	0,97	-0,02	-0,08	0,10	-0,43
U_{30}					1,00	0,11	-1,00	-0,16	0,61	0,46	-0,06	-0,17
U_{21}						1,00	-0,05	-0,99	0,00	0,09	-0,07	0,40
U_{40}							1,00	0,09	-0,60	-0,45	0,06	0,19
U_{31}								1,00	-0,03	-0,13	0,03	-0,37
D_{10}^{H}									1,00	0,29	-0,05	-0,14
D_{10}^{Cl}										1,00	0,64	-0,08
D_{01}^{H}											1,00	-0,03
D_{01}^{Cl}												1,00

К сожалению, в обработку не были включены частоты горячих полос H^{35}Cl , H^{37}Cl из [10, 11]. Это связано с тем, что расчет изотопически инвариантных параметров требует одновременного привлечения в подгонку частот хотя бы трех изотопических модификаций молекулы. Однако для изотопомера $D\text{Cl}$ результаты измерений частот горячих полос, аналогичных измерениям [10, 11], не опубликованы. Экспериментальные данные по горячим полосам для $D\text{Cl}$, вместе с имеющимися для H^{35}Cl , H^{37}Cl , позволили бы провести более широкую обработку и получить полные данные о потенциале HCl .

1. Watson J. K. S. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 80. N 2. P. 411–421.
2. Tyuterev V. I. G., Velichko T. I. // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 104. N 6. P. 596–604.
3. Величко Т.И., Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютерев Вл.Г. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Н.: Наука, 1986. 190 с.
4. Authier N., Bagland N., Le Floch A. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. N 3. P. 590–592.
5. George T., Urban W., Le Floch A. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165. N 3. P. 500–505.
6. Guelachvili G. // Optics Commun. 1976. V. 19. N 1. P. 150–154.
7. Guelachvili G., Niay P., Bernage P. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 85. N 1. P. 271–281.
8. Rinsland C. P., Smith M. A. H., Goldman A., Malathy Devi V., Benner D. C. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 159. N 1. P. 274–278.
9. Le Blanc R. B., White J. B., Bernath P. F. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 164. N 3. P. 574–579.
10. Ranc D. H., Rao B. S., Wiggins T. A. // J. Mol. Spectrosc. 1965. V. 17. N 1. P. 122–130.
11. Webb D. U., Rao K. N. // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 28. N 1. P. 121–124.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
г. Томск

Поступила в редакцию
19 декабря 1994 г.

T. I. Velichko, S. N. Mikhailenko, V. I. G. Tyuterev. **Spectroscopic Parameters and Potential Function of HCl Molecule.**

Isotopically invariant parameters U_{mj} ($m+j \leq 4$), Δ_{mj}^{H} , Δ_{mj}^{Cl} of HCl molecule were calculated from experimental wavenumbers of H^{35}Cl , H^{37}Cl , $D^{35}\text{Cl}$, $D^{37}\text{Cl}$ vibration-rotational transitions. Relations between U_{mj} were involved in procedure of determination of their values. Isotopically invariant parameters of Dunham and Simons–Parr–Finlan potentials were calculated through independent isotopically invariant spectroscopic parameters U_{m0} , U_{m1} .