

В.М. Михайлов, Б.А. Воронин

Вычисленный микроволновый спектр монодейтерометана в области 3–4 см⁻¹

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 15.09.2003 г.

Впервые приведены результаты расчета микроволнового (МВ) спектра запрещенных переходов Q-ветви: $(J, \pm 1) - (J, \mp 2)$ молекулы CH₃D. Этот тип МВ-переходов CH₃D располагается в области 3–4 см⁻¹, тогда как в базе данных HITRAN-2000 МВ R-ветвь начинается с 7 см⁻¹. Коэффициент поглощения наиболее сильного МВ-перехода $(11, +1) - (11, -2)$ составляет величину $\alpha_{\max} = 0,0149 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹.

Приведенные вычисления «запрещенного» спектра CH₃D указывают на возможность наблюдения этого типа низкочастотного спектра существующими МВ-спектрометрами со штарковской модуляцией, МВ-спектрометром на базе оротрона.

Предложена модель эффективного центробежного дипольного момента для молекул тригональной симметрии на основе предельной схемы упорядочения – «сверхбыстрый» ротатор, обсуждена возможность построения неполиномиальных моделей гамильтониана и эффективного дипольного момента на основе нелинейных преобразований ряда по вращательным переменным.

Введение

В двойном гармоническом приближении и приближении жесткого ротатора колебательно-вращательные переходы в основных полосах и вращательные переходы в основном электронно-колебательном (вибронном) состоянии нормальных молекул удовлетворяют ограниченному правилу отбора [1]. В полярных молекулах возможны в этом приближении дипольные вращательные переходы с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$, где J – квантовое число полного углового момента; $K = |k|$ – квантовое число проекции полного углового момента на ось симметрии молекулы [2].

Вращательные переходы с правилами отбора $\Delta K = \pm 3$ в полярных молекулах тригональной симметрии были теоретически предсказаны в [3, 4] и экспериментально исследованы методами микроволновой (МВ), субмиллиметровой (Субмм), длинноволновой ИК (ДИК) спектроскопии для молекул NH₃, PH₃, AsH₃, CH₃D и обобщены в обзорах [5–8]. В результате этих исследований найден полный набор колебательно-вращательных констант для данных молекул, включая и такие константы, как A_0, D_k, H_k и др., значения которых не могут быть определены по частотам разрешенных переходов.

Следует отметить, что найденные в [5–8] значения секстичных центробежных постоянных могут быть использованы при решении обратной спектроскопической задачи по определению ангармонических силовых постоянных [9].

В [10] были представлены вычисления «запрещенного» вращательного спектра квазиполярной молекулы CH₃D, R-ветви и некоторых переходов Q-ветви, частоты которых лежат в Субмм-области.

В настоящей статье приведены результаты расчета МВ-переходов $\Delta K = \pm 3$ для монодейтерометана, которые отсутствуют в теоретических работах [4, 10] и не исследованы в МВ-области экспериментально (и, соответственно, не представлены в БД HITRAN-2000) в отличие от Субмм- и ДИК-областей [11–13].

Вычисления для CH₃D коэффициентов поглощения в пике линии запрещенных $\Delta K = \pm 3$ вращательных переходов, а именно $(J, \pm 1) - (J, \mp 2)$ в Q-ветви, попадающих в МВ-область 3–4 см⁻¹, указывают на то, что они сравнимы по величине с коэффициентами поглощения для других полярных молекул этого типа, в частности для NH₃ [12], PH₃ [14], которые впервые были обнаружены с помощью обычных микроволновых спектрометров со штарковской модуляцией. Следует отметить, что переходы $\Delta K = \pm 3$ в полярных молекулах (NH₃, CH₃D, CD₃H, CH₃F, CD₃Cl, CH₃I, SiH₃D, CDF₃, POF₃) в МВ- и Субмм-областях изучены также спектроскопическими методами типа двойного резонанса, с помощью обычных ДИК-спектрометров с накоплением сигнала и Субмм-РАД-спектрометра [5–7].

