

01

Анализ частот колебательно-вращательных переходов молекулы HCl и ее потенциалы RKR в основном электронном состоянии

© Т.И. Величко¹, С.Н. Михайленко²¹ Тюменский индустриальный университет,
625000 Тюмень, Россия² Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН,
634055 Томск, Россия

e-mail: tivel@list.ru, semen@iao.ru

Поступила в редакцию 29.03.2018 г.

Проанализирована согласованность всех опубликованных на сегодняшний день центров колебательно-вращательных линий молекулы хлористого водорода (HCl). Выявлен ряд необходимых корректировок, обусловленных систематическими погрешностями в определении центров линий. Выполнена одновременная подгонка частот колебательно-вращательных переходов в области от 7.4 до 18075 см⁻¹. Определены изотопически независимые спектроскопические параметры для расчета колебательно-вращательных уровней энергии в основном электронном состоянии. Проведено сравнение рассчитанных центров линий с данными HITRAN. Полученные спектроскопические параметры использованы для расчета поворотных точек (r_{\min} и r_{\max}) RKR-потенциалов изотопологов HCl. Используемые экспериментальные данные, включающие максимальное колебательное состояние $V_{\max} = 8$, расположенное примерно на 1/2 глубины потенциальной ямы, позволили рассчитать поточечные потенциалы до $V_{\max} = 20$.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46353.92-18

Введение

Галогены водорода играют важную роль в атмосферной химии. В частности, в земной атмосфере хлорид водорода (HCl) относится к антропогенным загрязняющим газам. Молекула HCl вовлечена в фотохимические процессы разрушения стратосферного озона [1]. В настоящее время нет однозначного вывода о тренде концентрации HCl в атмосфере. Если данные 1990–2000-х годов говорили об уменьшении концентрации [2], то более поздние измерения [3] свидетельствуют о ее увеличении. Микроволновые и инфракрасные спектры HCl используются для широкого круга задач: дистанционного зондирования атмосферы Земли [4] и планет [5,6], разработки оптических методов контроля технологических процессов [7], апробации теоретических методов определения молекулярных параметров [8,9]. Детальный анализ переходов изотопомеров HCl в основном ($X^1\Sigma^+$) и первом возбужденном электронном ($B^1\Sigma^+$) состояниях был выполнен Коксоном и Хаджи-георгиу в работах [8,9] на основе техники „прямой подгонки потенциала“, развитой ими для определения потенциала и функций, описывающих нарушение приближения Борна-Оппенгеймера, для двухатомных молекул в $^1\Sigma$ -состоянии. В анализ [8] были одновременно включены два набора экспериментальных данных. Первый набор — совокупность вращательных и колебательно-вращательных (КВ) центров линий в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$. Второй набор — центры линий электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) переходов $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ из эмиссионных спектров [10,11]. Колебательные уровни $V = 7$ изотопологов $H^{35}Cl$ и $H^{37}Cl$ позволяют соединить эти два набора

данных: $V_{\max} = 7$ — наивысший колебательный уровень, для которого зарегистрированы КВ переходы в состоянии $X^1\Sigma^+$ (полосы (7–0) изотопологов $H^{35}Cl$ и $H^{37}Cl$ [12,13]); $V_{\min} = 7$ — самый нижний уровень состояния $B^1\Sigma^+$, переходы на который были измерены в электронной полосе $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ [10].

В настоящей работе мы рассматриваем только вращательные и КВ переходы изотопомеров HCl в электронном состоянии $X^1\Sigma$. Собранные из разных источников, они имеют разную экспериментальную точность, поскольку были измерены разной техникой с применением различных калибровочных стандартов и в разных спектральных диапазонах. Целью работы является (i) анализ согласованности экспериментальных частот переходов из различных источников, (ii) определение изотопически независимых параметров Данхэма основного электронного состояния, (iii) расчет на их основе уровней энергии и положений центров линий изотопологов HCl, (iv) определение потенциалов RKR шести изотопических модификаций молекулы.

Колебательно-вращательный спектр молекулы HCl

Впервые вращательная структура фундаментальной полосы и первого обертона была разрешена Имесом в 1919 г. [14]. Идентификация вращательной структуры этих полос выполнена Мейером и Левиным в 1929 г. для $H^{35}Cl$ и $H^{37}Cl$ [15]. Колби, на основе обработки данных [15] получил первые спектроскопические параметры для указанных полос обеих изотопических модификаций [16].

Вращательный спектр в основном ($V = 0$) и первом возбужденном ($V = 1$) колебательных состояниях впервые наблюдался Стронгом [17]. Результаты дальнейших исследований вращательного спектра сообщались в работах [18–36]. Большая часть этих работ относится к полосам (0–0) и (1–1) изотопологов H^{35}Cl и H^{37}Cl [17–21, 24–26, 28, 30–36]. Вращательный спектр дейтерированных модификаций изучен гораздо хуже. Чисто вращательные переходы изотопологов D^{35}Cl и D^{37}Cl измерялись в работах [19, 21, 22, 27, 29, 31, 35], частоты полосы (1–1) — в работах [31, 35]. Лишь чисто вращательный переход $J = 0 \rightarrow 1$ T^{35}Cl и T^{37}Cl был измерен в работе Бурруса с соавторами [20]. Вращательные переходы для более высоких колебательных состояний были измерены в двух работах [24, 36]. Дойч [24] сообщил о регистрации двух вращательных переходов в состоянии $V = 2$ молекулы H^{35}Cl . Дроуином и Гуптой [36] представлены 25 вращательных переходов H^{35}Cl и H^{37}Cl для колебательных состояний от $V = 0$ до $V = 8$, кроме полосы (4–4).

