

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ H_2^{14}O , H_2^{15}O , H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O И H_2^{19}O

Воронин Б.А.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

e-mail: vba@iao.ru

В работе представлен анализ колебательно – вращательного энергетического спектра изотопологов воды H_2^{14}O , H_2^{15}O , H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O и H_2^{19}O вплоть до $J=20$ и энергии 25000 см^{-1} . Расчеты уровней H_2^{17}O и H_2^{18}O для такой конфигурации данных представляются впервые. Все расчеты были проведены на основе высокоточной поверхности потенциальной энергии молекулы Бубукиной и др. 2011 с использованием пакета DVR3D.

Изучению спектров водяного пара посвящено большое количество исследований, что обусловлено потребностями в высокоточных спектроскопических данных о молекуле H_2O и ее изотопопроизводных в многочисленных приложениях. Как известно, кроме основного изотополога H_2^{16}O имеется большое количество других изотопных модификаций воды, как стабильных, так и радиоактивных. Например, в [1] указывается на существование 504 изотопологов молекулы воды.

Наиболее актуально исследование спектров стабильных изотопологов, имеющих наибольшее естественное содержание. Это молекулы H_2^{16}O (0.997317), H_2^{17}O (0.00199983), H_2^{18}O (0.000371884) и HD^{16}O (0.000310693) (см. spectra.iao.ru [2]), однако последний выходит за рамки нашего исследования. Все остальные изотопологи имеют значительно меньшее естественное содержание.

В настоящем исследовании проведены расчеты уровней энергии изотопологов H_2^{17}O и H_2^{18}O вплоть до $J=20$ и до энергий порядка 25000 см^{-1} . Колебательно – вращательные (КВ) уровни энергии данных изотопологов рассчитывались неоднократно, как пример можно указать расчеты Швенке [3] или группы Теннисона [4]. При каждом расчете уровней возникает проблема идентификации – приписывание приближенных квантовых чисел (ν_1 , ν_2 , ν_3 , K_a , K_c) каждому рассчитанному уровню. Хорошо известно, что приближенные квантовые числа необходимы, например, для полуклассической интерпретации высоковозбужденных вращательных и колебательных состояний, для расчета и оценок коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий и т.д.

Алгоритмы и результаты приписывания приближенных квантовых чисел могут быть различными и часто неоднозначными. Применительно к интерпретации спектров изотопологов

можно использовать изотопическую зависимость уровней, которая, согласно теории, должна быть «плавной». То есть, колебательно – вращательная энергия, рассматриваемая в виде функции относительного изменения масс ядер, должна быть монотонной с монотонными первой и второй производными. В этом случае приписывание приближенных квантовых чисел является, очевидно, простейшим и однозначным. В противном случае – немонотонной зависимости, простые линейные или квадратичные аппроксимации оказываются неприменимыми, что указывает на «аномальный» характер изотопического сдвига. В этом случае приписывание приближенных квантовых чисел оказывается под сомнением.

В работе были вычислены КВ уровни энергии семейства изотопозамещенных молекул H_2^XO , $X=14, \dots, 19$. Расчеты были проведены с использованием одного и того же потенциала Бубукиной и др. [5], одной и той же программой DVR3D, [6]. Изменялись массы ядер, некоторые параметры и нулевой уровень энергии определялся в каждом расчете отдельно. Здесь мы отметим расчеты для основного изотополога $H_2^{16}O$ [7], и $H_2^{15}O$ [8], $H_2^{14}O$ [9] и $H_2^{19}O$ [10] уже были опубликованы для данной конфигурации.

