

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Расчет частот колебательно-вращательных переходов молекулы H^{36}Cl

Т.И. Величко¹, С.Н. Михайленко^{✉2*}

¹Тюменский индустриальный университет
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.;
после доработки 14.04.2022 г.;
принята к печати 16.05.2022 г.

На основе ранее полученных изотопически независимых спектроскопических параметров U_{mj} , Δ_{mj}^A , Δ_{mj}^B рассчитаны параметры Данхэма Y_{mj} молекулы H^{36}Cl . Вычислены частоты переходов чисто вращательной полосы (0–0) и колебательных полос (1–0), (2–0) и (3–0) вплоть до $J_{\max} = 25$. Проведено сравнение рассчитанных частот переходов с экспериментальными для фундаментальной полосы и первого обертона. Рассчитан RKR-потенциал H^{36}Cl .

Ключевые слова: молекула хлористого водорода, радиоактивный изотополог, колебательно-вращательный спектр, параметры Данхэма, RKR-потенциал; hydrogen chloride molecule, radioactive isotopologue, vibrational-rotational spectrum, Dunham parameters, RKR potential.

Введение

В последние годы растет интерес к спектроскопическим исследованиям радиоактивных модификаций различных молекул. Это связано как с развитием экспериментальной техники, позволяющей регистрировать очень слабые линии поглощения, так и с прикладными задачами. Наиболее активно исследуются молекулы воды, содержащие атомы трития (HT^{16}O , DT^{16}O , T_2^{16}O) [1–6]. В [7, 8] проводились расчеты колебательно-вращательных (КВ) частот и интенсивностей молекулы оксида углерода, содержащей радиоактивный изотоп ^{14}C . Наиболее давнюю историю исследования спектроскопическими методами имеет молекула $^{14}\text{CO}_2$. Однако эти исследования ограничены в основном полосой ν_3 [9–14] и в небольшом числе работ полосами ν_2 [9], $\nu_3 - \nu_1$ [15–17] и $\nu_3 - 2\nu_2$ [16, 17]. Вращательный спектр радиоактивных оксида алюминия (^{26}AlO) и сульфида алюминия (^{26}AlS) рассчитан в [18]. Конечно, вышеприведенный список не исчерпывает всех радиоактивных молекул, исследованных к настоящему времени спектроскопическими методами.

Молекула хлористого водорода (HCl) играет важную роль в химии земной атмосферы [19], является одним из индикаторов вулканической активности [20], присутствует в атмосферах других планет [21, 22], а также обнаружена в межзвездной сре-

де [23]. Радиоактивный атом хлора ^{36}Cl образуется естественным путем в верхних слоях атмосферы [24], что приводит затем к образованию молекул H^{36}Cl .

Цель нашей работы – расчет КВ-частот переходов молекулы H^{36}Cl из изотопически независимых параметров Данхэма, полученных ранее в [25], и сравнение рассчитанных частот с экспериментальными данными [26]. Кроме получения информации о центрах линий H^{36}Cl , показана применимость параметров Данхэма к расчету центров линий изотопологов, данные о которых не были включены в подгонку.

Краткий обзор спектроскопической информации о молекуле HCl

До недавнего времени для молекулы HCl в основном $^1\Sigma$ электронном состоянии были известны экспериментальные центры КВ-линий четырех стабильных (H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl и D^{37}Cl) и двух радиоактивных (T^{35}Cl и T^{37}Cl) изотопических модификаций.

Как следует из [25, 27, 28], наибольший объем информации по центрам линий в микроволновом (МВ) и инфракрасном (ИК) диапазонах получен для наиболее распространенных изотопологов H^{35}Cl и H^{37}Cl ($\nu_{\max} = 7$, $J_{\max} = 41$). Энергия диссоциации H^{35}Cl составляет $35748,2 \text{ см}^{-1}$ [29], энергия колебательного уровня $E(\nu = 7, J = 0) = 19517,8 \text{ см}^{-1}$, т.е. этот колебательный уровень находится чуть выше половины глубины потенциальной ямы.

* Татьяна Ивановна Величко (tivel@list.ru); Семен Николаевич Михайленко (semen@iao.ru).

Экспериментально зарегистрированные переходы, принадлежащие колебательному состоянию $v = 8$ молекул H^{35}Cl и H^{37}Cl [30], являются чисто вращательными и не позволяют определить колебательный уровень $E(v = 8, J = 0)$. Колебательное состояние $v = 8$ является наивысшим, для которого получены экспериментальные данные высокого разрешения. Данные по спектрам D^{35}Cl и D^{37}Cl известны в гораздо меньшем объеме ($v_{\max} = 5$ и $v_{\max} = 4$ соответственно, $J_{\max} = 35$). Для радиоактивных изотопологов T^{35}Cl и T^{37}Cl измерены частоты фундаментальной полосы [31]. Максимальное значение вращательного числа $J = 19$, точность измерения частот составляет $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$. Более полная и детальная информация об имеющихся спектроскопических данных по всем изотопологам молекулы хлористого водорода приведена в [25]. Из имеющегося объема экспериментальных центров линий в МВ- и ИК-диапазонах можно определить изотопически независимые параметры, надежно описывающие КВ-состояния изотопологов HCl , по крайней мере, вплоть до $v = 4$.

