

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

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

Оценка поглощения излучения 0,27 мкм атмосферным водяным паром

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 7.02.2003 г.

Проведены оценки интенсивности линий слабых колебательно-вращательных переходов H_2O в ближней УФ-области около 0,27 мкм. Для оценок использовались результаты вариационного расчета Партриджа и Швенке спектра водяного пара в области 0–20000 cm^{-1} , которые затем экстраполировались до 40000 cm^{-1} . Обнаружено, что интенсивности переходов в основном электронном состоянии молекулы H_2O составляют величину около $10^{-9} cm^{-2} \cdot atm^{-1}$ и не могут объяснить поглощение, наблюдающееся в эксперименте. Проведен качественный анализ взаимодействия основного \tilde{X}^1A_1 и возбужденного \tilde{B}^1A_1 состояний, и показано, что центробежное возмущение вблизи линейной конфигурации НОН может приводить к значительному (до 1%) перемещению электронно-колебательно-вращательных волновых функций. Как следствие переходы в основном электронном состоянии на высоковозбужденные колебательные состояния типа $(0V0)$ становятся достаточно интенсивными.

Введение

Изучение слабой полосы поглощения водяного пара в ближней ультрафиолетовой области около 0,27 мкм представляет значительный интерес для решения задач спектроскопии атмосферы. Ослабление атмосферой солнечного излучения в этой области определяется большей частью озоном, однако, как это неоднократно отмечалось в литературе, поглощение водяным паром может дать заметные поправки в радиационные потоки в атмосфере. В связи с этим в ряде работ были проведены измерения УФ-спектров водяного пара различными методами: флуоресцентной, абсорбционной, оптико-акустической спектроскопии. Соответствующий обзор экспериментальных исследований представлен в [1].

Проведенные измерения показали, что имеется взаимодействие УФ-излучения $\lambda = 0,3 \div 0,25$ мкм с парами воды (полоса 4,5 эВ). Было обнаружено, что эта слабая полоса не имеет выраженной структуры, а измеренные коэффициенты поглощения составляют величину порядка $10^{-6} cm^{-1} \cdot torr^{-1}$. *Ab initio* расчеты, проведенные различными методами, показали, что данная полоса не может быть объяснена каким-либо электронным переходом, поскольку первое возбужденное состояние воды 3B_1 имеет энергию возбуждения 6,7 эВ в конфигурации, соответствующей минимуму энергии основного электронного состояния.

В настоящее время не имеется теоретической интерпретации спектра H_2O в области 0,27 мкм. В [2] был проведен расчет функции потенциальной энергии основного и первых возбужденных синглетных электронных состояний H_2O и было показано, что воз-

можной причиной образования спектра поглощения могут быть переходы с возбужденного колебательного состояния (010) в колебательно-вращательный энергетический континуум выше энергии диссоциации основного состояния. Вследствие этого полоса 4,5 эВ может быть объяснена диссоциацией молекулы воды на $H + OH(\tilde{X}^2\Pi)$. До настоящего времени не были проведены даже какие-либо оценки положений и интенсивностей колебательно-вращательных переходов в нижнем электронном состоянии H_2O вблизи диссоциационного предела функции потенциальной энергии в адиабатическом приближении.

Одной из возможных причин возникновения слабой полосы поглощения в ближней УФ-области могут быть сильные внутримолекулярные взаимодействия, проявляющиеся при большой степени колебательного возбуждения в нижнем электронном состоянии \tilde{X}^1A_1 . Обычно предполагается, что интенсивности линий поглощения монотонно убывают при возрастании энергии верхнего уровня, что, конечно, в целом соответствует наблюдающейся экспериментальной картине и объясняется расчетами методом возмущений. Однако вследствие особенностей внутримолекулярных взаимодействий в легких трехатомных молекулах типичная монотонно убывающая колебательная зависимость может искажаться, приводя к определенным аномалиям в спектрах.

