

О.Н. Сулакшина, Ю.Г. Борков

## ПРОИЗВОДНЫЕ ФУНКЦИИ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ОЗОНА

Метод исследования влияния изотопозамещения, основанный на анализе преобразований внутримолекулярных координат и позволяющий установить изотопические соотношения между молекулярными постоянными и спектроскопическими параметрами, был применен для молекулы озона. С помощью данных об основном изотопе был проведен расчет значений низших производных функции дипольного момента по нормальным координатам для всех изотопических модификаций озона.

Озон является важным компонентом атмосферного воздуха и играет существенную роль в радиационном балансе Земли. На настоящий момент накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по инфракрасным и микроволновым спектрам основной изотопической модификации озона [1–2]. Экспериментальные же исследования изотопов озона чрезвычайно скудны, и связано это с трудностью получения отдельных изотопов в чистом виде. Всегда приходится работать со смесью нескольких изотопических модификаций. Обработка спектра подобной смеси газов, в которой присутствуют линии поглощения различных изотопов, является очень сложной задачей, особенно с такими присущими спектру озона характеристиками, как большая плотность линий и наличие различного рода резонансов. В связи с этим весьма актуальными становятся теоретические расчеты параметров спектральных линий различных изотопов.

Так, для определения изотопически инвариантной поверхности дипольного момента молекул широко используются квантово-химические *ab initio* методы расчета. Однако эти методы, дающие качественно правильное описание, не обладают достаточной точностью для воспроизведения экспериментальных величин [3, 4]. В то же время интенсивности линий колебательно-вращательных переходов несут в себе информацию о функции дипольного момента молекулы, параметры которой находят из решения обратной спектроскопической задачи на основе экспериментальных значений.

Одним из широко используемых методов расчета как прямой, так и обратной спектроскопической задачи является метод эффективных операторов, в котором спектроскопические параметры и молекулярные постоянные изотопически зависимы [5]. Поэтому при использовании этого метода необходимыми становятся знания параметров отдельной изотопической модификации, полученные на основе данных об основном изотопе. Так, для определения отдельных изотопически зависимых параметров, а именно низших (т.е. первых и вторых), производных

функции дипольного момента по нормальным координатам применяют модель полярных тензоров [6], развитую для описания колебательных движений в молекуле. Эта модель использовалась для расчета первых производных функции дипольного момента изотопов озона [7].

Однако существует другой известный метод исследования влияния изотопозамещения на параметры эффективных операторов и молекулярные постоянные [8, 9]. Метод основан на анализе преобразований внутримолекулярных координат и позволяет установить изотопические соотношения как между молекулярными постоянными, так и между спектроскопическими параметрами.

В данной статье предлагаются рассчитанные значения низших производных функции дипольного момента по нормальным координатам для всех изотопических модификаций озона. Найденные значения были получены на основе изотопических соотношений, предложенных в рамках вышеупомянутого метода [8, 9].

### Теория

В приближении Борна–Оппенгеймера дипольный момент молекулы  $P_\omega$ , усредненный по электронным переменным и записанный в системе координат, фиксированной в пространстве, не зависит от масс ядер и является изотопически инвариантным:

$$P_\alpha(R) = P'_\alpha(R), \quad (1)$$

где  $P'_\alpha(R)$  – оператор дипольного изотопа,  $R$  определяет совокупность пространственных координат.

При переходе от пространственных координат  $R$  к нормальным координатам  $Q$  и угловым переменным, определяющим расположение молекулярно-фиксированной системы координат в пространстве, выражения для операторов дипольного момента становятся различными для основной и изотопозамещенной молекулы [9]:

$$P_{\alpha} = \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \left\{ p_{\beta}^0 + \sum_i p_{\beta}^i Q_i + \sum_{ij} p_{\beta}^{ij} Q_i Q_j + \dots \right\}, \quad (2)$$

$$P'_{\alpha} = \sum_{\beta} K'_{\alpha\beta} \left\{ \mu_{\beta}^0 + \sum_i \mu_{\beta}^i Q_i + \sum_{ij} \mu_{\beta}^{ij} Q_i Q_j + \dots \right\}, \quad (3)$$

где  $K_{\alpha\beta}$  и  $K'_{\alpha\beta}$  – матрицы направляющих косинусов;  $Q_i$  и  $Q'_i$  – нормальные размерные координаты;  $p_{\beta}^0$  и  $\mu_{\beta}^0$  – компоненты постоянного дипольного момента;  $p_{\beta}^i$  и  $\mu_{\beta}^{i\dots k}$  – производные функции дипольного момента по нормальным координатам для основной модификации и для произвольного изотопа соответственно.