Информация о КВ-частотах HCl в основном электронном состоянии, включающих уровни с $v > 7$, получена из электронно-колебательно-вращательных спектров (система $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ молекул H^{35}Cl и D^{35}Cl), зарегистрированных в диапазоне $42000 - 62400 \text{ см}^{-1}$ [32, 33]. В этом случае точность определения частот $\delta\nu = 0,025 \text{ см}^{-1}$, по крайней мере, на порядок хуже точности определения частот в МВ- и ИК-диапазонах.

Параметры, позволяющие рассчитывать центры линий КВ-переходов изотопологов HCl , были определены в ряде работ J.A. Сохон и Ph.G. Hajigeorgiou (см., например, [27, 28] и ссылки в них) на основе анализа опубликованных экспериментальных данных. Анализ был выполнен разработанным ими методом «прямой подгонки потенциала» (direct potential fit, DPF-подгонка), в котором потенциальная функция и неадиабатические поправки к колебательной и вращательной энергии в гамильтониане определяются непосредственно из подгонки к экспериментальным частотам переходов. Массив экспериментальных центров линий в работах Сохон и Hajigeorgiou включал, наряду с колебательно-вращательными переходами в $X^1\Sigma^+$ электронном состоянии, электронно-колебательно-вращательные переходы $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, что позволило определить спектральные параметры как основного $X^1\Sigma^+$, так и возбужденного $B^1\Sigma^+$ состояний молекулы HCl .

Авторами настоящей работы ранее проведен анализ центров КВ-переходов изотопологов HCl [25, 34] традиционным методом, основанном на извлечении параметров Данхэма из экспериментальных частот и зависимости этих параметров от масс изотопов. В анализ были включены только КВ-переходы основного электронного состояния и определены его изотопически независимые параметры и потенциалы Ридберга–Клейна–Риса (RKR-потенциалы) [35–37] шести изотопологов молекулы (H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl , D^{37}Cl , T^{35}Cl и T^{37}Cl). Наборы экспериментальных частот КВ-переходов в основном электронном состоянии в наших работах [25, 34] и работах Сохон

и Hajigeorgiou [27, 28] практически совпадают, различаются только методы их обработки и расчета спектроскопических параметров.

В 2022 г. S. Larniаа с соавторами [26] опубликовали впервые выполненные измерения центров линий фундаментальной (1–0) и первой оберточной (2–0) полос радиоактивного изотополога H^{36}Cl . Спектры регистрировались при атмосферном давлении. Полное давление хлористого водорода составляло менее 3 мбар. Парциальные давления H^{36}Cl , H^{37}Cl и H^{35}Cl оцениваются авторами [26] как 1,6; 0,8 и 0,4 мбар соответственно. Регистрация спектров проводилась с использованием коммерческого Фурье-спектрометра Bruker IFS 120HR с разрешением $0,02 \text{ см}^{-1}$. Поскольку спектры регистрировались при атмосферном давлении, для точного определения центров линий требовалось учесть их сдвиг воздухом. Для этого авторы [26] использовали результаты работ [38, 39] для молекул H^{35}Cl и H^{37}Cl . Из подгонки скорректированных к нулевому давлению частот переходов определены спектроскопические параметры (ν , B и D) для колебательных состояний $v = 0; 1; 2$ и сделана оценка параметра H для состояния $v = 0$ [26].

Модель и результаты расчета

Частоту КВ-перехода двухатомной молекулы в 1^{st} электронном состоянии можно представить через параметры Данхэма Y_{mj} в виде ряда [40]:

$$\nu = E_{v'J'} - E_{v''J''} = \sum_{mj} Y_{mj} \left\{ \left(v' + \frac{1}{2} \right)^m [J'(J'+1)]^j - \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^m [J''(J''+1)]^j \right\}. \quad (1)$$

Параметры Данхэма зависят от масс атомов A и B молекулы AB :

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

где U_{mj} , Δ_{mj}^A , Δ_{mj}^B – изотопически независимые параметры [41]; $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ – приведенная масса молекулы; m_e – масса электрона.

Ранее в [25] мы собрали полную базу экспериментальных данных по центрам линий шести изотопологов молекулы HCl : H^{35}Cl , D^{35}Cl , T^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{37}Cl и T^{37}Cl . Подгонка всей совокупности экспериментальных КВ-частот с помощью метода наименьших квадратов и соотношений (1), (2) позволила определить изотопически независимые параметры U_{mj} , Δ_{mj}^A и Δ_{mj}^B для молекулы HCl . Далее с использованием (2) были рассчитаны параметры Данхэма Y_{mj} для каждого из шести изотопологов. Ошибки параметров Данхэма (табл. 1) рассчитаны стандартным способом теории обратного распространения ошибок из доверительных интервалов изотопически независимых параметров.