Частоты переходов фундаментальной полосы (1–0) для шести изотопических модификаций молекулы определялись в работах [15, 28, 37–52]. В районе этой полосы наблюдались горячие полосы с $\Delta V = 1$: (2–1) и (3–2) [24, 28, 48, 51], (4–3) [24, 48, 51], (5–4) и (6–5) [24, 48]. Для H^{35}Cl и H^{37}Cl большое число эмиссионных линий последовательности полос с $\Delta V = 1$ вплоть до колебательного состояния $V = 6$ было зарегистрировано Клейтоном с соавторами [48]. Отметим, что полосы (5–4) наблюдались для трех изотопических модификаций (H^{35}Cl , H^{37}Cl и D^{35}Cl), а полоса (6–5) — лишь для H^{35}Cl (4 перехода с вращательными числами $J' = 3, 6, 7$ и 10). Измеренные полосы (1–0) T^{35}Cl и T^{37}Cl были опубликованы Джонсом и Робинсоном в 1956 г. [41]. Регистрация спектров выполнялась на призменном спектрометре. Погрешность определения частот авторы [41] оценивают в 0.15 cm^{-1} .

Как упоминалось выше, впервые частоты первого обертона определялись Мейером и Левиным для H^{35}Cl и H^{37}Cl [15]. Впоследствии эти данные были уточнены и расширены в работах [42–44, 46, 47, 53–55]. Горячие полосы с $\Delta V = 2$ (3–1), (4–2) и (5–3) регистрировались только для изотополога H^{35}Cl [44].

Для $\Delta V > 2$ выполнены измерения только холодных полос (переходы с основного колебательного состояния). Полосы (3–0) зарегистрированы для H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl и D^{37}Cl [44, 47, 54, 56]. Полоса (4–0) регистрировалась Ранком с соавторами [42] только для H^{35}Cl . Данные о частотах переходов в полосах (5–0) и (7–0) имеются для двух модификаций H^{35}Cl и H^{37}Cl [12, 13, 42, 57].

Всего, начиная с 1929 г. и по сегодняшний день, опубликовано в работах [12, 13, 15, 17–57] менее 2300 частот вращательных и КВ переходов. На рис. 1 отмечены КВ уровни шести изотопических модификаций молекулы, соответствующие опубликованным в литературе переходам. Как видно из рисунка, наиболее полная информация имеется для основной изотопической модификации H^{35}Cl (левая сторона верхней панели) —

максимальные значения вращательного J_{max} и колебательного V_{max} чисел равны соответственно 41 и 8. Чуть меньшее число данных имеется для модификации H^{37}Cl с $J_{\text{max}} = 34$ и $V_{\text{max}} = 8$. Как упоминалось выше, данные по $V = 8$ представлены лишь вращательными переходами [36]. Гораздо более узкий диапазон диаграммы J – V представлен спектроскопическими данными для D^{35}Cl и D^{37}Cl (средняя панель рис. 1). Для этих модификаций $J_{\text{max}} = 35$ и $V_{\text{max}} = 5$ и 4 для D^{35}Cl и D^{37}Cl соответственно. Измерения для T^{35}Cl и T^{37}Cl ограничиваются единственным чисто вращательным переходом [20] и набором частот фундаментальной полосы до $J_{\text{max}} = 19$ [41] (нижняя панель рис. 1).

Анализ экспериментальных данных

Изначально набор экспериментальных данных содержал 2263 частот переходов шести изотопомеров молекулы HCl в диапазоне от 7.5 до 18075 cm^{-1} . Однако для решения обратной задачи использовалась только часть этих данных. Например, частоты вращательных переходов Дойча [24] измерены с более низкой точностью, чем более поздние данные из работ [28, 30, 31, 35, 36]. Из обработки были также исключены данные по полосе (1–0) Ранка для H^{35}Cl [44] и Вебба для H^{37}Cl [46]. Более точными и согласованными между собой оказались данные работ [28, 50, 52], дополненные переходами с большими значениями вращательного числа $J > 30$ из эмиссионного спектра Клейтона с соавторами [48]. В целом при селекции данных мы полагались на заявленную авторами экспериментальных работ точность определения частот переходов и дисперсию невязок ($\nu^{\text{obs}} - \nu^{\text{calc}}$) при решении обратной задачи. В итоге из исходного набора 2263 частот переходов нами были отобраны 1368, которые использовались для определения изотопически независимых спектроскопических параметров. Полная информация об источниках данных, использованных для решения обратной задачи, представлена в табл. 1 для вращательных частот переходов и в табл. 2 для КВ частот переходов.

Модель и решение обратной задачи

Как и в предыдущих работах [58–60], энергия КВ уровня двухатомной молекулы в электронном состоянии $^1\Sigma$ была представлена известным [61] выражением

$$E_{\nu J} = \sum_{m,j} Y_{mj} (\nu + 0.5)^m [J(J+1)]^j. \quad (1)$$

Масс-зависимые коэффициенты Данхэма Y_{mj} связаны [62] с массами M_A и M_B атомов 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 и Δ_{mj}^B — масс-независимые параметры.