В результате проведенных расчетов получен массив уровней энергии для $H_2^{14}O$, $H_2^{15}O$, $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$ и $H_2^{19}O$. Общий объем данных уровней для каждого изотополога составил 72920. Согласно сказанному выше, идентификация уровней взята из статьи [7] для $H_2^{16}O$. В таблице 1 представлены КВ уровни энергии 6 изотопологов водяного пара. В первой колонке приведено значение углового момента J принимающее значения от 0 до 20; далее симметрия s – в нашем случае принимает одно из значений 1, 2, 3 и 4; что соответствует четырем типам симметрии A_1, A_2, B_1, B_2 . В следующей графе приведен n_l — номер уровня в подматрице; далее значения уровней энергии для 14, 15, 16, 17, 18 и 19 изотопологов. В последних двух графах приведена колебательная ($v_1 v_2 v_3$) и вращательная ($J K_a K_c$) идентификация уровней.

Таблица 1. Пример из таблицы уровней энергии для 6 изотопологов водяного пара.

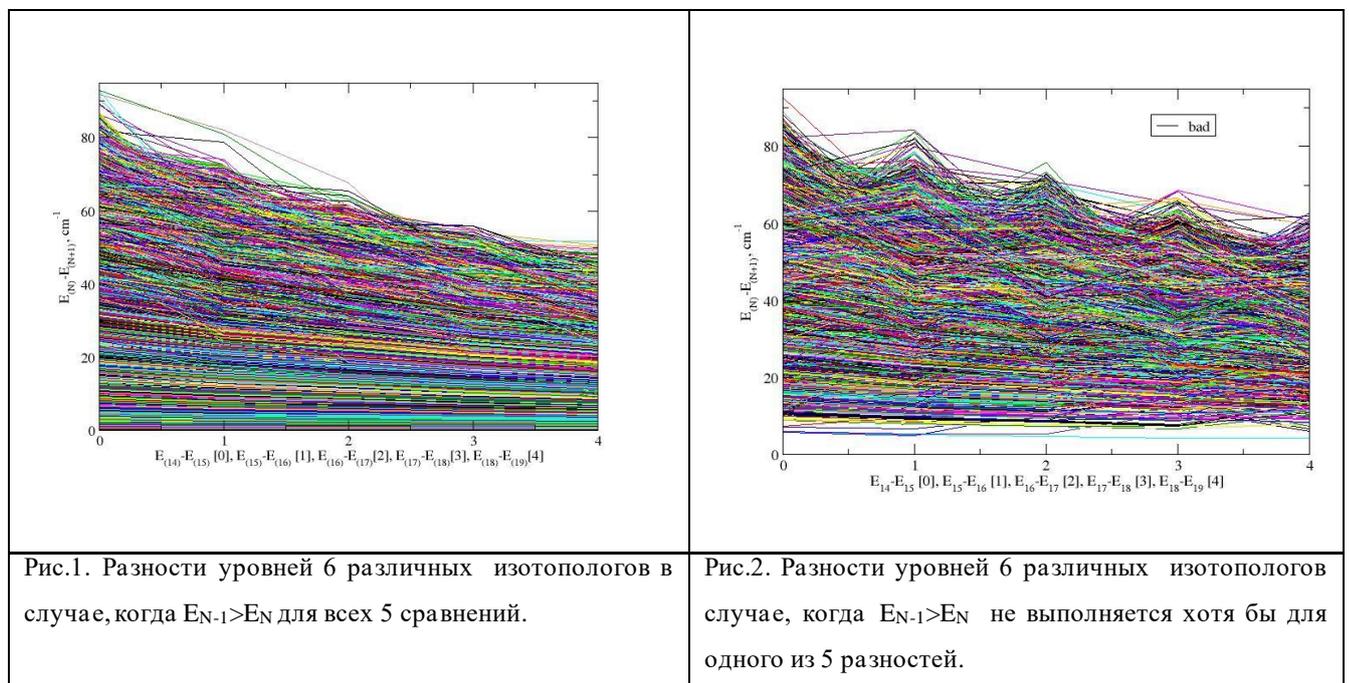
J	s	n_l	$H_2^{14}O$	$H_2^{15}O$	$H_2^{16}O$	$H_2^{17}O$	$H_2^{18}O$	$H_2^{19}O$	$v_1 v_2 v_3$	$J K_a K_c$
0	1	1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0 0 0	0 0 0
0	1	2	1602,8376	1598,5385	1594,7627	1591,3299	1588,2831	1585,5270	0 1 0	0 0 0
0	1	3	3167,3266	3158,9730	3151,6350	3144,9623	3139,0389	3133,6800	0 2 0	0 0 0
0	1	4	3666,3837	3661,3702	3657,0147	3653,0930	3649,6423	3646,5451	1 0 0	0 0 0
0	1	5	4689,6229	4677,4676	4666,7883	4657,0759	4648,4528	4640,6507	0 3 0	0 0 0
0	1	6	5252,2721	5243,0313	5234,9649	5227,6707	5221,2279	5215,4251	1 1 0	0 0 0
0	1	7	6163,4254	6147,7744	6134,0212	6121,5109	6110,4020	6100,3492	0 4 0	0 0 0
0	1	8	6799,6948	6786,5649	6775,0809	6764,6782	6755,4752	6747,1747	1 2 0	0 0 0
0	1	9	7221,2584	7210,7306	7201,5375	7193,2190	7185,8648	7179,2342	2 0 0	0 0 0
0	1	10	7478,4184	7460,5632	7445,0223	7431,0083	7418,6632	7407,5728	0 0 2	0 0 0
0	1	11	7577,5203	7558,8358	7542,4110	7527,4657	7514,1909	7502,1751	0 5 0	0 0 0