Как известно, колебательно-вращательное взаимодействие в возбужденных колебательных состояниях молекул, подобных H_2O , носит весьма сложный характер, и оно может приводить и к немонотонной зависимости молекулярных характеристик. Так, в [3]

было обнаружено, что средний дипольный момент H_2O является весьма сложной функцией колебательного квантового числа V_2 : при $V_2 = 1-7$ он уменьшается (как это предсказывается расчетами, основанными на теории возмущений), а при больших значениях V_2 – увеличивается. Также отметим, что колебательно-вращательное взаимодействие приводит к весьма сложной зависимости вращательных и центробежных постоянных H_2O от колебательных квантовых чисел – при большой степени возбуждения наблюдается эффект «стабилизации» [4] – постоянные так называемые J_2 -последовательности почти не меняются при возрастании квантового числа V_2 .

В связи с этим при анализе слабого УФ-поглощения H_2O представляется необходимым оценить интенсивности колебательных полос, принадлежащих основному электронному состоянию молекулы, при большой степени возбуждения. Поскольку полуэмпирический подход в методе эффективных гамильтонианов в данном случае неприменим, так как необходимые экспериментальные данные отсутствуют, то требуется использовать расчеты, основанные на спектроскопической информации о полосах в ближней ИК и видимой области.

В данной статье используются результаты «глобального» вариационного расчета центров и интенсивностей линий молекулы H_2O , основанного на высокоточной функции потенциальной энергии основного электронного состояния [5]. Расчетные данные о положении и интенсивности колебательно-вращательных полос поглощения H_2O экстраполируются в область 40000 см^{-1} , что позволяет, хотя бы качественно, оценить поглощение около $0,27 \text{ мкм}$, связанное с колебательно-вращательными переходами в основном электронном состоянии.

1. Оценка интенсивностей колебательно-вращательных полос H_2O в области $20000-40000 \text{ см}^{-1}$

На рис. 1 приведен спектр поглощения воды, рассчитанный на основе данных [5]. Спектр рассчитывался с разрешением 100 см^{-1} , интенсивности линий, попадающих в один спектральный интервал, суммировались.

Данные, представленные на рис. 1, показывают, что в спектре воды имеются две регулярные последовательности колебательных полос поглощения, соответствующие резонансным полиадам, которые обычно обозначаются как nv и $nv + \delta$. Первые две полосы в длинноволновой части спектра на рис. 1 соответствуют чисто вращательной полосе и полосе $(010)-(000)$. (В круглых скобках приведены колебательные квантовые числа, первое соответствует симметричному валентному колебанию, второе – изгибному, третье – антисимметричному валентному). Полиада v в области 3600 см^{-1} содержит переходы на состояния (020) , (100) и (001) , полиада $v + \delta$ около 5000 см^{-1} содержит колебательные состояния (030) , (110) , (011) .

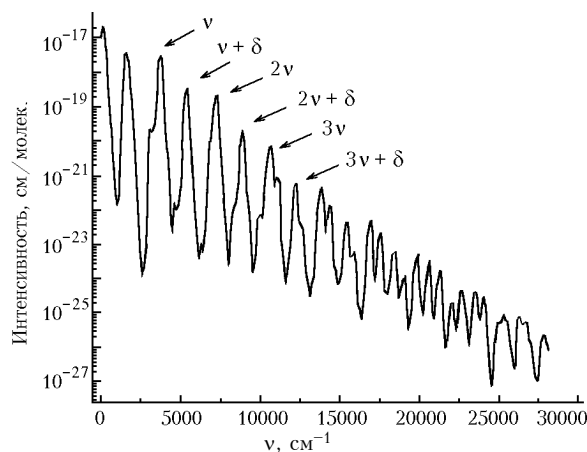


Рис. 1. Спектр поглощения H_2^{16}O в области $0-30000 \text{ см}^{-1}$ [5]

Более высокие резонансные полиады включают 6, 10, 15, 24 и так далее колебательных состояний, связанных различными резонансами. Колебательные полосы хорошо выражены в низкочастотной области до 10000 см^{-1} , максимумы интенсивности соответствуют наиболее сильному колебательному переходу данной полиады. При частотах больше 10000 см^{-1} , вследствие усиления ангармонических кориолисовых резонансов и других случайных резонансов, наблюдается перераспределение интенсивности между различными колебательными полосами, полиадная структура в определенной степени «размывается», приводя к появлению дополнительных «локальных» максимумов.