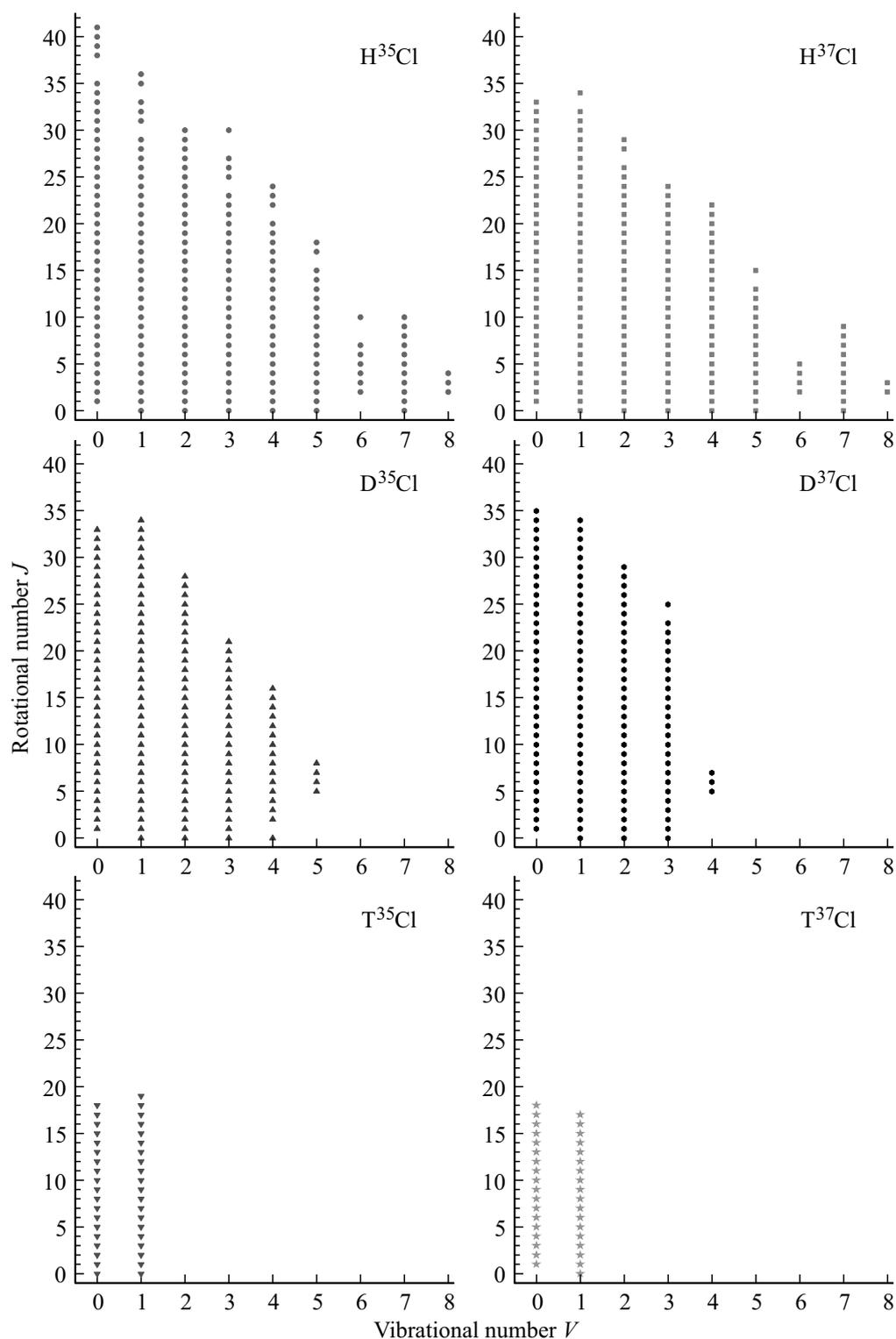


Рис. 1. Графическое представление имеющейся информации об экспериментальных частотах молекулы HCl.

Параметры Δ учитывают наряду с ангармоничностью взаимодействие между движением электронов и ядер, $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ — приведенная масса молекулы, m_e — масса электрона. Параметры U_{mj} взаимосвязаны — U_{mj} с индексами $j \geq 2$ могут быть выражены

через параметры U_{m0} и U_{m1} алгебраическими выражениями [59,63,64].

Уравнения (1) и (2) использовались для подгонки вычисленных частот переходов к экспериментальным значениям для шести изотопологов HCl методом наи-

Таблица 1. Вращательные частоты, включенные в обработку

Полоса, диапазон, см ⁻¹	Источник данных	$\delta\nu^a$	H ³⁵ Cl			H ³⁷ Cl			D ³⁵ Cl			D ³⁷ Cl			T ³⁵ Cl			T ³⁷ Cl			
			N ^b	M ^c	CF ^d	N ^b	M ^c	CF ^d	N ^b	M ^c	CF ^d	N ^b	M ^c	CF ^d	N ^b	M ^c	CF ^d	N ^b	M ^c	CF ^d	
(0–0) 7.4–720.9	[19] Burrus, 1955	0.013																			
	[20] Cowan, 1958	0.004																			
	[24] Lucia, 1971	0.1	1	1		1			1				1								
	[25] Nolt, 1987	0.01	10			10															
	[26] Fusina, 1992	0.001–0.1							11				11								
	[27] Le Blanc, 1994	0.2–0.9	16	1		12	0.12														
	[28] Lewen, 1997	0.1							1												
	[30] Klaus, 1998	0.1	1			1			3				3								
	[31] Odashima, 1999	0.01–0.02	3			3															
	[32] Cazzoli, 2004	0.1	1			1															
	[33] Cazzoli, 2004	0.1							2				2								
	[34] Uehara, 2005	0.3–1.2	5			4	–0.3		20	1	–0.32		18								
	[35] Drouin, 2012	0.01	1			2															
	(1–1) 10.5–523.4	[27] Le Blanc, 1994	0.2–0.8	9	1	0.2	4														
		[29] De Natale, 1997	0.033	7			7														
[30] Klaus, 1998		0.033–0.1	2			1			3			3									
[34] Uehara, 2005		0.9	13		–0.84	12	5	–0.37	19		–0.67	12		–0.39							
[39] Drouin, 2012		0.03	1			1															
(2–2) 20–59	[35] Drouin, 2012	0.03	2			1															
(3–3) 57.1–57.2	[35] Drouin, 2012	0.03	1			1															
(5–5) 53.5–89.1	[35] Drouin, 2012	0.17	2			1															
(6–6) 51.7–86.1	[35] Drouin, 2012	0.33	2			2															
(7–7) 50.0–83.1	[35] Drouin, 2012	0.33	3			2															
(8–8) 48.0–64.1	[35] Drouin, 2012	0.33	2			1															

Примечание. ^a $\delta\nu$ — экспериментальная точность, в единицах 10⁻³ см⁻¹; ^bN — число опубликованных частот, ^cM — число частот, не включенных в обработку, ^dCF — корректирующий фактор (см. текст), в единицах 10⁻³ см⁻¹.