Связь между матрицами направляющих косинусов ( $K_{\alpha\beta}$ ) и ( $K'_{\alpha\beta}$ ) можно представить в следующем виде:

$$K'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} K_{\alpha\gamma} \kappa_{\gamma\beta}, \quad (4)$$

где  $\kappa_{\gamma\beta}$  – матрица поворота, совмещающая направления осей молекулярно-фиксированной системы координат основной модификации с направлением осей молекулярно-фиксированной системы координат изотомера. Поскольку выражение (4) должно выполняться для любой мгновенной конфигурации ядер, то матрица  $\kappa_{\gamma\beta}$  будет зависеть от нормальных координат. В случае малых колебаний она может быть представлена в виде разложения в ряд по нормальным координатам [9]:

$$\kappa_{\alpha\beta}(Q') = \kappa_{\alpha\beta}(Q) = \kappa_{\alpha\beta}^0 + \sum_i \kappa_{\alpha\beta}^i Q_i + \sum_{ij} \kappa_{\alpha\beta}^{ij} Q_i Q_j + \dots \quad (5)$$

Аналогичным образом можно представить связь нормальных координат двух изотопов:

$$Q_i = \sum_j \alpha_i^j Q'_j + \sum_{jl} \alpha_i^{jl} Q'_j Q'_l + \dots \quad (6)$$

Приравнявая (1) и (2) и используя выражения (4)–(6), можно получить соотношения, связывающие компоненты постоянного дипольного момента, а также первые и вторые производные функции дипольного момента по нормальным координатам для двух изотопов:

$$\mu_{\beta}^0 = \sum_{\gamma} \kappa_{\gamma\beta}^0 p_{\gamma}^0, \quad (7)$$

$$\mu_{\beta}^i = \sum_{\gamma j} (\kappa_{\gamma\beta}^0 p_{\gamma}^j + \kappa_{\gamma\beta}^j p_{\gamma}^0) \alpha_i^j, \quad (8)$$

$$\mu_{\beta}^{ij} = \sum_{\gamma} \left\{ \sum_l (\kappa_{\gamma\beta}^0 p_{\gamma}^l + \kappa_{\gamma\beta}^l p_{\gamma}^0) \alpha_i^l \alpha_j^{il} + \sum_{i'j'} (\kappa_{\gamma\beta}^0 p_{\gamma}^{i'j'} + \kappa_{\gamma\beta}^{i'j'} p_{\gamma}^0 + \kappa_{\gamma\beta}^{i'j'} p_{\gamma}^0) \alpha_i^{i'} \alpha_j^{j'} \right\}. \quad (9)$$

Выражения для коэффициентов  $\kappa_{\alpha\beta}^0$ ,  $\kappa_{\alpha\beta}^j$ ,  $\kappa_{\alpha\beta}^{ij}$ ,  $\alpha_i^j$ ,  $\alpha_i^{jl}$  зависят от молекулярных характеристик и равновесной геометрии основного изотопа и приведены в [8]. При этом формируемые для расчетов производных матрицы являются размерными, что создает дополнительные трудности при вычислениях самих производных, и особенно их доверительных интервалов. Однако видно, что формулы (7)–(9) не изменятся, если провести те же самые рассуждения для безразмерных нормальных координат. В этом случае входящие в них коэффициенты  $\kappa_{\alpha\beta}^0$ ,  $\kappa_{\alpha\beta}^j$ ,  $\kappa_{\alpha\beta}^{ij}$ ,  $\alpha_i^j$ ,  $\alpha_i^{jl}$  будут безразмерными величинами, их связь с соответствующими размерными приводится в приложении. Следует отметить, что соотношения (7)–(9) были получены в приближении Борна–Оппенгеймера и предположении о малости колебаний.

## Выводы и результаты

На основе данных об основном изотопе озона проведен расчет параметров функции дипольного момента для всех изотопомеров, используя соотношения (7)–(9). Параметры силового поля и равновесной конфигурации  $^{16}\text{O}_3$  были взяты из работы [7], гармонические частоты из [10], постоянный дипольный момент из [1]. В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные значения первых производных и компонент постоянного дипольного момента для симметричного и несимметричного изотопозамещения. Здесь же дано сравнение с результатами, полученными методом полярных тензоров, и значениями производных, найденными из экспериментальных данных по интенсивностям линий. Приводимые в скобках числа соответствуют 68%-му доверительному интервалу в последней значащей цифре для данного параметра. Следует отметить, что все значения производных из табл. 1 и 2, найденные различными методами, хорошо согласуются между собой.