Из рис. 1 видно, что максимумы интенсивности в полосах поглощения H_2O расположены вполне регулярно, также наблюдается явная регулярность вариации интенсивностей. Данное обстоятельство далее используется для оценки поглощения в УФ-области, экстраполяции положений и интенсивностей максимумов в область $0,27 \text{ мкм}$.

Для экстраполяции использовались формулы

$$v_n = a_0 + a_1 n + a_2 n^2 + a_3 n^3 \quad (1)$$

и

$$\lg(S_n) = b_0 + b_1 n + b_2 n^2, \quad (2)$$

где v_n и S_n – положение и интенсивность в максимумах полос. Коэффициенты

$$a_0 = -2055,34 \pm 337, \quad a_1 = 2813,4 \pm 129,$$

$$a_2 = -122,35 \pm 13,5, \quad a_3 = 2,65 \pm 0,4,$$

$$b_0 = -16,25 \pm 0,16, \quad b_1 = (-4,10 \pm 0,25) \cdot 10^{-4},$$

$$b_2 = (2,53 \pm 0,82) \cdot 10^{-9}$$

в формулах (1) и (2) определялись методом наименьших квадратов. Результаты экстраполяционного расчета представлены на кривой рис. 2.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что формулы (1) и (2) достаточно хорошо воспроизводят положение и интенсивности максимумов полос поглощения водяного пара в ИК и видимой части спектра. В частности, отметим, что стандартная

ошибка определения логарифма интенсивности с помощью формулы (2) составляет 0,22 и все определяемые коэффициенты оказываются статистически достоверными.

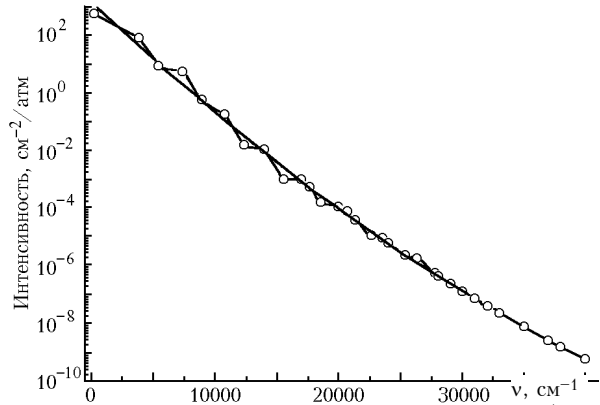


Рис. 2. Положение максимумов полос поглощения водяного пара в области 0–40000 см^{-1}

Расчет положения и интенсивности максимумов в области 0,27 мкм предсказывает наличие поглощения с интенсивностями до $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$. Очевидно, что данная величина должна рассматриваться как некоторая «оценка сверху» для поглощения колебательно-вращательными переходами в основном электронном состоянии (без учета перемешивания с возбужденными электронными состояниями).

2. Механизм формирования спектра H_2O около 0,27 мкм

Проведенная оценка интенсивностей колебательно-вращательных полос поглощения водяного пара в ближней УФ-области показывает, что около 0,27 мкм имеются только весьма слабые полосы поглощения с максимальными значениями интенсивностей около $10^{-9} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$. Данная величина, очевидно, соответствует коэффициентам поглощения, которое значительно меньше измеренных [1]. Таким образом, «собственное» поглощение водяного пара КВ-переходами в основном электронном состоянии мало и не может объяснить результаты измерений. Отметим, что теоретическая оценка поглощения водяным паром в области около 0,27 мкм приведена здесь впервые.

Необходимо иметь в виду, что расчетные данные [5], используемые здесь в качестве исходных, не учитывают наличие слабосвязанных состояний молекулы воды в области диссоциации, они также не учитывают взаимодействие основного электронного состояния с возбужденными состояниями. Это взаимодействие – неадиабатический эффект, приводит к возмущению электронных состояний и изменению моментов переходов. Поскольку разности энергии основного и возбужденных состояний велики и составляют величины порядка 10^5 см^{-1} , то степень возмущения может быть оценена в рамках метода возмущений коэффициентами перемешивания волновых функций

$$\eta = \left\langle \Psi_{vr}^{\tilde{X}} \left| H_1 \right| \Psi_{v'r'}^{\tilde{B}} \right\rangle / \left(E_{vr}^{\tilde{X}} - E_{v'r'}^{\tilde{B}} \right), \quad (3)$$

где H_1 – оператор возмущения; v, v' и r, r' – колебательные и вращательные квантовые числа соответственно. Параметр η^2 определяет долю интенсивности, переносимую от сильной \tilde{B} полосы к слабым КВ-переходам в основном электронном состоянии \tilde{X} , и задача заключается в оценке этой величины.