меньших квадратов. Для определения параметров U_{m0} , U_{m1} , Δ_{mj}^H и Δ_{mj}^{Cl} использовалась программа решения обратной задачи, разработанная и апробированная в работах [58–60]. Основываясь на нашем предыдущем анализе [58,59], мы ограничились в ряду (1) членами с $m+j \leq 8$. В этом случае U_{m0} , U_{m1} ($m \leq 8$) и Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Cl} ($m+j \leq 8$) являются независимыми параметрами. Наилучшие результаты подгонки получены при варьировании 20 параметров: 11 параметров — основные члены U_{m0} и U_{m1} с $m+j \leq 5$ и параметр U_{61} , а также 9 параметров Δ с $m+j \leq 2$, исключая параметр Δ_{20}^{Cl} . По результатам анализа экспериментальных данных центры линий некоторых полос из работ [13,28,35,44,47,48,54–57] были сдвинуты на кор-

ректирующую поправку CF (табл. 2 и 3), т.е. при заключительной подгонке значения этих центров имели значения $\nu_{\text{obs(corr)}} = \nu_{\text{obs}} - \text{CF}$. Более детально решение обратной задачи описано в работе [65].

Полученные параметры U и Δ приведены в табл. 3. Параметры Δ безразмерные, размерность параметров $[U_{mj}]$ — см⁻¹ае^{m(m+2j)/2}. В левой части таблицы (столбцы 1–3) приведены 20 независимых подогаанных параметров, их численные значения и доверительные интервалы 2σ . В правой части таблицы — двадцать восемь параметров U_{mj} , рассчитанных из одиннадцати независимых параметров U_{m0} и U_{m1} этой же таблицы с использованием соотношений [63,64]. Как видно из таблицы, все параметры являются статистически определенными.

Таблица 2. КВ частоты, включенные в обработку

Полоса, диапазон, см ⁻¹	Источник	$\delta\nu^a$, 10 ⁻³ см ⁻¹	H ³⁵ Cl			H ³⁷ Cl		
			N ^b	M ^c	CF ^d	N ^b	M ^c	CF ^d
(1-0) 2054–3183	[48] Clayton, 1983	2.5	46	40	-2.0	49	36	-1.4
	[50] Rinsland, 1993	0.2	26			25		
	[28] Le Blanc, 1994	0.2	54			44		
	[52] Iwakuni, 2014	0.1	5		5			
(2-0) 4772–5829	[44] Rank, 1965	2.0	52	40	1.4			
	[55] Guelachvili, 1976	1.0	25		0.6	23		0.6
(2-1) 2065–3064	[48] Clayton, 1983	2.5	52	37	-0.8	47	38	-1.0
	[28] Le Blanc, 1994	0.2–1.5	36			36		
(3-0) 8095–8454	[54] Levy, 1966	5.0				17		5.0
	[47] Guelachvili, 1981	3.3	18		2.0	12		3.4
(3-2) 2070–2946	[48] Clayton, 1983	2.5	46	33	-0.8	41	26	-0.9
	[28] Le Blanc, 1994	0.2–2.0	29	4		30		
(4-2) 5006–5399	[44] Rank, 1965	2.0	12	5				
(4-3) 2069–2828	[48] Clayton, 1983	2.5	40	1	-0.5	35	1	-0.1
(5-0) 13101–13458	[57] O'Brien, 2011	5.0	20		2.5			
(5-4) 2140–2692	[48] Clayton, 1983	2.5	26	3	-1.2	17	1	-0.9
(6-5) 2420–2514 (7-0) 17696–18075	[48] Clayton, 1983	2.5	4		4.3			
	[13] Ram, 2001	25.0	17		-5.0	15		-12.0
			D ³⁵ Cl			D ³⁷ Cl		
(1-0) 1603–2304	[49] Klee, 1993	0.04–0.25	33			33		
	[51] Parekunnel, 1999	0.2–2.0	31			32		
(2-0) 3922–4242	[47] Guelachvili, 1981	1.0	31		0.5	29		0.8
(2-1) 1637–2231	[51] Parekunnel, 1999	0.2–6.0	48	3		55		
(3-0) 5862–6192	[56] Niay, 1977	10.0	33	5	2.0	30	10	2.0
	[47] Guelachvili, 1981	2.4	23		2.5	13		3.0
(3-2) 1651–2147	[51] Parekunnel, 1999	0.4–6.0	39	2		37	1	
(4-3) 1732–2061	[51] Parekunnel, 1999	2.0–10.0	29	2				

Примечание. ^a $\delta\nu$ — экспериментальная точность, в единицах 10⁻³ см⁻¹, ^bN — число опубликованных частот, ^cM — число частот, не включенных в обработку, ^dCF — корректирующий фактор (см. текст), в единицах 10⁻³ см⁻¹.