Таблица 1

Рассчитанные параметры Данхэма Y_{mj}
(см^{-1}) молекулы H^{36}Cl

(m, j)	Значение	Ошибка
(0, 0)	1,6022975	$2,1 \cdot 10^{-4}$
(1, 0)	2989,73003	$4,5 \cdot 10^{-4}$
(0, 1)	10,5850431	$3,1 \cdot 10^{-6}$
(2, 0)	-52,7233906	$3,4 \cdot 10^{-4}$
(1, 1)	-0,30660526	$2,1 \cdot 10^{-6}$
(0, 2)	$-5,3079601 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
(3, 0)	0,1993859	$1,7 \cdot 10^{-4}$
(2, 1)	$1,606954 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
(1, 2)	$7,2010694 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$
(0, 3)	$1,6928653 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
(4, 0)	$-7,0475795 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
(3, 1)	$-7,644617 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
(2, 2)	$-2,685353 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-10}$
(1, 3)	$-4,815549 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$
(0, 4)	$-8,483238 \cdot 10^{-13}$	$5,3 \cdot 10^{-17}$
(5, 0)	$-3,959622 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
(4, 1)	$-3,507361 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$
(3, 2)	$-7,601315 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
(2, 3)	$-2,61443 \cdot 10^{-11}$	$6,8 \cdot 10^{-13}$
(1, 4)	$-2,564829 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-16}$
(0, 5)	$3,21273 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-20}$
(4, 2)	$-1,7182 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$
(3, 3)	$-5,7573 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
(2, 4)	$-1,1566 \cdot 10^{-15}$	$3,3 \cdot 10^{-16}$
(1, 5)	$-1,5106 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-19}$
(0, 6)	$-2,8704 \cdot 10^{-21}$	$7,5 \cdot 10^{-24}$
(6, 1)	$-1,3844 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
(5, 2)	$-8,6212 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
(4, 3)	$5,1069 \cdot 10^{-13}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$
(3, 4)	$-2,6726 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
(2, 5)	$-1,9658 \cdot 10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-19}$
(1, 6)	$-2,1399 \cdot 10^{-22}$	$4,1 \cdot 10^{-23}$
(0, 7)	$1,0060 \cdot 10^{-25}$	$2,2 \cdot 10^{-27}$
(6, 2)	$9,426 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-13}$
(5, 3)	$-3,78 \cdot 10^{-15}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$
(4, 4)	$-3,414 \cdot 10^{-16}$	$1,9 \cdot 10^{-17}$
(3, 5)	$2,424 \cdot 10^{-19}$	$5,1 \cdot 10^{-20}$
(2, 6)	$1,751 \cdot 10^{-22}$	$4,3 \cdot 10^{-23}$
(1, 7)	$-1,324 \cdot 10^{-25}$	$1,3 \cdot 10^{-26}$
(0, 8)	$-1,3399 \cdot 10^{-29}$	$5,9 \cdot 10^{-31}$

В настоящей работе по полученным в [25] изотопически независимым параметрам рассчитаны параметры Данхэма Y_{mj} для изотополога H^{36}Cl , которые позволили вычислить частоты КВ-переходов. Масса изотопа ^{36}Cl ($M(^{36}\text{Cl}) = 35,96830698$ а.е.м.) была взята из [42]. Рассчитанные параметры Данхэма Y_{mj} приведены в табл. 1. Значения вычисленных частот переходов для чисто вращательной (0–0), фундаментальной (1–0), первой (2–0) и второй (3–0) оберточной полос ($J \leq 25$) (в см^{-1}) приведены в табл. 2.

Кроме того, по полученным нами параметрам Данхэма Y_{mj} рассчитаны поворотные точки и значения RKR-потенциала [35–37] молекулы H^{36}Cl . Детали такого расчета на примере других изотопологов молекулы HCl приведены в [25]. Межъядерные

расстояния в поворотных точках (r_{\min} и r_{\max}) и соответствующие значения потенциала даны в табл. 3. Значения потенциала (вторая колонка) представляют собой энергии ($E(v, J = 0)$) для колебательно-го числа v , приведенного в первой колонке таблицы.

Обсуждение

В этом разделе приведено сравнение рассчитанных центров линий фундаментальной и первой оберточной полос по параметрам Данхэма Y_{mj} из табл. 1 с результатами расчета Larniinaa с соавторами [26], а также с экспериментальными данными из этой же работы. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Во 2, 3, 5 и 6-й колонках таблицы представлены рассчитанные частоты для полос (0–0), (1–0), (2–0) и (3–0); в 4 и 5-й колонках – разности $\Delta v = v^{\text{выч}} - v^{\text{calc}}$ между нашими частотами ($v^{\text{выч}}$) и частотами, рассчитанными по параметрам E_v, B_v, D_v, H_v из табл. 3 и 6 работы [26] (v^{calc}), для полос (1–0) и (2–0). Как видно из табл. 2, различия между двумя расчетами увеличиваются с ростом J и достигают наибольших значений для линии $R(25) - 0,309$ и $-0,926$ см^{-1} для полос (1–0) и (2–0) соответственно. Заметим, что речь идет об области вращательных чисел, существенно превышающих доступные экспериментальные значения ($J = 10$ и $J = 7$ для полос (1–0) и (2–0), т.е. об экстраполяции. В диапазоне вращательных чисел, для которых имеются экспериментальные данные, максимальные разности между частотами, рассчитанными по нашим параметрам и параметрам из [26], являются менее значительными и составляют 0,0027 и 0,0043 см^{-1} для полос (1–0) и (2–0) соответственно.

На рис. 1 показано различие между экспериментальными частотами [26] и частотами, рассчитанными по параметрам Данхэма Y_{mj} из табл. 1. Для каждого перехода показана неточность определения экспериментального положения линии ($v\delta$). Как видно из рис. 1, для трех переходов ($P(10)$, $P(9)$ и $P(6)$) фундаментальной полосы и двух переходов ($P(1)$ и $R(0)$) оберточной полосы разница между экспериментом и расчетом ($v = v\Delta^{\text{экс}} v - v^{\text{выч}}$) существенно больше экспериментальной погрешности $v\delta$. Для всех остальных переходов различие между экспериментом и расчетом лежит в пределах экспериментальной погрешности. Среднеквадратичное отклонение (rms) расчета для полосы (1–0) составляет 0,0015 см^{-1} при максимальном отклонении $\Delta v_{\max} = 0,0036$ см^{-1} . Аналогичные значения для подгонки частот в [26] составляют $rms = 0,0005$ см^{-1} и $\Delta v_{\max} = 0,0010$ см^{-1} . Отметим, что экспериментальные погрешности определения частот переходов лежат в пределах от 0,0013 до 0,0018 см^{-1} [26].