Рассмотрим далее два возможных механизма перемешивания электронных состояний, которые могут привести к «усилению» КВ-переходов в области 0,27 мкм.

1) Известно (см., например, [6, 7]), что нижнее электронное состояние \tilde{X}^1A_1 H_2O имеет коническое сечение в линейной конфигурации НОН (при $\angle\text{НОН} = 180^\circ$, $r_{\text{ОН}1} = 1,8$, $r_{\text{ОН}2} = 3,1a_0$ энергия ≈ 6 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, вообще говоря, оно может приводить к «усилению» переходов в основном электронном состоянии, для которых вероятность достижения линейной конфигурации достаточно большая. Перемешивание электронных волновых функций в зависимости от значения угла НОН и значений длин связей оценивалось в [7], где было показано, что для равновесного значения связи ОН и $\angle\text{НОН} = 135^\circ$ оно составляет примерно 10^{-2} , при $\angle\text{НОН} = 165^\circ - 0,1$.

Для колебательных состояний типа $(0V_20)$ с возбужденным изгибным колебанием большой амплитуды имеет место сильный центробежный эффект. Это 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 НЕР-резонансы в колебательно-вращательном энергетическом спектре воды нижнего электронного состояния, приводящие к появлению в спектрах достаточно интенсивных переходов на колебательные состояния (060), (070), (080) и даже (0 10 0) [8]. Отметим также, что аналогичное перемешивание колебательных уровней различных электронных состояний имеет место и в молекуле

СН₂, оно приводит к проявлению в спектрах переходов на уровни, соответствующие возбуждению 17 квантов изгибного колебания [9].

Расчеты показывают [4], что для Н₂О в область около 0,27 мкм 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 $\Delta_k \approx 400 \text{ см}^{-1}$. Это объясняется тем, что при возбуждении нескольких квантов изгибного колебания волновая функция сосредоточивается около линейной конфигурации НОН.

Оператор возмущения электронно-колебательно-вращательных состояний включает и центробежную энергию

$$(J_a - L_a)^2 / 2 [1 + \cos(\theta)], \quad (4)$$

где J_a – оператор углового момента относительно инерциальной оси a ; L_a – оператор орбитального момента электронов; θ – угол между связями ОН. Согласно (4) центробежное возмущение становится весьма большим вблизи линейной конфигурации $\theta \approx \pi$, именно возрастание центробежной энергии приводит к сильному возрастанию вращательных и центробежных состояний.

Мы провели оценки недиагональных матричных элементов оператора (4) и коэффициентов перемешивания (3), используя волновые функции «изгибных» состояний $(0V0)$, $V = 10 \dots 20$, $V' = 0 \dots 10$, которые определялись прямым вариационным методом с потенциальными функциями состояний \tilde{X} и \tilde{B} , рассчитанными в [10]. (Длины связей были фиксированы равными их равновесному значению). Расчеты показали, что коэффициенты перемешивания η для некоторых колебательных состояний имеют величину порядка 10^{-2} . Как следствие, полные коэффициенты перемешивания, учитывающие перемешивание электронных состояний, имеют величину $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$. Поскольку дипольный момент электронного перехода $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{B}^1A_1$ достаточно большой ($\sim 0,8 \text{ Д}$ [6]), то такой степени перемешивания может оказаться достаточно для объяснения слабой полосы 0,27 мкм.