Среднеквадратичное взвешенное отклонение подгонки

$$\sigma_w = \sqrt{\sum_{i=1}^N ((\nu_i^{\text{obs}} - \nu_i^{\text{calc}}) / \delta\nu_i^{\text{obs}})^2 / (N - p)}$$

составило 1.07. По параметрам табл. 3 были насчитаны коэффициенты Данхэма Y_{mj} , которые использовались

для вычисления КВ уровней энергии всех шести изотопических модификаций молекулы вплоть до $V_{\text{max}} = 8$ и $J_{\text{max}} = 40$. Файлы коэффициентов Данхэма Y_{mj} , рассчитанных КВ уровней энергии, экспериментальных и рассчитанных центров линий с соответствующими невязками обработки доступны на сервере FTP Института оптики атмосферы в разделе <ftp://ftp.iao.ru/pub/HCl>.

Таблица 3. Масс независимые спектроскопические параметры молекулы хлороводорода

Параметр	Значение	2σ дов. инт.	Параметр	Значение	2σ дов. инт.
U_{10}	2960.32337654	0.329E-03	U_{02}	-0.509941222061E-03	0.332E-09
U_{01}	10.3763866462	0.212E-05	U_{12}	0.685261202874E-05	0.659E-09
U_{20}	-51.7014590927	0.325E-03	U_{03}	0.159504659213E-07	0.201E-12
U_{11}	-0.297555827192	0.173E-05	U_{22}	-0.253018548062E-06	0.766E-09
U_{30}	0.193539609419	0.163E-03	U_{13}	-0.449250562772E-09	0.656E-12
U_{21}	0.154443909929E-02	0.140E-05	U_{04}	-0.783603342465E-12	0.491E-16
U_{40}	-0.677340899249E-02	0.319E-04	U_{32}	-0.709139254111E-08	0.356E-09
U_{31}	-0.727469646942E-04	0.567E-06	U_{23}	-0.241496957657E-10	0.630E-12
U_{50}	-0.376801714002E-03	0.220E-05	U_{14}	-0.234576662983E-13	0.250E-15
U_{41}	-0.330469564550E-05	0.828E-07	U_{05}	0.290932918643E-16	0.234E-19
U_{61}	-0.127873266876E-07	0.498E-09	U_{42}	-0.158712207687E-08	0.601E-10
Δ_{10}^H	-0.682993653816E-01	0.112E-03	U_{33}	-0.526561618267E-11	0.213E-12
Δ_{110}^C	0.119828459043	0.529E-02	U_{24}	-0.104742252655E-14	0.300E-15
Δ_{01}^H	0.132050482238	0.845E-04	U_{15}	-0.135440899028E-17	0.101E-18
Δ_{101}^C	-0.161778408449	0.130E-01	U_{06}	-0.254827586975E-20	0.669E-23
Δ_{20}^H	-0.489833550985	0.244E-02	U_{52}	-0.788489095112E-10	0.187E-11
Δ_{11}^H	0.426945651729	0.236E-02	U_{43}	0.462460292382E-12	0.332E-13
Δ_{111}^C	-2.15665666835	0.224	U_{34}	-0.239627910463E-15	0.111E-15
Δ_{02}^H	0.766975542926	0.550E-02	U_{25}	-0.174523057893E-17	0.109E-18
Δ_{102}^C	-0.971111303470	0.178	U_{16}	-0.188097175106E-21	0.360E-22
			U_{07}	0.875516899056E-25	0.187E-26
			U_{62}	0.853631631033E-11	0.473E-12
			U_{53}	-0.338951769980E-14	0.287E-14
			U_{44}	-0.303087068688E-15	0.171E-16
			U_{35}	0.213073884187E-18	0.449E-19
			U_{26}	0.152388394855E-21	0.374E-22
			U_{17}	-0.114080690603E-24	0.100E-25
			U_{08}	-0.114329350038E-28	0.507E-30

Потенциалы RKR

Метод RKR-потенциала [66–68] является одним из надежных и хорошо апробированных методов определения внутримолекулярного потенциала двухатомной молекулы. Согласно этому методу, поворотные точки r_{\min} и r_{\max} , минимальное и максимальное межъядерные расстояния для данного колебательного состояния V зависят лишь от колебательного терма $G(V)$ и вращательной константы $B(V)$ следующим образом:

$$r_{\min}(V) = \left(f^2 + \frac{f}{g}\right)^{1/2} - f, \quad r_{\max}(V) = \left(f^2 + \frac{f}{g}\right)^{1/2} + f,$$

где

$$f = C \int_{V_{\min}}^V (G(V) - G(V'))^{-1/2} dV',$$

$$g = \frac{1}{C} \int_{V_{\min}}^V (G(V) - G(V'))^{-1/2} B(V') dV', \quad C = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu}},$$

h и c — постоянная Планка и скорость света соответственно. Колебательный терм $G(V)$ и вращательная

константа $B(V)$ рассчитываются из коэффициентов Дан-хэма Y_{nj} :

$$G(V) = Y_{10}(V + 0.5) + Y_{20}(V + 0.5)^2 + \dots,$$

$$B(V) = Y_{01} + Y_{11}(V + 0.5) + Y_{21}(V + 0.5)^2 + \dots$$

Более детально процедура построения потенциала RKR, использованная в настоящей работе, описана в [69] на примере молекулы CO. Для вычислений r_{\min} и r_{\max} использовались параметры Y_{mj} , полученные в настоящей работе. Рассчитанные для шести изотопических модификаций молекулы потенциалы до $V_{\max} = 20$ доступны на сервере FTP Института оптики атмосферы в разделе <ftp://ftp.iao.ru/pub/HCl>.