Для полосы (2–0) (рис. 1, б) численное сравнение выглядит следующим образом: расчет по параметрам Данхэма Y_{mj} из табл. 1 дает $rms = 0,0104$ см^{-1} и $\Delta v_{\max} = 0,022$ см^{-1} . В подгонке частот [26] получены следующие значения: $rms = 0,0102$ см^{-1} и $\Delta v_{\max} = 0,021$ см^{-1} .

Таблица 2

Вычисленные частоты (см^{-1}) вращательных и КВ-переходов молекулы H^{36}Cl

Переход	Полоса					
	(0-0)	(1-0)		(2-0)		(3-0)
	ν	ν	$\Delta\nu^*$	ν	$\Delta\nu^*$	ν
<i>P</i> (25)		2215,3727	0,1531	4817,6392	-0,7580	7317,5265
<i>P</i> (24)		2246,8454	0,1250	4863,2736	-0,6476	7377,2874
<i>P</i> (23)		2278,0276	0,1014	4908,0482	-0,5476	7435,6163
<i>P</i> (22)		2308,9068	0,0816	4951,9482	-0,4580	7492,4968
<i>P</i> (21)		2339,4702	0,0651	4994,9588	-0,3784	7547,9124
<i>P</i> (20)		2369,7050	0,0515	5037,0648	-0,3084	7601,8464
<i>P</i> (19)		2399,5982	0,0403	5078,2510	-0,2476	7654,2818
<i>P</i> (18)		2429,1367	0,0312	5118,5023	-0,1953	7705,2017
<i>P</i> (17)		2458,3073	0,0240	5157,8032	-0,1509	7754,5891
<i>P</i> (16)		2487,0966	0,0182	5196,1384	-0,1139	7802,4271
<i>P</i> (15)		2515,4913	0,0136	5233,4926	-0,0835	7848,6988
<i>P</i> (14)		2543,4780	0,0100	5269,8504	-0,0590	7893,3871
<i>P</i> (13)		2571,0430	0,0073	5305,1967	-0,0398	7936,4755
<i>P</i> (12)		2598,1730	0,0053	5339,5160	-0,0252	7977,9473
<i>P</i> (11)		2624,8544	0,0038	5372,7934	-0,0144	8017,7860
<i>P</i> (10)		2651,0736	0,0027	5405,0138	-0,0069	8055,9753
<i>P</i> (9)		2676,8171	0,0020	5436,1624	-0,0021	8092,4993
<i>P</i> (8)		2702,0713	0,0015	5466,2244	0,0007	8127,3422
<i>P</i> (7)		2726,8229	0,0011	5495,1851	0,0019	8160,4883
<i>P</i> (6)		2751,0584	0,0009	5523,0304	0,0020	8191,9226
<i>P</i> (5)		2774,7645	0,0008	5549,7458	0,0014	8221,6301
<i>P</i> (4)		2797,9279	0,0007	5575,3176	0,0005	8249,5962
<i>P</i> (3)		2820,5354	0,0007	5599,7319	-0,0004	8275,8067
<i>P</i> (2)		2842,5741	0,0006	5622,9753	-0,0011	8300,2478
<i>P</i> (1)		2864,0309	0,0006	5645,0345	-0,0016	8322,9059
<i>R</i> (0)	20,8622	2905,1479	0,0004	5685,5491	-0,0013	8362,8216
<i>R</i> (1)	41,7117	2924,7830	0,0003	5703,9794	-0,0007	8380,0542
<i>R</i> (2)	62,5359	2943,7860	0,0002	5721,1756	0,0000	8395,4543
<i>R</i> (3)	83,3222	2962,1447	0,0000	5737,1260	0,0007	8409,0103
<i>R</i> (4)	104,0580	2979,8473	-0,0001	5751,8192	0,0010	8420,7114
<i>R</i> (5)	124,7308	2996,8819	-0,0002	5765,2441	0,0005	8430,5473
<i>R</i> (6)	145,3281	3013,2370	-0,0003	5777,3901	-0,0011	8438,5079
<i>R</i> (7)	165,8376	3028,9014	-0,0003	5788,2468	-0,0043	8444,5837
<i>R</i> (8)	186,2468	3043,8639	-0,0000	5797,8042	-0,0097	8448,7657
<i>R</i> (9)	206,5436	3058,1137	0,0004	5806,0528	-0,0178	8451,0453
<i>R</i> (10)	226,7158	3071,6403	0,0013	5812,9833	-0,0292	8451,4145
<i>R</i> (11)	246,7514	3084,4331	0,0027	5818,5868	-0,0445	8449,8656
<i>R</i> (12)	266,6387	3096,4823	0,0048	5822,8547	-0,0643	8446,3915
<i>R</i> (13)	286,3657	3107,7778	0,0078	5825,7791	-0,0893	8440,9853
<i>R</i> (14)	305,9209	3118,3103	0,0120	5827,3521	-0,1200	8433,6408
<i>R</i> (15)	325,2928	3128,0703	0,0179	5827,5662	-0,1570	8424,3521
<i>R</i> (16)	344,4702	3137,0488	0,0257	5826,4144	-0,2008	8413,1138
<i>R</i> (17)	363,4419	3145,2371	0,0360	5823,8899	-0,2519	8399,9207
<i>R</i> (18)	382,1970	3152,6267	0,0495	5819,9865	-0,3104	8384,7681
<i>R</i> (19)	400,7247	3159,2094	0,0668	5814,6980	-0,3767	8367,6516
<i>R</i> (20)	419,0145	3164,9772	0,0887	5808,0186	-0,4509	8348,5672
<i>R</i> (21)	437,0559	3169,9224	0,1163	5799,9429	-0,5327	8327,5110
<i>R</i> (22)	454,8388	3174,0375	0,1508	5790,4657	-0,6218	8304,4795
<i>R</i> (23)	472,3533	3177,3155	0,1933	5779,5820	-0,7178	8279,4693
<i>R</i> (24)	489,5895	3179,7494	0,2455	5767,2872	-0,8197	8252,4773
<i>R</i> (25)	506,5380	3181,3323	0,3091	5753,5767	-0,9264	8223,5003