Спектроскопические константы и центробежные моменты переходов, определенные в результате анализа запрещенных $\Delta K = \pm 3$ спектров, для ряда полярных молекул приведены в [6, 7].

Эффективный гамильтониан, частоты и силы переходов $\Delta K = \pm 3, \Delta J = 0$ в молекулах тригональной симметрии

Для рассматриваемой проблемы исследования чисто вращательных спектров, формируемых электродипольными переходами в основном вибронном

состоянии, представляется наиболее рациональным применять при построении эффективного гамильтониана и оператора эффективного дипольного момента спектроскопических моделей схемы упорядочивания колебательно-вращательных взаимодействий типа схемы сверхбыстрого ротатора [15]. Эта схема характеризуется следующими условиями на порядки величин колебательных и вращательных операторов и коммутаторов [15, 16]:

$$\begin{aligned} J \sim \chi^0, \quad J \sim \chi^{-2+\varepsilon}, \quad [p, q] = -i, \\ [J_\alpha, J_\beta] = -i\chi^{-2+\varepsilon} \sum_\gamma e_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где χ – параметр Борна–Оппенгеймера; $[a, b] = ab - ba$; $e_{\alpha\beta\gamma}$ – единичный антисимметричный тензор. В этой схеме эффективный гамильтониан в основном и возбужденных изолированных колебательных состояниях имеет вид ряда по степеням полного углового момента для каждой степени по колебательным переменным [15, 16]:

$$\begin{aligned} H^{eff} = \tilde{H}_V^R = \sum_n \tilde{H}_{0,2n} + \sum_n \tilde{H}_{2,n} + \dots = \\ = \tilde{H}_{0,2} + \tilde{H}_{0,4} + \tilde{H}_{0,6} + \dots + \tilde{H}_{2,1} + \tilde{H}_{2,2} + \tilde{H}_{2,3} + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

а оператор эффективного дипольного момента вращательных переходов в основном вибронном состоянии для молекул тригональной симметрии принимает вид конкретного ряда [10, 17]:

$$\begin{aligned} M^{eff}(R) = \tilde{M}(R) = \tilde{M}_{0,1} + \tilde{M}_{0,3} + \\ + \tilde{M}_{0,5} + \dots + \tilde{M}_{2,1}(R) + \tilde{M}_{2,2}(R), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{0,1} = \mu_z^{(e)} \lambda_{fz}, \\ \tilde{M}_{0,3} = \Theta_z^{zz} J_z^2 \lambda_{fz} + \Theta_z^{xx} (\mathbf{J}^2 - J_z^2) \lambda_{fz} + \Theta_x^{xz} \sum_{\tau=\pm 1} [J_z, J_\tau]_+ \lambda_{f\tau} + \\ + \sum_{\tau=\pm 1} \left(\Theta_z^{xx} + \frac{\mu_z^e \tau_{xxxx}}{2(B_x - B_z)} [J_\tau^2, \lambda_{f\tau}]_+ \right) = \\ = \mu_J \mathbf{J}^2 \lambda_{fz} + \mu_k J_z^2 \lambda_{fz} + \left(\Theta_x^{xx} \right)_{eff} \sum_{\tau=\pm 1} [J_\tau^2, \lambda_{f\tau}]_+, \\ \tilde{M}_{0,5} = \mu_{JJ} \mathbf{J}^4 \lambda_{fz} + \mu_{Jk} \mathbf{J}^2 J_z^2 \lambda_{fz} + \mu_{kk} J_z^4 \lambda_{fz} + \\ + \tilde{\mu}_{\Delta k=3}^J \mathbf{J}^2 [J_\tau^2, \lambda_{f\tau}]_+ + \tilde{\mu}_{\Delta k=3}^k J_z^2 [J_\tau^2, \lambda_{f\tau}]_+, \end{aligned}$$

где μ_J, μ_k – параметры в операторе эффективного дипольного момента.