Сравнение с литературными данными

Проводилось сравнение рассчитанных центров линий с результатами Коксона и Хаджигеоргиу [9], а также с текущей версией базы данных HITRAN [70]. Частоты чисто вращательных переходов в базу HITRAN взяты из [33,34]. Частоты вращательных переходов для колебательных состояний $V \geq 1$ и КВ переходов — из анонсированной работы Коксона с соавторами [71]. В области наличия экспериментальной информации (рис. 1)

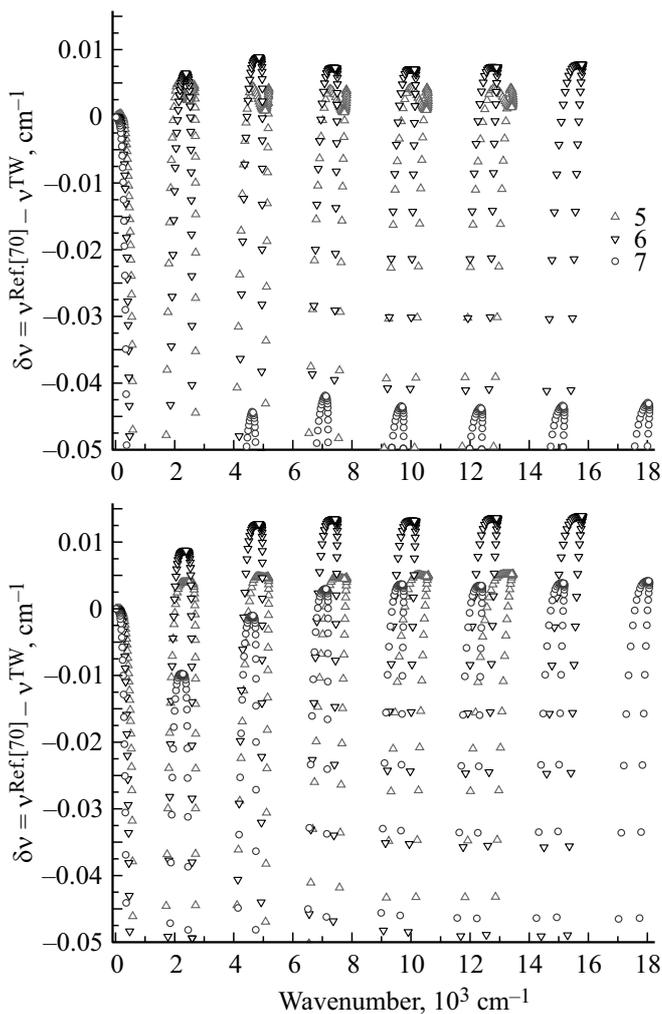


Рис. 2. Сравнение вычисленных частот переходов (ν^{TW}) с данными базы HITRAN [70] (верхняя панель) и с данными расчета Коксона и Хаджигеоргиу [9] (нижняя панель): $V' = 5$ — треугольники, 6 — перевернутые треугольники, 7 — кружки.

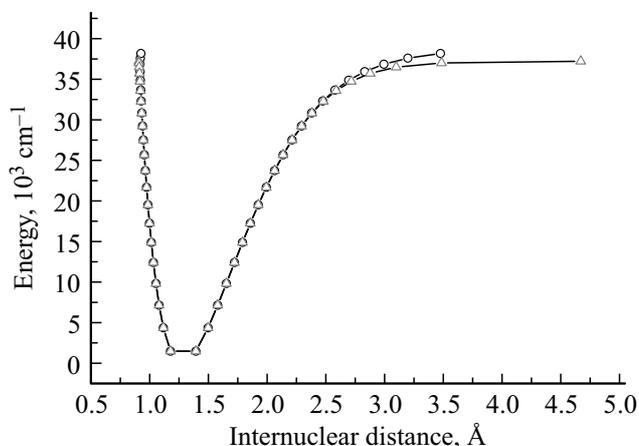


Рис. 3. Сравнение потенциальных кривых данной работы (кружки) и Коксона и Хаджигеоргиу [9] (треугольники).

различие между нашим расчетом и данными [9,70] не превосходит 0.004 cm^{-1} и почти всегда лежит в пределах экспериментальной погрешности. Однако за указанными пределами различия между нашим расчетом и данными [9,70] могут достигать значительно больших величин. Например, для чисто вращательной полосы H^{35}Cl при $J' = 50$ разность $\delta\nu = \nu^{\text{TW}} - \nu^{\text{Ref. [9]}}$ составляет 0.0097 cm^{-1} , для полосы (1–1) достигает 0.036 cm^{-1} , а для полосы (8–8) и $J'_{\text{max}} = 40$ превышает 1.18 cm^{-1} . Заметим, что максимальное значение вращательного квантового числа в базе HITRAN [70] для всех КВ и вращательных полос, начиная с (3–3), равно 40. Наибольшее различие между частотами [70] и полученными в нашей работе (до 9 cm^{-1}) наблюдается для полос с $V' = 8$ и $J'_{\text{max}} = 40$. Максимальные различия с работой [9], до 39 cm^{-1} , также достигаются для полос с $V' = 8$ и $J'_{\text{max}} = 50$. Рис. 2 демонстрирует различия между расчетами тех полос, которые были включены в обработку ($V' = 5$), и теми, для которых экспериментальная информация отсутствует ($V' = 6$ и 7). На верхней панели показаны различия между частотами из HITRAN ($\nu^{\text{Ref. [70]}}$) и нашим расчетом (ν^{TW}), на нижней панели — между расчетом [9] ($\nu^{\text{Ref. [9]}}$) и нашим расчетом для J' от 0 до 15–25 в зависимости от полосы. Заметим, что фактически данные обоих источников [9] и [70] представляют собой расчеты Коксона с соавторами. Как видно из рисунка, различие между центрами полос $V' = 5$ в нашем расчете и расчетах [9,70] практически одно и то же и лежит в пределах 0.003 cm^{-1} (треугольники). В то же время центры полос $V' = 6$ (перевернутые треугольники) в [9] сдвинуты в сторону больших частот по сравнению с [70] на $\sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$. Еще большая разница наблюдается для полос $V' = 7$ (кружки). Если в базе HITRAN центры этих полос лежат на $\sim 0.045 \text{ cm}^{-1}$ ниже нашего расчета (верхняя панель рис. 2), то различия с расчетом [9] на порядок меньше и не превышают 0.010 cm^{-1} (различие максимально для полосы (7–6) с центром около 2000 cm^{-1}). Для полос $V = 8$ различия в центрах полос составляют 0.18 и 0.1 cm^{-1} в сравнении с [70] и [9] соответственно.