* Разница между частотами, приведенными в таблице, и частотами, рассчитанными по параметрам работы [26].

На рис. 2 показаны сдвиги давлением воздуха (δ^{air}) для переходов, частоты которых измерены в [26], для молекулы H^{35}Cl из базы данных HITRAN [43]

(кружки) и из работы R.E. Asfin et al. [39] (треугольники). Как отмечалось выше, эти параметры использовались в [26] для получения «вакуумных»

Таблица 3

Поворотные точки и значения RKR-потенциала молекулы H^{36}Cl			
v	$E(v, J=0), \text{см}^{-1}$	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_{\max}, \text{Å}$
0	1483,31093	1,1772025	1,3934163
1	4368,20395	1,1172280	1,4972536
2	7149,20761	1,0807304	1,5789143
3	9827,07898	1,0536994	1,6525339
4	12402,28718	1,0321190	1,7222787
5	14874,96591	1,0141770	1,7901471
6	17244,86588	0,9988784	1,8573617
7	19511,30734	0,9856132	1,9248172
8	21673,13254	0,9739808	1,9932725
9	23728,65823	0,9637076	2,0634555
10	25675,62813	0,9546048	2,1361373
11	27511,16543	0,9465455	2,2121982
12	29231,72525	0,9394529	2,2927026
13	30833,04716	0,9332946	2,3789938
14	32310,10762	0,9280841	2,4728454
15	33657,07252	0,9238824	2,5766733
16	34867,24961	0,9208104	2,6939259
17	35933,04101	0,9190657	2,8297798
18	36845,89570	0,9189547	2,9925440
19	37596,26200	0,9209534	3,1968934
20	38173,54006	0,9258302	3,4727228

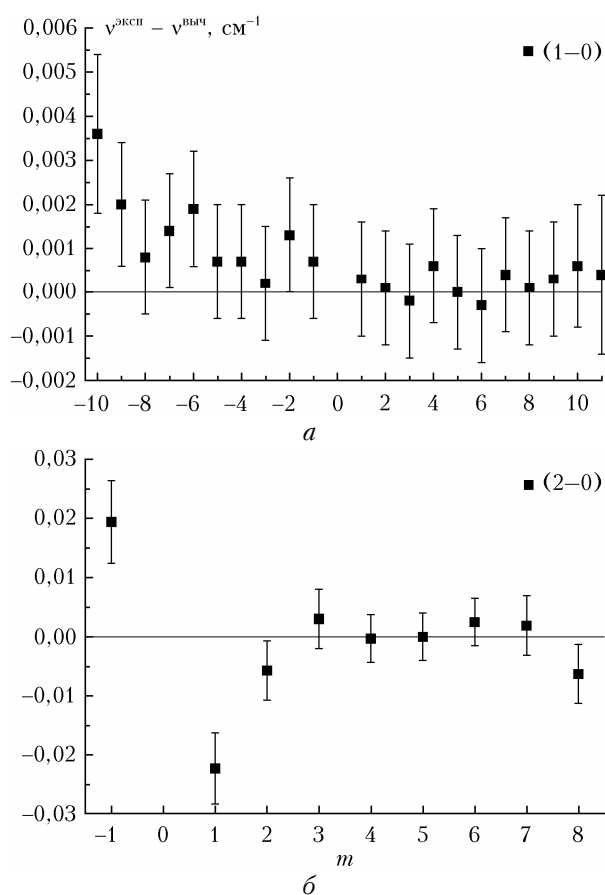


Рис. 1. Разница между экспериментальными [26] и вычисленными частотами переходов фундаментальной полосы (а) и первого обертона (б) молекулы H^{36}Cl ; $m = -J$ для P -ветви и $m = J + 1$ для R -ветви

значений частот переходов молекулы H^{36}Cl из измерений, проведенных при атмосферном давлении.