0	1	12	8305,2612	8288,5820	8273,9768	8260,7328	8249,0053	8238,4190	1 3 0	0 0 0
1	4	1	42,8136	42,5771	42,3713	42,1858	42,0224	41,8755	0 0 0	1 1 0
1	4	2	1649,1037	1644,5326	1640,5203	1636,8742	1633,6395	1630,7147	0 1 0	1 1 0
1	4	3	3218,2132	3209,5362	3201,9168	3194,9904	3188,8435	3183,2839	0 2 0	1 1 0
1	4	4	3708,2665	3703,0150	3698,4528	3694,3449	3690,7304	3687,4861	1 0 0	1 1 0
1	4	5	4747,1407	4734,5769	4723,5424	4713,5099	4704,6051	4696,5499	0 3 0	1 1 0
1	4	6	5297,4858	5287,9677	5279,6603	5272,1492	5265,5156	5259,5415	1 1 0	1 1 0
1	4	7	6231,5505	6215,3233	6201,0701	6188,1100	6176,6057	6166,1983	0 4 0	1 1 0
1	4	8	6849,3445	6835,8796	6824,1049	6813,4405	6804,0073	6795,5004	1 2 0	1 1 0
1	4	9	7262,1600	7251,3926	7241,9915	7233,4860	7225,9673	7219,1892	2 0 0	1 1 0
5	2	1	328,3895	327,4518	326,6285	325,8801	325,2159	324,6152	0 0 0	5 1 5
5	2	2	508,2432	505,9559	503,9651	502,1695	500,5872	499,1649	0 0 0	5 3 3
5	2	3	752,7163	747,0192	742,0621	737,5924	733,6545	730,1158	0 0 0	5 5 1
5	2	4	1932,7040	1927,4546	1922,8455	1918,6559	1914,9380	1911,5756	0 1 0	5 1 5
5	2	5	2139,3029	2132,4275	2126,4093	2120,9539	2116,1244	2111,7662	0 1 0	5 3 3
5	2	6	2425,9972	2415,3803	2406,1052	2397,7119	2390,2935	2383,6080	0 1 0	5 5 1
5	2	7	3500,0027	3490,6740	3482,4817	3475,0342	3468,4244	3462,4457	0 2 0	5 1 5
5	2	8	3740,7250	3729,4044	3719,4833	3710,4804	3702,5031	3695,2979	0 2 0	5 3 3
5	2	9	3988,5314	3982,5961	3977,4274	3972,7632	3968,6506	3964,9521	1 0 0	5 1 5
5	2	10	4079,4320	4063,9842	4050,4671	4038,2178	4027,3773	4017,5968	0 2 0	5 5 1
6	3	1	555,9999	554,3538	552,9122	551,6048	550,4468	549,4013	0 0 0	6 2 5
6	3	2	763,9492	760,0823	756,7188	753,6871	751,0170	748,6183	0 0 0	6 4 3
6	3	3	1060,0972	1052,0471	1045,0417	1038,7244	1033,1582	1028,1559	0 0 0	6 6 1
6	3	4	2172,6858	2166,6201	2161,2992	2156,4665	2152,1810	2148,3077	0 1 0	6 2 5
6	3	5	2414,5656	2405,9242	2398,3701	2391,5304	2385,4820	2380,0289	0 1 0	6 4 3
6	3	6	2758,5257	2745,3823	2733,9065	2723,5271	2714,3574	2706,0970	0 1 0	6 6 1
6	3	7	3755,4921	3745,2002	3736,1685	3727,9630	3720,6844	3714,1041	0 2 0	6 2 5
6	3	8	4040,4544	4027,1462	4015,4948	4004,9309	3995,5778	3987,1359	0 2 0	6 4 3
6	3	9	4211,7699	4205,1396	4199,3651	4194,1538	4189,5584	4185,4255	1 0 0	6 2 5
6	3	10	4311,0783	4300,2432	4290,7770	4282,2107	4274,6393	4267,8163	0 0 1	6 1 5
20	1	1	4069,7472	4058,3379	4048,3036	4039,1694	4031,0530	4023,7038	0 0 0	20 0 20
20	1	2	4762,9813	4750,0403	4738,6489	4728,2713	4719,0439	4710,6838	0 0 0	20 2 18
20	1	3	5316,4734	5303,5414	5292,1054	5281,6466	5272,3161	5263,8384	0 0 0	20 4 16
20	1	4	5640,4515	5624,9662	5611,3611	5598,9873	5588,0012	5578,0608	0 1 0	20 0 20
20	1	5	5697,4858	5688,6545	5680,7722	5673,4921	5666,9323	5660,9138	0 0 0	20 6 14
20	1	6	5993,3857	5979,0852	5966,7959	5955,8443	5946,3019	5937,8149	0 0 0	20 8 12
20	1	7	6411,9912	6394,6262	6379,3579	6365,4623	6353,1178	6341,9424	0 1 0	20 2 18
20	1	8	6450,2116	6427,3039	6407,3962	6389,4677	6373,6913	6359,5311	0 0 0	20 10 10