Ранее поточечный потенциал для H^{35}Cl , определенный методом „прямой подгонки потенциала“, приводился Коксоном и Хаджигеоргиу [9]. Буренин и Рябкин предложили методику восстановления потенциала из обработки лишь вращательных уровней основного колебательного состояния [72]. Сравнение наших расчетов с потенциалом [9] для H^{35}Cl представлено на рис. 3. Потенциалы находятся в хорошем согласии вплоть до уровня $V = 16$ и только в области асимптотического поведения потенциальной кривой расчеты заметно отличаются. Это может быть связано с тем, что, как было сказано выше, в работе [9] использовались данные об ЭКВ переходах, связывающих высоковозбужденные колебательные состояния ($V_{\text{max}} = 17$ для H^{35}Cl) основного электронного состояния с возбужденным состоянием $B^1\Sigma^+$.

Заключение

Из подгонки 1368 частот КВ переходов шести изотопических модификаций молекулы HCl определено 20 изотопически независимых параметра Данхэма. Полученные параметры использованы для расчета центров линий и уровней энергии КВ состояний с $V \leq 8$ и $J \leq 40$. Рассчитанные колебательные термы $G(V)$ и вращательные константы $B(V)$ позволили определить потенциалы RKR всех шести изотопологов вплоть до $V \leq 20$.

Проведенные сравнения показывают, что в области наличия экспериментальных данных вычисленные нами центры линий хорошо, в пределах тысячных долей волнового числа, согласуются с результатами Коксона и Хаджигеоргиу [9]. Более значимые расхождения соответствуют высоким вращательным и колебательным возбуждениям, экспериментальная информация о которых в настоящее время отсутствует. В связи с этим представляется интересным постановка эксперимента по регистрации спектров поглощения в области полос (4–0) и (6–0).

В работе впервые проведены расчеты потенциалов RKR всех шести изотопологов молекулы.

Список литературы

- [1] Molina M.J., Rowland F.S. // Nature. 1974. V. 249. N 5460. P. 810.
- [2] Froidevaux L., Livesey N.J., Read W.G., Salawitch R.J., Waters J.W., Drouin B. et al. // Geoph. Res. Lett. 2006. V. 33. N 23. P. L23812.
- [3] Mahieu E., Chipperfield M.P., Notholt J., Reddman T., Anderson J., Bernath P.F. et al. // Nature. 2014. V.515. N 7525. P.104.
- [4] Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Поберовский А.В. // ДАН. 2016. Т. 470. № 3. С. 344-346; Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Поберовский А.В. // Doklady Earth Sciences. 2016. V. 470. Part 1. P. 994.
- [5] Sandor B.J., Clancy R.T. // Icarus. 2012. V. 220. N 2. P. 618.
- [6] Krasnopolsky V.A., Belyaev D.A., Gordon I.E., Li G., Rothman L.S. // Icarus. 2013. V. 224. N 1. P. 57.
- [7] Tzanetakis T., Susilo R., Wang Zh., Padmanabhan A., Davis B.R., Murray J., Thomson M.J. // Appl. Spectrosc. 2015. V. 69. N 6. P. 705.
- [8] Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 203. N 1. P. 49.
- [9] Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. // JQSRT. 2015. V. 151. N 2. P. 133.
- [10] Coxon J.A., Roychowdhury U.K. // Can. J. Phys. 1985. V. 63. N 12. P. 1485.
- [11] Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G., Huber K.P. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 131. N 2. P. 288.
- [12] Reddy K.V. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 82. N 1. P. 127.
- [13] Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 207. N 2. P. 285.
- [14] Imes E.S. // Astrophys. J. 1919. V. 50. P. 251.
- [15] Meyer C.F., Levin A.A. // Phys. Rev. 1929. V. 34. N 1. P. 44.
- [16] Colby W.F. // Phys. Rev. 1929. V. 34. N 1. P. 53.
- [17] Strong J. // Phys. Rev. 1934. V. 45. N 12. P. 877.
- [18] McCubbin Jr. T.K. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. N 4. P. 668.
- [19] Hansler R.L., Oetjen R.A. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 8. P. 1340.
- [20] Burrus C.A., Gordy W., Benjamin B., Livingston R. // Phys. Rev. 1955. V. 97. N 6. P. 1661.
- [21] Cowan M., Gordy W. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 1. P. 209.
- [22] Burrus C.A. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 5. P. 1270.
- [23] Jones G., Gordy W. // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 2. P. A295.
- [24] Deutsch T.F. // IEEE J. Quant. Electron. 1967. V. 3. N 10. P. 419.
- [25] De Lucia F.C., Helminger P., Gordy W. // Phys. Rev. A. 1971. V. 3. N 6. P. 1849.
- [26] Nolt I.G., Radostitz J.V., DiLorenzo G., Evenson K.M., Jennings D.A., Leopold K.R. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 125. N 2. P. 274.
- [27] Fusina L., De Natale P., Prevedelli M., Zink L.R. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 152. N 1. P. 55.
- [28] Le Blanc R.B., White J.B., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 164. N 2. P. 574.
- [29] Lewen F., Michael E., Gendriesch R., Stutzki J., Winnewisser G. // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 183. N 1. P. 207.
- [30] De Natale P., Lorini L., Inguscio M., Di Lorenzo G., Fusina L. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 273. N 3-4. P. 253.
- [31] Klaus Th., Belov S.P., Winnewisser G. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 187. N 1. P. 109.
- [32] Odashina H., Zink L.R., Evenson K.M. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 194. N 2. P. 283.
- [33] Cazzoli G., Puzzarini C. // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 226. N 2. P. 161.
- [34] Cazzoli G., Puzzarini C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. N 22. P. 5133.
- [35] Uehara H., Horiai K., Umeda S. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. N 1-3. P. 116.
- [36] Drouin B.J., Gupta H. // International Symposium on Molecular Spectroscopy. 67th meeting. Columbus. OH. USA. 2012. Paper RF03.
- [37] Hardy J.D., Barker E.F., Dennison D.M. // Phys. Rev. 1932. V. 42. N 2. P. 279.
- [38] Newman R. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. N 4. P. 749.
- [39] Mills I.M., Thompson H.W., Williams R.L. // Proc. Roy. Soc. A. 1953. V. 218. P. 29.
- [40] Pickworth J., Thompson H.W. // Proc. Roy. Soc. A. 1953. V. 218. N 1132. P. 37.
- [41] Jones L.H., Robinson E.S. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. N 6. P. 1246.
- [42] Rank D.H., Birtley W.B., Eastman D.P., Rao B.S., Wiggins T.A. // J. Opt. Soc. Am. 1960. V. 50. N 12. P. 1275.
- [43] Rank D.H., Eastman D.P., Rao B.S., Wiggins T.A. // J. Opt. Soc. Am. 1962. V. 52. N 1. P. 1.
- [44] Rank D.H., Rao B.S., Wiggins T.A. // J. Mol. Spectrosc. 1965. V. 17. N 1. P. 122.
- [45] Webb D.U., Rao K.N. // Appl. Opt. 1966. V. 5. N 9. P. 1461.
- [46] Webb D.U., Rao K.N. // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 28. N 2. P. 121.
- [47] Guelachvili G., Niay P., Bernage P. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 85. N 2. P. 271.
- [48] Clayton C.M., Merdes D.W., Pliva J., McCubbin Jr., T.K., Tipping R.H. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 98. N 1. P. 168.
- [49] Klee S., Ogilvie J.F. // Spectrochim. Acta. A. 1993. V. 49. N 3. P. 345.
- [50] Rinsland C.P., Smith M.A.H., Goldman A., Devi V.M., Benner D.C. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 159. N 1. P. 274.