Рассчитанные значения вторых производных функции дипольного момента для изотопомеров помещены в табл. 3 и 4. Эти результаты получены впервые и являются особенно актуальными при практически полном отсутствии экспериментальной информации об интенсивностях линий обертонов и составных частот. Поэтому сравнение результатов расчета по вторым производным удалось провести лишь частично для изотопа  $^{18}\text{O}_3$ .

Производные находились нами из данных по параметрам  $\theta_{\alpha}$  эффективного момента перехода  $\tilde{\mu}_z^{vv'}$  для первой триады взаимодействующих состояний  $^{18}\text{O}_3$  [19]. Следует напомнить, что спектроскопические параметры  $\theta_{\alpha}$ , стоящие перед оператором  $\Phi(z_{\alpha})$ , определяют основной вклад в интенсивности линий и находятся из решения обратной спектроскопической задачи [5]:

$$\tilde{\mu}_z^{vv'} = \langle v | \tilde{\mu}_z | v' \rangle = \sum_a \theta_a \varphi(z_a) - i/2 \sum_{\alpha\beta} \theta_{\alpha\beta} [\varphi_{z\alpha} J_\beta]_+ - \dots$$

Соотношения, связывающие спектроскопические параметры  $\theta_a$  с молекулярными, а именно производными дипольного момента для обертонов и составных частот, хорошо известны [5]. Как видно из табл. 3, значения производных  $\mu_x^{11}$  и  $\mu_z^{13}$ , полученные двумя различными способами, хорошо согласуются между собой. В то время как величина производной  $\mu_x^{33}$ , вычисленная по изотопическим соотношениям, заметно больше найденной из экспериментальных данных.

Анализ изотопических соотношений и результатов расчетов приведен в табл. 1–4 и позволяет сделать вывод, что производные функции дипольного момента при полносимметричном изотопозамещении изменяются несущественно. Поэтому при практических расчетах и оценках интенсивностей линий допустимо пользоваться одним разложением функции дипольного момента по нормальным координатам для изотопов  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{17}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$ . Тем самым различие в значениях производной  $\mu_x^{33}$  можно объяснить недостаточным количеством экспериментальных данных по интенсивностям для полосы  $2\nu_3$   $^{18}\text{O}_3$ .

Таблица 1

Первые производные функции дипольного момента (Debye). Симметричное изотопозамещение

Молекула	Источник	$\mu_x^1$	$\mu_x^2$	$\mu_z^3$
$^{16}\text{O}_3$	Лит. данные	-0,02185 <sup>[1]</sup>	-0,06529 <sup>[1]</sup>	-0,2662 <sup>[1]</sup>
$^{17}\text{O}_3$	Наш расчет	-0,02150 (5)	-0,06425 (5)	-0,26197 (5)
	Лит. данные	-0,02145 <sup>[18]</sup>		-0,2622 <sup>[18]</sup>
$^{18}\text{O}_3$	Наш расчет	-0,02120 (5)	-0,06334 (5)	-0,25825 (5)
	Лит. данные	-0,02087 <sup>[13]</sup>	-0,06796 <sup>[15]</sup>	-0,2585 <sup>[13]</sup>
		-0,0212 <sup>[7]</sup>	-0,0634 <sup>[7]</sup>	-0,2585 <sup>[7]</sup>
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	Наш расчет	-0,02330 (6)	-0,06473 (5)	-0,26365 (5)
	Лит. данные	-0,02326 <sup>[16]</sup>		-0,2636 <sup>[16]</sup>
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	Наш расчет	-0,02466 (8)	-0,06418 (7)	-0,26134 (6)
	Лит. данные	-0,0246 <sup>[11]</sup>	-0,0690 <sup>[14]</sup>	-0,2614 <sup>[11]</sup>
		-0,0247 <sup>[7]</sup>	-0,0688 <sup>[11]</sup>	-0,26113 <sup>[7]</sup>
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	Наш расчет	-0,0185 (2)	-0,0643 (1)	-0,26327 (9)
	Лит. данные	-0,01938 <sup>[13]</sup>	-0,06895 (4) <sup>[15]</sup>	-0,2609 <sup>[13]</sup>
		-0,0185 <sup>[7]</sup>	-0,0643 <sup>[7]</sup>	-0,2635 <sup>[7]</sup>

Таблица 2

Постоянный дипольный момент и первые производные функции дипольного момента (Debye). Несимметричное изотопозамещение

