

М.А. Булдаков, Н.А. Зверева, И.И. Ипполитов, А.Ф. Терпугова

О ПРОЦЕССАХ ФОТОДИССОЦИИАЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОВ УФ-ДИАПАЗОНА

Выполнены расчеты низколежащих возбужденных электронных состояний мономерной и димерной форм H_2O и $(\text{H}_2\text{O})_2$. Показано, что при возбуждении водяного пара излучением KrF-лазера $\lambda = 248,9$ нм поглощение может быть обусловлено переходами в квазиконтинуум состояний H_2O с горячих колебательно-вращательных уровней, а флуоресценция – рекомбинацией продуктов распада мономерной формы H_2O .

Флуоресценция водяного пара, возбуждаемого излучением KrF-лазера, была исследована в [1] в области спектра 250 – 280 нм, в [2, 3] исследован спектр флуоресценции в интервале 250 – 400 нм. Из результатов работ [2, 3] сделаны два важных вывода:

1. Флуоресценция наблюдается в линейном режиме возбуждения относительно плотности мощности лазерного излучения вплоть до значений последней 10^7 Вт/см².

2. В спектре флуоресценции присутствуют области с существенно разным временем затухания.

Для правильной интерпретации наблюдаемой флуоресценции необходимо определить состояния молекул, между которыми осуществляется радиационный переход, связанный с поглощением света. В работах [4, 5, 6, 7] исследовались спектры поглощения водяного пара в области 250 – 350 нм. Было установлено, что максимум полосы поглощения приходится на $\lambda = 270$ нм ($K = 3 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹), нижняя граница соответствует $\lambda = 320$ нм, а сама полоса имеет континуальный характер без сколько-нибудь явно выраженной структуры. Был сделан вывод о том, что наблюдается новое электронное состояние H_2O .

С целью проверки высказанной гипотезы нами проведены расчеты основного и низколежащих состояний H_2O и $(\text{H}_2\text{O})_2$. Для каждого состояния проводилась оптимизация энергии. Расчеты велись с помощью комплекса программ MONSTERGAUSS. Ключевым понятием для исследования спектроскопических свойств воды является ридбергеровская природа возбужденных электронных состояний. Электронная конфигурация основного состояния воды записывается в виде

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1e_2)^2 (3a_1)^2 (1e_1)^2 - \tilde{X}^1A_1.$$

Десять синглетных возбужденных состояний являются результатом перехода электрона с орбитали $1e_1$ на $3s$, $3p$, $4s$ или $3d$ ридбергеровские орбитали. Несколько состояний являются результатом перехода с $3a_1$ орбитали. В данной работе рассмотрены только низколежащие электронные состояния. В расчетах применялся расширенный базис, включающий орбитали $3s$ и $4s$ для атома кислорода O: (5211/311) и H: (211). Расчеты проведены для переходов $(1e_1 \rightarrow 3sa_1)^1B_1$ и $(1e_1 \rightarrow 3pe_2)^1A_2$.

Для расчета возбужденных состояний использовался метод МКССП (49 электронных конфигураций).

Для более детального исследования нижних электронных состояний был проведен расчет потенциальных поверхностей H_2O с оптимизацией геометрии. При переходе молекулы H_2O из состояния \tilde{X}^1A_1 в синглетное состояние $A^1B_1(1e_1 \rightarrow 3sa_1)$ она становится линейной с $R_{\text{OH}} = 1,2288$ Å и $\alpha = 180^\circ$, что соответствует переходному состоянию для фотодиссоциации на H и OH. Данная стационарная точка потенциальной поверхности находится в области нерав-

новесных конфигураций, и любое движение из этой области приводит в долину продуктов распада. Энергия, соответствующая данной стационарной точке, равна минус 75,312147 а.е.

При переходе $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow ^1A_2(1\sigma_1 \rightarrow 3p\sigma_2)$ геометрия молекулы почти линейная, $\alpha = 179,7939^\circ$, $R_{OH_1} = 3,2722 \text{ \AA}$ и $R_{OH_2} = 1,0284 \text{ \AA}$. Полная энергия $E = -75,4027313$ а.е. Скорее всего, данное состояние соответствует комплексу с водородной связью $H \dots OH$. Результаты выполненных расчетов для H_2O приведены на рис. 1.