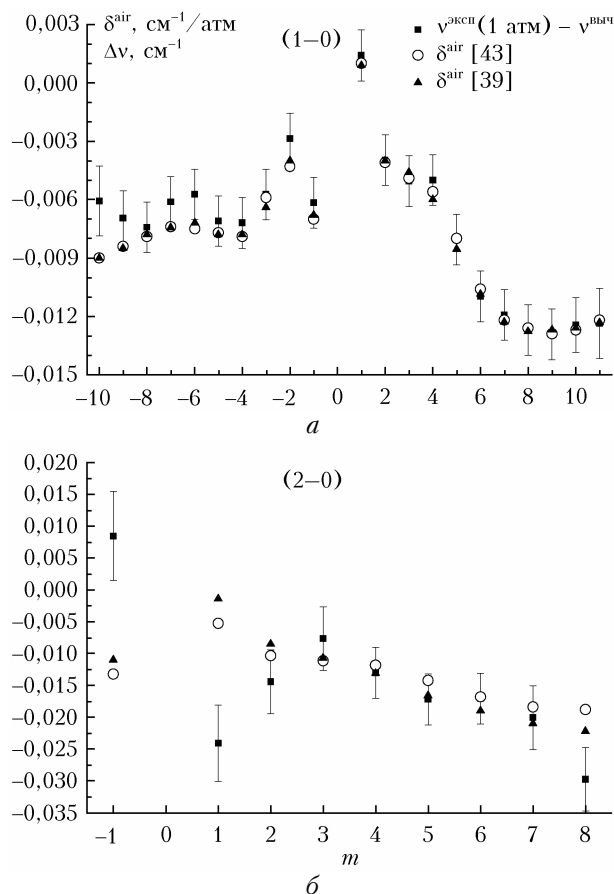


Рис. 2. Параметры сдвига линий давлением воздуха и разница между экспериментальными [26] и вычисленными частотами переходов фундаментальной полосы (а) и первого обертона (б) молекулы H^{36}Cl ; $m = -J$ для P -ветви и $m = J + 1$ для R -ветви

Для сравнения на рис. 2 приведена разница $\Delta\nu = \nu^{\text{эксп}}(1 \text{ атм}) - \nu^{\text{выч}}$ (квадраты) между частотами, измеренными при атмосферном давлении [26] и рассчитанными по параметрам Данхэма Y_{mj} из табл. 1. Вместе с разницей $\Delta\nu$ показаны экспериментальные погрешности $\delta\nu$ определения частот $\nu^{\text{эксп}}(1 \text{ атм})$. В принципе, если расчет корректный, разница должна соответствовать параметрам сдвига линий атмосферным воздухом. Как видно из рис. 2, в целом наблюдается очень хорошее согласие между разностями частот $\Delta\nu$ молекулы H^{36}Cl и параметрами сдвига δ^{air} из работ [39, 43] для H^{35}Cl . Существенное различие между $\Delta\nu$ и δ^{air} наблюдается для одного перехода ($P(10)$) полосы (1–0) (рис. 2, а) и трех переходов ($P(1)$, $R(0)$ и $R(7)$) полосы (2–0) (рис. 2, б).

Заключение

В настоящей работе с использованием ранее полученных [25] изотопически независимых спектроскопических параметров U_{mj} , Δ_{mj}^A , Δ_{mj}^B рассчитаны параметры Данхэма Y_{mj} для радиоактивного изотопа H^{36}Cl , позволяющие достаточно просто вычислить центры линий КВ-переходов. Представлены

результаты расчета частот переходов для чисто вращательной полосы (0–0) и колебательных полос (1–0), (2–0) и (3–0). Сравнение рассчитанных нами КВ-частот переходов с экспериментальными данными (линии $P(10)$ – $R(10)$ полосы (1–0) и линии $P(1)$ – $R(7)$ полосы (2–0)) [26] показывает удовлетворительное согласие. Максимальные отклонения $\Delta\nu = 0,0036 \text{ см}^{-1}$ для полосы (1–0) и $0,022 \text{ см}^{-1}$ для полосы (2–0). Различия между двумя расчетами (представленным нами и с использованием параметров [26]) в области экспериментальных данных составляют менее $0,0043 \text{ см}^{-1}$ и значительно возрастают с увеличением J , достигая при $J = 25$ в R -ветви $0,309 \text{ см}^{-1}$ для полосы (1–0) и $-0,926 \text{ см}^{-1}$ для полосы (2–0). Для выявления более предпочтительного варианта расчета необходимо проведение новых экспериментов.

Удовлетворительное согласие разниц частот $\Delta\nu$ и параметров сдвига давлением воздуха δ^{air} на рис. 2, с одной стороны, отражает независимость сдвигов от изотопозамещения в молекуле, а с другой – характеризует высокое качество предлагаемого в данной работе расчета.

Построенный в работе RKR-потенциал может быть использован для расчета волновых функций и внутримолекулярных параметров молекулы H^{36}Cl .