Пара-метр	$^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$		$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$		$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	
	Наш расчет	Наш расчет	Лит. данные	Наш расчет	Лит. данные	Наш расчет	Лит. данные
$\mu_x^e$	0,5421 (5)	0,5421 (5)		0,5425 (3)		0,5420 (5)	
$\mu_z^e$	0,0040 (6)	0,0038 (5)		0,0072 (5)		0,008 (1)	
$\mu_x^1$	-0,02199 (8)	-0,206 (1)	-0,02134 (54) <sup>[17]</sup>	-0,0189 (1)	-0,01446 (130) <sup>[15]</sup> -0,0187 <sup>[7]</sup>	-0,0216 (2)	-0,0215 <sup>[17]</sup>
$\mu_x^2$	-0,06449 (5)	-0,06502 (5)		-0,06489 (5)	-0,070004 (50) <sup>[14]</sup> -0,0649 <sup>[7]</sup>	-0,06381 (7)	-0,066527 (45) <sup>[15]</sup> -0,0639 <sup>[7]</sup>
$\mu_x^3$	0,0042 (4)	0,0041 (4)		0,0071 (4)	0,0074 <sup>[7]</sup>	0,0077 (8)	0,0080 <sup>[7]</sup>
$\mu_z^1$	-0,040 (2)	-0,043 (2)		-0,076 (2)	0,00152(74) <sup>[12]</sup> -0,0809 <sup>[7]</sup>	-0,070 (2)	-0,0736 <sup>[7]</sup>
$\mu_z^2$	0,0019 (3)	0,0019 (3)		0,0037 (2)	0,0037 <sup>[7]</sup>	0,0036 (6)	0,0036 <sup>[7]</sup>
$\mu_z^3$	-0,2596 (2)	-0,2618 (4)	-0,2626 (31) <sup>[17]</sup>	-0,2535 (6)	-0,2623 (15) <sup>[12]</sup> -0,2521 <sup>[7]</sup>	-0,2500 (6)	-0,2492 <sup>[7]</sup>

Вторые производные функции дипольного момента (Debye). Симметричное изотопозамещение

Параметр	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
$\mu_x^{11}$	-0,00364 [1]	-0,0035 (1)	-0,00343 (9) -0,0037 (3)*	-0,00316 (5)	-0,00272 (5)	-0,0043 (1)
$\mu_x^{12}$	0,00874 [1]	0,0085 (1)	0,00823 (9)	0,00867 (5)	0,00859 (5)	0,0083 (1)
$\mu_x^{22}$	-0,00136 [1]	-0,0013 (1)	-0,00128 (9)	-0,00162 (5)	-0,00187 (5)	-0,0008 (1)
$\mu_x^{33}$	0,00747 [1]	0,0072 (1)	0,00704 (9) 0,0048 (5)*	0,00741 (5)	0,00736 (5)	0,0072 (1)
$\mu_z^{13}$	0,0444 [1]	0,0430 (5)	0,0418 (5) 0,0439 (5)*	0,0437 (2)	0,0430 (2)	0,0432 (5)
$\mu_z^{23}$	0,0012 [1]	0,0012 (3)	0,0011 (3)	0,0007 (1)	-0,00002 (15)	0,0023 (3)

\* Наш расчет на основе данных [19].

Вторые производные функции дипольного момента (Debye). Несимметричное изотопозамещение

Параметр	$^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$
$\mu_x^{11}$	-0,0032 (1)	-0,0036 (1)	-0,00323 (6)	-0,0025 (1)
$\mu_x^{12}$	0,0084 (1)	0,0085 (1)	0,00810 (5)	0,0080 (1)
$\mu_x^{13}$	0,00141 (4)	0,00157 (8)	0,00278 (7)	0,00229 (4)
$\mu_x^{22}$	-0,0015 (1)	-0,0012 (1)	-0,00106 (5)	-0,0015 (1)
$\mu_x^{23}$	-0,00134 (4)	-0,00141 (6)	-0,00252 (5)	-0,00231 (6)
$\mu_x^{33}$	0,0071 (1)	0,0071 (1)	0,00654 (6)	0,0066 (1)
$\mu_z^{11}$	0,0130 (5)	0,0138 (7)	0,0241 (5)	0,0219 (7)
$\mu_z^{12}$	-0,00007 (6)	0,00003 (7)	0,00011 (6)	-0,0002 (1)
$\mu_z^{13}$	0,0414 (5)	0,0419 (5)	0,0369 (4)	0,0366 (6)
$\mu_z^{22}$	-0,00024 (2)	-0,00024 (2)	-0,00045 (2)	-0,00045 (5)
$\mu_z^{23}$	0,0009 (3)	0,0015 (3)	0,0018 (1)	0,0007 (3)
$\mu_z^{33}$	-0,0125 (5)	-0,0133 (7)	-0,0230 (5)	-0,0208 (6)