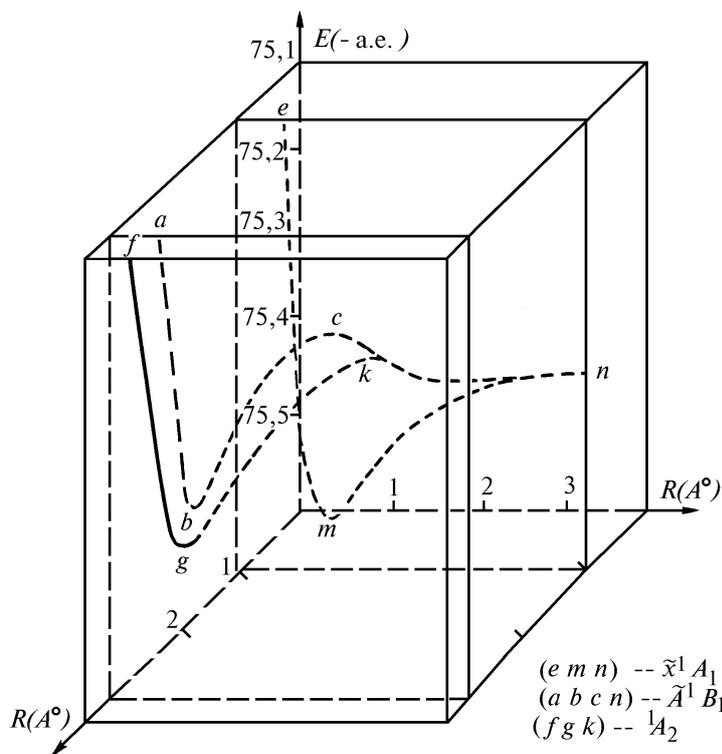


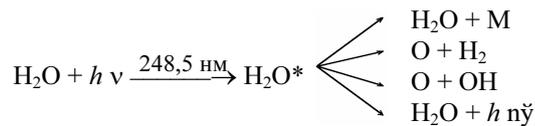
Рис. 1. Потенциальные кривые нижних электронных состояний мономера H_2O

Для основного состояния \tilde{X}^1A_1 получено значение полной энергии минус 75,5494 а.е., значения энергий для вертикальных переходов в состояния 1B_1 и 1A_2 равны $-75,26131$ и $-75,16918$ а.е., что соответствует 7,8 и 10,3 эВ, т.е. нет значений энергий вертикальных переходов с нулевого колебательного уровня, меньших 7 эВ.

На имеющемся уровне развития теоретических и вычислительных методов квантовой химии гипотеза о существовании состояний H_2O , промежуточных между \tilde{X}^1A_1 и A^1B_1 , не может быть подтверждена. Интерпретацию полученных экспериментальных данных необходимо выполнить в рамках существующих представлений о структуре энергетических уровней H_2O . Обратимся к схеме, представленной на рис. 2.

Энергии одного кванта излучения $\lambda = 248,5 \text{ нм}$ (4,99 эВ, 40257 см^{-1}) недостаточно для диссоциации молекулы H_2O по реакции $H + OH$, если рассматривать переходы с нулевого колебательного уровня 000. Однако этого кванта практически достаточно для диссоциации по реакции $O + H_2(D_0 = 5 \text{ эВ})$, в особенности если учесть конечную ширину спектра излучения КгF-лазера ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$). Энергии 5 эВ отвечает длина волны $\lambda = 247 \text{ нм}$, следовательно, поглощение излучения с $\lambda > 247 \text{ нм}$ связано с возбуждением колебательно-вращательных уровней основного состояния в квазиконтинууме вблизи границы диссоциации.

Дефект энергии, требуемый для диссоциации по реакции $H + OH$, составляет 968 см^{-1} . Тогда переходы под действием $\lambda = 248,5 \text{ нм}$, например с колебательного уровня 010 ($1647,59 \text{ см}^{-1}$), будут приводить к образованию радикалов $OH(X^2II)$. При возбуждении паров H_2O излучением с $\lambda = 248,5 \text{ нм}$ с учетом распределения Больцмана по колебательно-вращательным уровням будут происходить следующие процессы:



и в последующей флуоресценции могут принимать участие H_2O , H_2O^* , O , OH . Естественно предположить, что за флуоресценцию ответственны свечение возбужденной H_2O^* и рекомбинационное свечение, возникающее при ассоциации $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ и $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. В пользу этих предположений говорит то, что в чистых парах H_2O флуоресценция эффективно тушится молекулярным кислородом. Для того чтобы качественно объяснить существование измеренного в [4–7] континуального спектра флуоресценции, необходимо сделать следующее предположение.