Отметим, что для изотополога H_2^{14}O , как самого легкого, разброс уровней наибольший. Будем обозначать как E_{14} уровни энергии H_2^{14}O , как E_{15} уровни энергии H_2^{15}O и т.д. В общем случае, для какого либо конкретного КВ уровня, с одинаковым набором квантовых чисел и

одним и тем же порядковым номером в подматрице должно выполняться соотношение $E_{14} > E_{15} > E_{16} > E_{17} > E_{18} > E_{19}$. Определим также разности $\Delta_i = E_{N-1} - E_N$, где $N=15, 16, 17, 18, \text{ и } 19$. Можно ожидать при «правильном» изотопическом сдвиге $\Delta_1 > \Delta_2 > \Delta_3 > \Delta_4 > \Delta_5$ поскольку при замещении тяжелого атома относительное изменение массы мало, порядка 0.1 и изотопический сдвиг можно представить в виде сходящегося ряда. Однако анализ показывает, что эти соотношения выполняются не всегда.

Оказалось, что для 37955 наборов разностей (52%) выполняются соотношения $\Delta_i > \Delta_{i+1}$, (см. рисунок 1), но для несколько меньшей части (48%) это правило не выполняется хотя бы в одном случае для набора из 6 уровней (см. рисунок 2). Максимальные различия и в том и в другом случае наблюдаются для уровней энергии H_2^{14}O и H_2^{15}O и не достигают 100 cm^{-1} .