Для CH_3D приведем оценки Θ в эффективном дипольном моменте запрещенных переходов $\Delta K = \pm 3$:

$$\left(\Theta_z^{xx} \right)_{eff} = \Theta_x^{xx} + \frac{\mu_z^e \tau_{xxxx}}{2(B_x - B_z)}.$$

Оценки $\left(\Theta_z^{xx} \right)_{eff}$ с молекулярными константами из работ [4, 10] дают следующие величины для $\Theta_x^{xx} = \mp 1,025$ Д и $\sim 10^{-3} \Theta_x^{xx}$ для второго слагаемого.

Соотношение μ_J, μ_k с тензорными параметрами $(\Theta_\gamma^{\alpha\beta}), (\Theta_\gamma^{\alpha\beta})_{eff}$ в (4) и выражения для них через молекулярные постоянные приведены в [10]. Соотношение спектроскопических параметров $\mu_{JJ}, \mu_{JK}, \mu_{KK}, \mu_{\Delta K=3}^J, \mu_{\Delta K=3}^k$ в $M_{0,5}$ с молекулярными постоянными для молекул тригональной симметрии могут быть получены из общих выражений для параметров в

$$\tilde{M}_{0,5} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} \Theta_\varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta} [J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta, \lambda_{f\gamma}]_+$$

из [15, 16]. В настоящей статье будет дан прямой численный анализ МВ-спектра CH_3D в секстичном приближении для вращательных уровней энергии и приближении $\tilde{M}(R) = \tilde{M}_{0,1} + \tilde{M}_{0,3}$ для эффективного дипольного момента запрещенных $\Delta J = 0, \Delta K = \pm 3$ переходов. Будет проведен сравнительный анализ по диапазону частот МВ запрещенных спектров и вычисленных нами в [10] спектра разрешенных $\Delta K = 0, \Delta J = \pm 1$ переходов для одних и тех же значений квантовых чисел J и K нижних уровней переходов $(J, \pm 1) - (J, \mp 2)$. Отметим, что для $\Delta J = 0$ направляющие косинусы определяются соотношением [8–10]:

$$(\lambda f \tau)_{\Delta J=0} = J_\tau J_f / \mathbf{J}^2, \quad (5)$$

где J_τ, J_f – компоненты полного углового момента в молекулярно- и пространственно-фиксированных системах координат соответственно. Сила линий Q -типа, переходов $\Delta K = \pm 3$ в выбранном приближении для $\tilde{M}(R) = \tilde{M}_{0,3}$ дается выражением [4, 14]:

$$\begin{aligned} S = \left(\Theta_x^{xx} \right)_{eff}^2 (J \mp k)(J \mp k - 1)(J \mp k - 2)(J \pm k + 1) \times \\ \times (J \pm k + 2)(J \pm k + 3)(2J + 1) / 4J(J + 1). \end{aligned}$$

Для МВ-переходов $(J, \pm 1) - (J, \mp 2)$ частоты и силы линий определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \nu_{J,\mp 2;J,\pm 1} = 3 \{ (A - B) - 5D_k - 21H_k - \\ - (D_{JK} - 15H_{kJ}) J(J + 1) + 5H_{Jk} J^2 (J + 1)^2 \} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} S = \left(\Theta_x^{xx} + \frac{\mu_z^e \tau_{xxxx}}{2(A - B)} \right)^2 (J \mp 1) J (J \pm 1) (J \pm 2) \times \\ \times (J \pm 3)(J \pm 4)(2J + 1) / 4J(J + 1) \end{aligned}$$

для разрешенных $(J, k) - (J + 1, k)$ переходов соотношениями [4, 10]:

$$\begin{aligned} \nu_{Jk,J+1,k} = 2(B - D_{Jk} k^2)(J + 1) - 4D_J (J + 1)^3 + \\ + H_J ((J + 1)^6 - J^6) + 4H_{Jk} (J + 1)^3 k^2 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} S(J, k \rightarrow J + 1, k) = \left\{ \mu_e - \Theta_z^{xz} + \left(\Theta_z^{zz} - \Theta_z^{xx} - 2\Theta_x^{xz} \right) k^2 + \right. \\ \left. + \Theta_z^{xx} (J + 1)^2 \right\} \frac{[(J + 1)^2 - k^2]}{(J + 1)(2J + 1)}. \end{aligned}$$