Финансирование. Работа С.Н. Михайленко выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Kobayashi K., Enokida T., Iio D., Yamada Y., Hara M., Hatano Y. Near-infrared spectroscopy of tritiated water // *Fusion Sci. Technol.* 2011. V. 60, N 3. P. 941–943. DOI: 10.13182/FST11-A12570.
2. Down M.J., Tennyson J., Hara M., Hatano Y., Kobayashi K. Analysis of a tritium enhanced water spectrum between 7200 and 7245 см^{-1} using new variational calculations // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 289. P. 35–40. DOI: 10.1016/j.jms.2013.05.016.
3. Bray C., Pailloux A., Plumeri S. Tritiated water detection in the 2.17 mm spectral region by cavity ring down spectroscopy // *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2015. V. 789. P. 43–49. DOI: 10.1016/j.nima.2015.03.064.
4. Reinking J., Schlösser M., Hase F., Orphal J. First high-resolution spectrum and line-by-line analysis of the $2\nu_2$ band of HTO around 3.8 microns // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2019. V. 230. P. 61–64. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.03.017.
5. Reinking J., Hermann V., Müller J., Schlösser M., Hase F., Orphal J. The fundamental ν_3 band of DTO and the $2\nu_1$ overtone band of HTO from the analysis of a high-resolution spectrum of tritiated water vapour // *J. Mol. Spectrosc.* 2020. V. 370. P. 111295. DOI: 10.1016/j.jms.2020.111295.
6. Hermann V., Kamrad M., Reinking J., Schlösser M., Hase F., Orphal J. Analysis of the $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_2 + \nu_3$ bands of HT^{16}O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 276. P. 107881. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107881.
7. Li G., Gordon I.E., Rothman L.S., Tan Y., Hu S.-M., Kassi S., Campargue A., Medvedev E.S. Rovibrational line lists for nine isotopologues of the CO molecule in the $X^{1\Sigma^+}$ ground electronic state // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 2015. V. 216. DOI: 10.1088/0067-0049/216/1/15.
8. Perevalov V.I., Karlovets E.V. Line intensities of the radioactive isotopologues of carbon monoxide // *J. Mol. Spectrosc.* 2019. V. 364. P. 111184. DOI: 10.1016/j.jms.2019.111184.
9. Nielsen A.H., Lagemann R.T. The infrared spectrum and molecular constants of $^{14}\text{CO}_2$ // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22, N 1. P. 36–39. DOI: 10.1063/1.1739851.
10. Wahlen M., Eng R.S., Nill K.W. Tunable diode laser spectroscopy of $^{14}\text{CO}_2$: Absorption coefficients and analytical applications // *Appl. Opt.* 1977. V. 16, N 9. P. 2350–2352. DOI: 10.1364/AO.16.002350.
11. Eng R.S., Nill K.W., Wahlen M. Tunable diode laser spectroscopic determination of ν_3 band center of $^{14}\text{CO}_2$ at 4.5 μm // *Appl. Opt.* 1977. V. 16, N 12. P. 3072–3074. DOI: 10.1364/AO.16.003072.
12. Sams R.L., De Voe J.R. Diode laser measurement of the ν_3 band of $^{14}\text{CO}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 128, N 1. P. 296–298. DOI: 10.1016/0022-2852(88)90226-3.
13. Dobos S., Winnemisser G., Kling F., Mink J. Improved spectroscopic constants for $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$ obtained from the ν_3 band // *Z. Naturforsch.* 1989. V. 44a, N 7. P. 633–639. DOI: 10.1515/zna-1989-0705.
14. Galli I., Pastor P.C., Di Lonardo G., Fusina L., Giusfredi G., Mazzotti D., Tamassia F., De Natale P. The ν_3 band of $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$ molecule measured by optical-frequency-comb-assisted cavity ring-down spectroscopy // *Mol. Phys.* 2011. V. 109, N 17–18. P. 2267–2272. DOI: 10.1080/00268976.2011.614284.
15. Siddoway J.C. Calculated and observed laser transitions using $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$ // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39, N 10. P. 4854–4855. DOI: 10.1063/1.1655857.
16. Freed C., Bradley L.C., O'Donnell R.G. Absolute frequencies of lasing transitions in seven CO_2 isotopic species // *IEEE J. Quant. Electron.* 1980. V. QE-16, N 11. P. 1195–1206. DOI: 10.1109/JQE.1980.1070392.
17. Bradley L.C., Soohoo K.L., Freed C. Absolute frequencies of lasing transitions in nine CO_2 isotopic species // *IEEE J. Quant. Electron.* 1986. V. QE-22, N 2. P. 234–267. DOI: 10.1109/JQE.1986.1072967.
18. Breier A.A., Waßmuth B., Büchling T., Fuchs G.W., Gauss J., Giesen T.F. A mass-independent expanded Dunham analysis of aluminium monoxide and aluminium monosulfide // *J. Mol. Spectrosc.* 2018. V. 350. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.jms.2018.06.001.
19. Simpson W.R., Brown S.S., Saiz-Lopez A., Thornton J.A., von Glasow R. Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, N 10. P. 4035–4062. DOI: 10.1021/cr5006638.
20. Butz A., Dinger A.S., Bobrowski N., Kostinek J., Fieber L., Fischerkeller C., Giuffrida G.B., Hase F., Klappenbach F., Kuhn J., Lübcke P., Tirpitz L., Tu Q. Remote sensing of volcanic CO_2 , HF, HCl, SO_2 , and BrO in the downwind plume of Mt. Etna // *Atmos. Meas. Tech.* 2017. V. 10, N 1. P. 1–14. DOI: 10.5194/amt-10-1-2017.
21. Korablev O., Olsen K.S., Trokhimovskiy A., Lefuvre F., Montmessin F., Fedorova A.A., Toplis M.J., Alday J., Belyaev D.A., Patrakeev A., Ignatiev N.I., Shakun A.V., Grigoriev A.V., Baggio L., Abdenour I., Lacombe G., Ivanov Y.S., Aoki S., Thomas I.R., Daerben F., Ristic B., Erwin J.T., Patel M., Bellucci G., Lopez-Moreno J.-J., Vandaele A.C. Transient HCl in the atmosphere of Mars // *Sci. Adv.* 2021. V. 7, N 7. DOI: 10.1126/sciadv.abe4386.