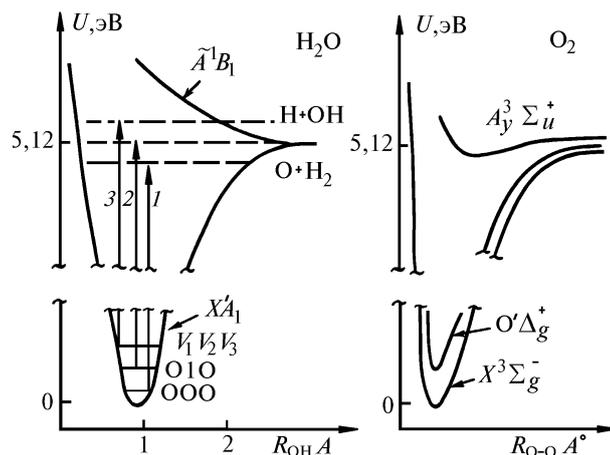


Рис. 2. Диаграмма кривых потенциальной энергии H_2O и O_2

Возбуждение молекул H_2O в квазиконтинууме состояний, лежащих ниже предела диссоциации, имеет низкую эффективность из-за малых значений фактора Франка – Кондона. Скорость возбуждения непрерывных состояний, лежащих выше предела диссоциации, может быть существенно большей из-за заимствования интенсивностей из состояния 1B_1 . Тогда каждый радиационный переход в поглощении будет связан с непрерывным спектром состояний, а спад коэффициента поглощения в длинноволновом крыле полосы будет обусловлен бальмовским распределением уровней энергии основного электронного состояния.

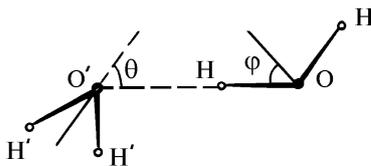


Рис. 3. Геометрическая схема для димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ для равновесной конфигурации, соответствующей глобальному минимуму энергии

В заключение следует отметить, что наблюдаемые в эксперименте поглощение и флуоресценция не связаны с димерами водяного пара $(\text{H}_2\text{O})_2$. Выполненные нами расчеты в [8] для различных структур димера показали, что лишь неплоская структура (рис. 3) имеет связанные основное и возбужденные S_1 и T_1 состояния с энергиями связи 5,5; 2 и 4,4 ккал/моль соответственно. При этом происходит сдвиг в поглощении в сравнении с мономером в голубую область на величину, лежащую в пределах 0,65 – 0,69 эВ.

1. Ипполитов И. И., Климкин В. М., Митченков В. М. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. N 1. С. 58–61.
2. Климкин В. М., Федорищев В. Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 7. С. 72–76.
3. Ипполитов И. И., Климкин В. М., Митченков В. М. // Всесоюз. симп. по фотохимическим процессам в земной атмосфере (Тезисы докл.). Изд. СИХФ АН СССР, 1987. С. 16–17.
4. Климкин В. М., Федорищев В. Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 2. С. 220–221.

5. Климкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Потапкин И.Н., Федорищев В.Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N3. С. 322–323.
6. Лукьяненко С.Ф., Новоковская Т.И., Потапкин И.Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N7. С. 706–709.
7. Лукьяненко С.Ф., Новоковская Т.И., Потапкин И.Н. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N11. С. 1190–1192.
8. Булдаков М.А., Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1993. Т. 36. N3. С. 11–15.

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова,
г. Томск

Поступила в редакцию
18 мая 1995 г.

M.A. Buldakov, N.A. Zvereva, I.I. Ippolitov, A.F. Terpugova. **Process of Photodissociation of Water Vapor by UV Excitation.**

Ab initio calculations of the energy of lowest electronic states of monomer and dimer water complex have been made by full optimization of the geometry. The KrF-laser-induced photoabsorption of water vapor ($\lambda = 248,9$ nm) may be conditioned by transitions of water states from hot vibration-rotation levels to quasicontinuum and fluorescence spectra may be explained by recombination processes of water monomer.