Численное моделирование МВ-спектра CH₃D

Коэффициент поглощения в пике линии перехода $Jk - J'k'$ для молекул типа симметричного волчка приведен в [2] и адаптирован для CH₃D и обычных условий эксперимента в [10]. Для эффективных дипольных моментов (3), представленных для молекул тригональной симметрии уравнениями (4), могут быть применены методы нелинейного преобразования рядов, в частности метод Паде-аппроксимант [18]. Проведенный ранее анализ центробежных дипольных моментов высших порядков молекулы метана в полиномиальной форме (3) и в форме Паде-аппроксимант [19] указывает на принципиальную возможность расширения множества спектроскопических моделей для интенсивностей МВ и ИК молекулярных спектров, выводя его за рамки традиционных полиномиальных моделей.

В расчетах микроволнового спектра CH₃D использованы вращательные и центробежные постоянные вплоть до секстичных из работы [20] (табл. 1).

Таблица 1

Молекулярные постоянные для основного колебательного состояния монодейтерометана

B_0	$3,88019606 \pm 0,00000055$	$116,3253514 \pm 1,64886 \cdot 10^{-5}$
$A_0 - B_0$	$1,3706270 \pm 0,0000037$	$41,09036373 \pm 0,000110923$
D_0^J	$(5,26221 \pm 0,00022) \cdot 10^{-3}$	$0,001577571 \pm 6,59543 \cdot 10^{-8}$
D_0^K	$(-7,869 \pm 0,0023) \cdot 10^{-5}$	$-0,002359067 \pm 6,89523 \cdot 10^{-7}$
D_0^{JK}	$(1,26337 \pm 0,00013) \cdot 10^{-4}$	$0,003787488 \pm 3,8973 \cdot 10^{-7}$
H_0^J	$(1,4035 \pm 0,003) \cdot 10^{-9}$	$4,20759 \cdot 10^{-8} \pm 8,99377 \cdot 10^{-11}$
H_0^K	$(1,1521 \pm 0,0027) \cdot 10^{-8}$	$3,34332 \cdot 10^{-7} \pm 8,0944 \cdot 10^{-10}$
H_0^{KJ}	$(-6,26 \pm 0,061) \cdot 10^{-9}$	$-1,8767 \cdot 10^{-7} \pm 1,82873 \cdot 10^{-9}$

Примечание. Во второй графе значения даны в обратных сантиметрах, в третьей – в гигагерцах.

Константы (в ГГц) получаются по соотношению [21] ($1 \text{ см}^{-1} = 299\,792\,458 \cdot 10^{-7} \text{ ГГц}$). Для всех постоянных из работы [20] даны ошибки измерений.

Результаты расчета частот микроволновых переходов и коэффициентов поглощения в пике линий приведены в табл. 2 и на рисунке.

Таблица 2

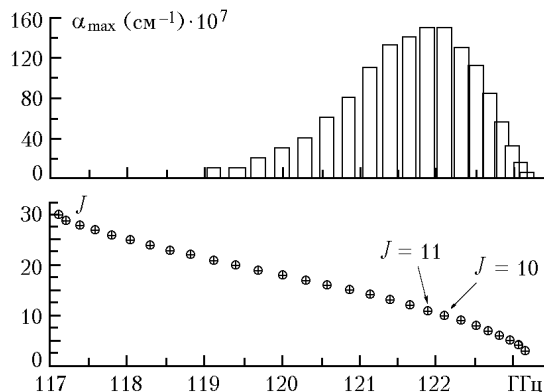
Частоты и коэффициенты поглощения МВ-переходов CH₃D