Авторы выражают благодарность А.Д. Быкову за полезные дискуссии по вопросам данной работы.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Сравнивая разложения размерных и безразмерных нормальных координат основной модификации молекулы по соответствующим координатам произвольного изотопа (см. формулу (6)) и учитывая  $Q_i = \sqrt{C/\omega_i} q_i$ , где  $Q_i$  – размерные нормальные координаты;  $q_i$  – безразмерные нормальные координаты;  $C = h/(4\pi^2 c)$ , получаем

$$\tilde{\alpha}_i^j = \alpha_i^j \sqrt{\omega_i/\omega_j'}; \quad \tilde{\alpha}_i^{jl} = \alpha_i^{jl} \sqrt{C\omega_i/(\omega_j' \omega_l')}$$

Сравнивая разложения матрицы  $\kappa_{\gamma\beta}$  (см. формулу (5)) по размерным и безразмерным нормальным координатам, получим  $\tilde{\kappa}_{\alpha\beta}^0 = \kappa_{\alpha\beta}^0$ ;  $\tilde{\kappa}_{\alpha\beta}^i = \kappa_{\alpha\beta}^i \sqrt{C/\omega_i}$ ;  $\tilde{\kappa}_{\alpha\beta}^{ij} = \kappa_{\alpha\beta}^{ij} C/\sqrt{\omega_i \omega_j}$ . Здесь коэффициенты со знаком «тильда» обозначают безразмерные величины.

1. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith A.H. and Malathy Devi V. Atlas of Ozone Spectral Parameters from Microwave to Medium Infrared. Boston, Academic Press, 1990.
2. Иванов С.В., Панченко В.Я. // УФН. 1994. Т. 164. Вып. 7. С. 725–742.
3. Adler-Golden S.M., Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Carney G.D. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 255–264.
4. Peterson K.A., Mayrhofer R.C., Sibert III E.L., Woods R.C. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 414–430.
5. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Molecular Spectroscopy: Modern Research. 1985. V. III. P. 69–109.
6. Person B., Newton J.H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 1040–1049.
7. Christensen L.K., Larsen N.W., Nicolaisen F.M., Pedersen T., Sorensen G.O., Egsgaard H. // J. Mol. Spect. 1996. V. 175. P. 220–233.
8. Bykov A.D., Makushkin Yu.S. and Ulenikov O.N. // J. Mol. Spect. 1981. V. 85. P. 462–479.
9. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 159 с.
10. Barbe A., Secroun C., and Jouve P. // J. Mol. Spect. 1987. V. 49. P. 171–182.
11. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V., Rinsland C.P., Smith M.A. // J. Mol. Spect. 1986. V. 118. P. 334–344.
12. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Perrin A., Malathy Devi V., Rinsland C.P., Smith M.A. // J. Mol. Spect. 1986. V. 118. P. 345–354.
13. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V., and Rinsland C.P., Smith M.A. // J. Mol. Spect. 1987. V. 122. P. 221–228.

14. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., N'Gom A., Malathy Devi V., Rinsland C.P., Smith M.A. // J. Mol. Spect. 1989. V. 133. P. 217–223.
15. Perrin A., Vasserot A.-M., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A., Malathy Devi V. // J. Mol. Spect. 1990. V. 143. P. 311–317.
16. Heyart M., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret, Rinsland C.P., Smith M.A., Malathy Devi V. // J. Mol. Spect. 1992. V. 156. P. 210–216.
17. Heyart M., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A., Malathy Devi V. // J. Mol. Spect. 1993. V. 157. P. 524–531.
18. Consalvo D., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Valentin A., Chardonnet Ch. // J. Mol. Spect. 1994. V. 168. P. 92–98.
19. Barbe A., Bouzza S., Plateaux J.J., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spect. 1991. V. 150. P. 255–261.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
1 сентября 1997 г.

*O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov.* **Dipole Moment Function Derivatives for Isotopic Species of Ozone Molecule.**

The method for investigations of isotopic dependence based on analysis of coordinate transformations, which enables one to establish the isotopic relations between molecular and spectroscopic constants, was applied to ozone molecule. The main derivatives of the dipole moment function expanded as a power series of the normal coordinates were calculated using molecular constants of  $^{16}\text{O}_3$ .