Так же интересно сравнить число состояний имеющих «нормальный» и «аномальный» изотопический сдвиг в соответствии с указанным признаком. Для этого было подсчитано сколько уровней имели нормальный и аномальный сдвиг для каждого J . Результат представлен рисунке 3. Можно отметить, что доля «нормальных» сдвигов для уровней с малыми J значительно больше, чем для «аномальных». Однако для высоковозбужденных состояний картина меняется — доля «аномальных» сдвигов превышает долю «нормальных». Вероятнее всего это происходит из-за случайных резонансов число которых увеличивается с увеличением квантового числа J и из-за уплотнения энергетического спектра.

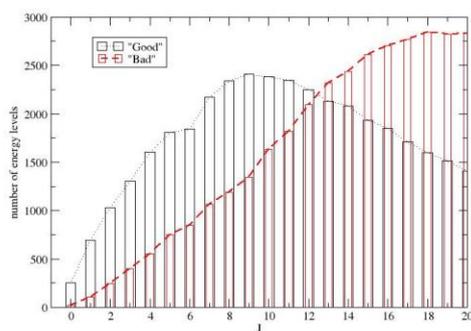


Рисунок 3. Число «нормальных» и «аномальных» изотопических сдвигов уровней энергии в зависимости от J .

Данная работа может оказаться полезной для проведения идентификации уровней энергии разных изотопологов и их стандартизации. Авторы выражает благодарность проф. Быкову за полезные обсуждения. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОА СО РАН.

Литература.

1. Voronin B.A., Bykov A.D. Calculation of vibrational levels of H_2^XO (where $X=11, \dots, 26$) // Symp.OAO 2021. Proceedings of SPIE. 2021 V.11916. AOO21-AOO203-152.
2. Михайленко С.Н., Бабинов Ю.Л., Головкин В.Ф. Информационно-вычислительная система "Спектроскопия атмосферных газов". Структура и основные функции // Оптика атмосферы и океана. 2005. Т. 18, № 09. С. 765-776.
3. Schwenke D.W., Partridge H. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 1. P. 4618–4639.
4. Polyansky O. L., Kyuberis A. A., Lodi L., Tennyson J., Yurchenko S. N., Ovsyannikov R. I., Zobov N. F., ExoMol molecular line lists XIX: high-accuracy computed hot line lists for $H_2^{18}O$ and $H_2^{17}O$. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2017. V.466, P.1363-1371.
5. Bubukina I.I. et al. Optimized semiempirical potential energy surface for $H_2^{16}O$ up to 26000 cm^{-1} // Opt. Spectrosc. 2011. V.110. P.160.
6. Tennyson J., Kostin M. A., Barletta P., Harris G. J., Polyansky O. L., Ramanlal J., Zobov N. F. // Computer Phys. Comm., 2004. V.163. N 2. P. 85.
7. Voronin B., Tennyson J., Lodi L., Kozodoev A. The VoTe Room Temperature $H_2^{16}O$ Line List up to $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ // Optics and Spectroscopy 2019. V.127 N.6. P.967-973.
8. Voronin B.A., Tennyson J., Yurchenko S.N., Chesnokova T.Yu., Chentsov A.V., Bykov A.D., Makarova M.V., Voronina S.S., Cruz F.C., The infrared absorption spectrum of radioactive water isotopologue $H_2^{15}O$ // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2024. V.311. P.124007.
9. Voronin B.A., Tennyson J., Chesnokova T.Yu., Chentsov A.V., Bykov A.D., The absorption spectrum of the $H_2^{14}O$ radioactive isotopologue of water vapour. // Molecular Physics. 2024. V.122. doi:10.1080/00268976.2024.2333474
10. Voronin B.A., Tennyson J., Chesnokova T.Y., Chentsov A.V., Bykov A.D. The spectrum of radioactive water vapor: the $H_2^{19}O$ radio-isotopologue // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry V.333. N.10. P.4945-4954.