J	Частота		$\alpha_{\max} \cdot 10^7, \text{ см}^{-1}$
	ГГц	см^{-1}	
1	2	3	4
3	123,17076	4,10853	5,81408
4	123,08107	4,10554	15,56438
5	122,96987	4,10183	32,24899
6	122,83775	4,09743	55,60832
7	122,68544	4,09235	83,14783
8	122,51378	4,08662	110,61716
9	122,32372	4,08028	133,21326
10	122,11637	4,07336	146,99872
11	121,89291	4,06591	149,96930

Вычисленный микроволновый спектр монодейтерометана в области 3–4 см^{-1}

Окончание табл. 2

1	2	3	4
12	121,65467	4,05796	142,41481
13	121,40310	4,04957	126,54934
14	121,13976	4,04079	105,66629
15	120,86633	4,03167	83,18798
16	120,58463	4,02227	61,92264
17	120,29657	4,01266	43,68399
18	120,00421	4,00291	29,26474
19	119,70970	3,99309	18,64923
20	119,41535	3,98327	11,32188
21	119,12354	3,97353	6,55673
22	118,83682	3,96397	3,62638
23	118,55783	3,95466	1,91748
24	118,28933	3,94571	0,97023
25	118,03422	3,93720	0,47019
26	117,79551	3,92924	0,21842
27	117,57632	3,92192	0,09733
28	117,37990	3,91537	0,04163
29	117,20963	3,90969	0,01710
30	117,06900	3,90500	0,00675



Результаты расчета частот и коэффициентов поглощения МВ-переходов CH₃D

Секстичная центробежная постоянная H_k CH₃D, которая не определяется из частот разрешенных переходов (9) и не приведена в [20], полагалась равной нулю при расчете частот запрещенных переходов по формуле (7).

Обсуждение

Проведенные вычисления низкочастотного МВ-спектра CH₃D, формируемого запрещенными переходами $(J, \pm 1) - (J, \mp 2)$ в основном вибронном состоянии, показывают, что наиболее сильные линии этого типа спектра располагаются в области 3–4 см^{-1} (117–123 ГГц). Сильные линии Q-ветви запрещенных $\Delta K = 3$ переходов с $K = 0, 3, 6, \dots$ простираются начиная от 370 ГГц с коэффициентами поглощения порядка 10^{-6} см^{-1} , а сильные линии R-ветви разрешенных переходов – начиная с 7 см^{-1} (830 ГГц). Таким образом, низкочастотный спектр запрещенных МВ-переходов CH₃D расположен в области, удаленной от спектров, формируемых другими типами МВ-переходов.

В банке данных HITRAN-2000 помещены линии CH₃D начиная с 7 см^{-1} , линии запрещенных переходов должны находиться согласно нашим оценкам в диапазоне 3–4 см^{-1} . Приведенные вычисления

запрещенного спектра CH₃D указывают на возможность наблюдения этого типа низкочастотного спектра существующими МВ-спектрометрами со штарковской модуляцией, МВ-спектрометром на базе оротрона. Экспериментальные исследования обсуждаемых в работе МВ-спектров монодейтерометана важны при решении задач МВ-астрономии и представляют интерес в прикладной молекулярной спектроскопии с точки зрения применения неполномиальных моделей для уровней энергии и дипольных моментов МВ-переходов в симметрических молекулах.