Интенсивность линий, связанных с переходами на состояния, перемешивающиеся с \tilde{B} электронным состоянием, определяется квадратом матричного элемента дипольного момента

$$I \approx |\langle \Psi_n | \mu | \Psi_v \rangle|^2, \quad (5)$$

где Ψ_n , Ψ_v – волновые функции нижнего и верхнего состояний соответственно. Волновая функция верхнего состояния определяется суперпозицией волновых функций:

$$\Psi_v = \xi \phi_{\tilde{X}} + \eta \phi_{\tilde{B}}. \quad (6)$$

При этом

$$I \approx |\xi \langle \Psi_n | \mu | \phi_{\tilde{X}} \rangle + \eta \langle \Psi_n | \mu | \phi_{\tilde{B}} \rangle|^2 \approx \eta^2 |\langle \Psi_n | \mu | \phi_{\tilde{B}} \rangle|^2, \quad (7)$$

поскольку, как было показано в предыдущем разделе, первое слагаемое мало.

Таким образом, одним из возможных объяснений наличия полосы поглощения 0,27 мкм в УФ-спектре водяного пара может быть электронно-колебательно-вращательное взаимодействие, которое является достаточно сильным из-за центробежного эффекта вблизи линейной конфигурации молекулы.

2) Возможной причиной проявления этой полосы может быть спин-вращательное взаимодействие между состояниями $\tilde{X}^1A_1 - \tilde{B}^1A_1$, которое также может быть значительным вследствие сильного центробежного искажения в молекуле воды.

Для молекул типа воды, согласно правилам отбора, синглет-триплетное взаимодействие разрешено в первом порядке теории возмущений между электронными состояниями различной симметрии ($^1A_1 \leftrightarrow ^3B_1$) и запрещено между электронными состояниями одной симметрии. Во втором порядке теории возмущений разрешено взаимодействие электронных состояний одной симметрии ($^1B_1 \leftrightarrow ^3B_1$) и запрещено взаимодействие между состояниями различной симметрии. Спин-вращательное взаимодействие также включает матричные элементы операторов типа (4), и как следствие сильный центробежный эффект может привести к заметному возрастанию интенсивности КВ-линий Н₂О.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ № 01-05-65338, 02-03-32512).

1. Макогон М.М. Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 764–775.
2. Булдаков М.А., Зверева Н.А., Итолитов И.И., Терпузова А.Ф. О процессах фотодиссоциации водяного пара под действием излучения лазеров УФ-диапазона // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8. № 11. С. 1679–1682.
3. Mengel M., Jensen P. A Theoretical Study of the Stark Effect in Triatomic Molecules: Application to H₂O // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. N 1. P. 73–91.
4. Быков А.Д., Воронин Б.А., Воронина С.С. Оценка вращательных и центробежных постоянных для колебательных состояний типа $(0V_20)$ молекулы воды // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 12. С. 1051–1054.
5. 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. N 11. P. 4618–4639.
6. Van Harrevelt R., van Hemert M.C. Photodissociation of water. I. Electronic structure calculations for the excited states // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 3. P. 5777–5786.
7. Van Harrevelt R., van Hemert M.C. Photodissociation of water. II. Wave packet calculations for the photofragmentation of H₂O and D₂O in the \tilde{B} band // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 3. P. 5787–5808.

8. *Bykov A., Naumenko O., Sinitsa 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.
9. *Petek H., Nesbitt D.J., Darvin D.C., Moore C.B.* Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of $^1\text{CH}_2$: The analysis of the b^1B_1 state // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 3. P. 1172 – 1188.
10. *Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D., Buenker R.J., Pey-erimhoff S.D.* Bending potentials for H_2O in the ground and first six singlet excited states // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 105. N 3. P. 253–257.

A.D. Bykov, S.S. Voronina, M.M. Makogon. **Estimation of absorption of 0.27 μm radiation by atmospheric water vapor.**

Line strengths of weak H_2O vibration-rotation transitions in the near UV region at 0.27 μm were estimated. The Partridge and Schwenke variational calculations of water vapor absorption spectrum from 0 to 20000 cm^{-1} were used and then extrapolated up to 40000 cm^{-1} . It was found that transition strengths within the ground electronic state of the H_2O molecule are close to $10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, and they cannot explain the absorption observed experimentally. The qualitative analysis of interaction between the ground \tilde{X}^1A_1 and excited \tilde{B}^1A_1 states was performed, and it was shown that the centrifugal distortion nearby the HOH linear configuration may lead to considerable (up to 1%) mixing of electronic-vibration-rotation wave functions. As a result, the transitions on the high-excited vibration states within the ground electronic state such as $(0V0)$ become sufficiently intense.