22. Yung Y.L., Demore W.B. Photochemistry of the stratosphere of Venus: Implications for atmospheric evolution // *Icarus*. 1982. V. 51, N 2. P. 199–247. DOI: 10.1016/0019-1035(82)90080-X.
23. Blake G.A., Anicich V.G., Huntress, Jr. W.T. Chemistry of chlorine in dense interstellar clouds // *Astrophys. J.* 1986. V. 300, N 2. P. 415–419. DOI: 10.1086/163815.
24. Huggle D., Blinov A., Stan-Sion C., Korschinek G., Scheffel C., Massonet S., Zerle L., Beer J., Parrat Y., Gaeggeler H., Hajdas W., Nolte E. Production of cosmogenic ^{36}Cl on atmospheric argon // *Planet. Space Sci.* 1996. V. 44, N 2. P. 147–151. DOI: 10.1016/0032-0633(95)00085-2.
25. Величко Т.И., Михайленко С.Н. Анализ частот колебательно-вращательных переходов молекулы HCl и ее потенциалы RKR в основном электронном состоянии // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125, вып. 8. С. 156–164. DOI: 10.21883/OS.2018.08.46353.92-18.
26. Larnimaa S., Vainio M., Ulvila V. Infrared spectroscopy of radioactive hydrogen chloride H^{36}Cl // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. V. 277. P. 107984. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107984.
27. Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. Improved direct potential fit analyses for the ground electronic states of the hydrogen halides: HF/DF/TF, HCl/DCI/TCI, HBr/DBr/TBr and HI/DI/TI // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2015. V. 151. P. 133–154. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.08.028.
28. Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. The Radial Hamiltonians for the $X^1\Sigma^+$ and $B^1\Sigma^+$ states of HCl // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 203, N 1. P. 49–64. DOI: 10.1006/jmsp.2000.8155.
29. Martin J.D.D., Hepburn J.W. Determination of bond dissociation energies by threshold ion-pair production spectroscopy: An improved $\text{D}_0(\text{HCl})$ // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109, N 19. P. 8139–8142. DOI: 10.1063/1.477476.
30. Drouin B.J., Gupta H. Rotational spectra of vibrationally excited HCl // *Int. Symp. Mol. Spectrosc.* 67th Meeting. Columbus. USA. 2012. Paper RF03.
31. Jones L.H., Robinson E.S. Infrared spectra and molecular constants of gaseous tritium bromide and tritium chloride // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24, N 6. P. 1246–1249. DOI: 10.1063/1.1742749.
32. Coxon J.A., Roychowdhury U. Rotational analysis of the $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ system of H^{35}Cl // *Can. J. Phys.* 1985. V. 63, N 12. P. 1485–1497. DOI: 10.1139/P85-249.
33. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G., Huber K.P. Rotational analysis of the $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ emission bands of D^{35}Cl // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 131, N 2. P. 288–300. DOI: 10.1016/0022-2852(88)90240-8.
34. Величко Т.И., Михайленко С.Н. Изотопически инвариантные параметры Данхэма и потенциальная функция молекулы HCl // *Опт. и спектроскоп.* 2002. Т. 92, вып. 6. С. 944–949.
35. Rydberg R. Graphische darstellung einiger bandenspektroskopischer ergebnisse // *Zeitschrift für Physik*. 1932. V. 73, N 5–6. P. 376–385. DOI: 10.1007/BF01341146.
36. Klein O. Zur berechnung von potentialkurven für zweiatomige moleküle mit hilfe von spektraltermen // *Zeitschrift für Physik*. 1932. V. 76, N 3–4. P. 226–235. DOI: 10.1007/BF01341814.
37. Rees A.L.G. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data // *Proc. Phys. Soc.* 1947. V. 59, N 6. P. 998–1008. DOI: 10.1088/0959-5309/59/6/310.
38. Pine A.S., Looney J.P. N_2 and air broadening in the fundamental bands of HF and HCl // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 122, N 1. P. 41–55. DOI: 10.1016/0022-2852(87)90217-7.
39. Asfin R.E., Domanskaya A.V., Maul C. Broadening and shifting coefficients of rotation-vibrational lines in the fundamental and first overtone bands of HCl and HBr induced by oxygen and air // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 130. P. 296–303. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.07.014.
40. Dunham J.L. The energy levels of a rotating vibrator // *Phys. Rev.* 1932. V. 41, N 6. P. 721–731. DOI: 10.1103/physrev.41.721.
41. Watson J.K.G. The isotope dependence of diatomic Dunham coefficients // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80, N 3. P. 411–421. DOI: 10.1016/0022-2852(80)90152-6.
42. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. The AME2003 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references // *Nuclear Phys. A*. 2003. V. 729, N 3–4. P. 337–676. DOI: 10.1016/j.nuclphysa.2003.11.003.
43. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlaver E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.I.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Canu E., Császár A.G., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tóbiás R., Sadiék I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Viganin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. V. 277. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.

T.I. Velichko, S.N. Mikhailenko. Calculation of the frequencies of vibration-rotation transitions of the H^{36}Cl molecule.

Dunham coefficients Y_{mj} of the H^{36}Cl molecule are calculated using previously determined mass-independent spectroscopic parameters U_{mj} , Δ_{mj}^A and Δ_{mj}^B . Pure rotational and vibration-rotation transitions of the (1–0), (2–0), and (3–0) bands are presented up to $J_{\text{max}} = 25$ for the first time. The comparisons of calculated line positions to observed ones for the fundamental and first overtone bands are given. The RKR potential of the H^{36}Cl molecule is retrieved.