Работа представлена на X Международном симпозиуме «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» [22].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 02-03-32512, 03-02-16471, и Программы ОФН РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд. иностр. лит-ры, 1949. 520 с.
2. Gordy W., Cook R.L. Microwave molecular Spectra. Second Ed. N.-Y.: Interscience Publ., 1984. 728 p.
3. Oka T., Shimizu F.O., Shimizu T., Watson J.K.G. Possible rotational equilibrium of interstellar ammonia by radioactive $\Delta K = \pm 3$ transitions // *Astrophys. J.* 1971. V. 165. № 15. P. 215–219.
4. Aliev M.R., Mikhaylov V.M. Forbidden rotational spectra of axially symmetric polar molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1974. V. 49. P. 18–26.
5. Oka T. Forbidden rotational transitions // *Mol. Spectrosc.: Modern Research* / Ed. K.N. Rao. N.-Y.: Academic Press, 1976. P. 229–253.
6. Алиев М.Р. Запрещенные вращательные переходы в молекулах // *Успехи физ. наук.* 1976. Т. 119. С. 557.
7. Papoušek D. Forbidden rotation transitions in molecular vibrational-rotational spectroscopy // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1989. V. 34. P. 2555–2630.
8. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular vibrational-rotational spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982.
9. Aliev M.R., Watson J.K.G. Calculated sextic centrifugal distortion constants of molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 61. № 1. P. 29.

10. Михайлов В.М., Воронина С.С., Пшеничников А.М. Вычисленный «запрещенный» вращательный спектр монодейтерометана // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14. № 9. С. 809–817.
11. Ozier I., Ho W., Birnbaum G.J. Pure rotational spectrum and electric dipole momentum of CH₃D // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 4873.
12. Olson W.B. Infrared spectrum of CH₃D. Ground state constants and perturbation allowed transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 43. P. 190.
13. Chu F.Y., Oka T. // 28-th Symposium on Molecular structure and spectroscopy. Columbus. Ohio, 1973.
14. Chu F.Y., Oka T. Microwave spectrum of $\Delta K = \pm 3$ transition of PH₃ // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 48. № 3. P. 612.
15. Михайлов В.М. Дипольные моменты вращательных и колебательно-вращательных переходов в линейных молекулах; функция дипольного момента серооксида углерода // *Микроволновая спектроскопия и ее применения.* М.: НСС, 1985. С. 235–328.
16. Aliev M.R., Watson J.K.G. Higher order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules // *Mol. Spectrosc.: Modern Research.* N.-Y.: Academic Press, 1985. V. 3. P. 2–67.
17. Михайлов В.М. Схемы упорядочивания (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14. № 1. С. 20–33.
18. Weniger E.J. Nonlinear sequence transformations for the acceleration of convergence and the summation of divergent series // *Comp. Phys. Rep.* 1989. V. 10. P. 189–371.
19. Михайлов В.М., Смирнов М.А. Анализ центробежных дипольных моментов высших порядков молекулы метана // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90. Вып. 1. С. 33–35.
20. Chackerian C., Jr., Bus E.S., Olson W.B., Guelachvili G. Determination of A_0 for CH₃D from perturbation-allowed transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 117. P. 355–360.
21. Mohr Peter J. and Taylor Barry N. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants // *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. № 6. P. 1713–1852 (<http://physics.nist.gov/cuu/Constants>)
22. Mikhailov V.M., Voronina S.S., Voronin B.A. Calculated microwave spectrum of CH₃D $\Delta K = 3$ rotational transitions // X Joint International Symposium «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Institute of Atmosph. Optics SB RAS. Tomsk, Russia. 24–28 July 2003. P. 53.

V.M. Mikhaylov, B.A. Voronin. Calculated microwave spectrum of CH₃D in the region of 3–4 cm⁻¹.

The microwave (MW) spectrum of forbidden Q-branch transitions of CH₃D has been calculated for the first time. This-type MW transitions of CH₃D lie in the 3–4 cm⁻¹ region, while the MW R-branch of CH₃D, according to HITRAN-2000 database is spread above 7 cm⁻¹. For the strongest CH₃D MW transition (11, +1) – (11, –2) the absorption coefficient is $\alpha_{\max} = 0.0149 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

This calculations of the forbidden spectrum of CH₃D show that it can be recorded by existing MW Stark modulation spectrometers or orotron spectrometers.

The effective centrifugal distortion dipole moment model for trigonal symmetry on the basis of the limiting ordering scheme of ultraspeed rotator is suggested, the possibilities of construction of the nonpolynomial model for centrifugal distortion dipole moment on the basis of nonlinear series transformation are demonstrated.