- [51] *Parekunnel T., Hiraio T., Le Roy R.J., Bernath P.F.* // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 195. N 1. P. 185.
- [52] *Iwakuni K., Sera H., Abe M., Sasada H.* // J. Mol. Spectrosc. 2014. V. 306. P. 19.
- [53] *Van Horne B.H., Hause C.D.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. N 1. P. 56.
- [54] *Levy A., Rossi I., Haeusler C.* // J. Phys. Paris, 1966. V. 27. N 9–10. P. 526.
- [55] *Guelachvili G.* // Opt. Commun. 1976. V. 19. N 1. P. 150.
- [56] *Niay P., Coquant C., Bernage P., Bocquet H.* // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 65. N 3. P. 388.
- [57] *O'Brien J.J., Ryan S.A., O'Brien L.C.* // J. Mol. Spectrosc. 2011. V. 265. N 2. P. 110.
- [58] *Величко Т.И., Михайленко С.Н., Тютереv Вл.Г.* // Опт. атм. океана. 1995. Т. 8. № 8. С. 1131;
Velichko T.I., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G. // Atmos. Ocean Opt. 1995. V. 8. N 8. P. 587.
- [59] *Величко Т.И., Михайленко С.Н.* // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 6. С. 944; *Velichko T.I., Mikhailenko S.N.* // Opt. Spectrosc. 2002. V. 92. N 6. P. 871.
- [60] *Velichko T.I., Mikhailenko S.N., Tashkun S.A.* // JQSRT. 2012. V. 113. N 13. P. 1643.
- [61] *Dunham J.L.* // Phys. Rev. 1932. V. 41. N 6. P. 721.
- [62] *Watson J.K.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 80. N 3. P. 411.
- [63] *Tyuterev V.I.G., Velichko T.I.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. N 4. P. 596.
- [64] *Rytel M., Rytel T.* // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 185. N 3. P. 417.
- [65] *Velichko T.I., Mikhailenko S.N.* // SPIE Proc. 2016. V. 10035. P. 100350E.
- [66] *Rydberg R.* // Z. Phys. 1932. V. 73. N 5-6. P. 376.
- [67] *Klein O.* // Z. Phys. 1932. V. 76. N 3-4. P. 226.
- [68] *Rees A.L.G.* // Proc. Phys. Soc. 1947. V. 59. N 6. P. 998.
- [69] *Величко Т.И., Михайленко С.Н.* // Опт. и спектр. 2015. Т. 118. № 1. С. 8; *Velichko T.I., Mikhailenko S.N.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. N 1. P. 6.
- [70] *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F.* et al. // JQSRT. 2017. V. 203. P. 3.
- [71] *Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G., Le Roy R.J.* Born-Oppenheimer breakdown effects in the determination of diatomic internuclear potentials: Application to hydrogen halides. 2012. in preparation.
- [72] *Буренин А.В., Рябикин М.Ю.* // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 2. С. 217; *Burenin A.V., Ryabikin M.Yu.* // Opt. Spectrosc. 2000. V. 89. N 2. P. 195.