

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Д. Быков, В. Е. Зуев, В. П. Лопасов, Ю. С. Макушкин, Л. Н. Сеница, О. Н. Улеников, Анализ спектра поглощения паров  $D_2O$ ,  $HDO$  и  $H_2O$  в районе  $1,06$  мкм,

*Докл. АН СССР*, 1981, том 258, номер 4, 854–858

<https://www.mathnet.ru/dan44506>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.82

13 мая 2025 г., 06:19:33



А.Д. БЫКОВ, член-корреспондент АН СССР В.Е. ЗУЕВ, В.П. ЛОПАСОВ,  
Ю.С. МАКУШКИН, Л.Н. СИНИЦА, О.Н. УЛЕНИКОВ

### АНАЛИЗ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ $D_2O$ , $HDO$ и $H_2O$ В РАЙОНЕ 1,06 МКМ

Колебательно-вращательные спектры молекул являются уникальным источником полных и надежных данных о характере межмолекулярного взаимодействия, внутренних состояниях и физико-химических свойствах молекул, находящихся в различных внешних условиях. Специальный интерес представляет изучение спектров различных изотопических разновидностей данного типа молекул, поскольку это дает существенную дополнительную информацию о тех же или близких параметрах и свойствах молекул.

В предлагаемом сообщении приводятся некоторые результаты впервые проведенной в лабораторных условиях регистрации и теоретической обработки спектра поглощения паров  $D_2O$  и  $HDO$  в районе  $9160-9400 \text{ см}^{-1}$ . Измерения ( $P = 1 \text{ кПа}$ ) проводились на неодимовом лазерном спектрометре, основанном на методе внутрирезанаторного поглощения (<sup>1</sup>). Спектральный диапазон работы спектрометра  $9100-9520 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $0,08 \text{ см}^{-1}$ , пороговая чувствительность к поглощению  $10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , что соответствует использованию  $10000 \text{ м}$  поглощающего слоя в классической спектроскопии. Измерения положений центров линий проводились с точностью  $0,08 \text{ см}^{-1}$  относительно линий поглощения  $H_2O$ , измеренных в работе (<sup>2</sup>).

В качестве исследуемой среды использовалась смесь паров  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $HDO$ . Ширина спектра генерации лазера за импульс составляет  $7-10 \text{ см}^{-1}$ . Регистрация спектра поглощения во всем спектральном диапазоне  $9160-9400 \text{ см}^{-1}$  осуществляется перестройкой длины волны от импульса к импульсу с перекрытием соседних участков спектра.

Всего в указанном выше участке спектра было зарегистрировано более 300 линий поглощения, отнесенных к полосам (111) и (012)  $H_2O$ , (112) и (013)  $D_2O$ , (310) и (121)  $HDO$ . На рис. 1 в качестве примера приведен участок полученного спектра. Теоретическая обработка полученных экспериментальных результатов включала интерпретацию линий, определение колебательно-вращательных энергий в верхних колебательных состояниях, определение вращательных и центробежных постоянных (при интерпретации предварительно была проведена теоретическая оценка положений центров колебательно-вращательных полос молекул  $D_2O$  и  $HDO$ ).

Известно, что при анализе спектров молекулы воды и ее изотопных модификаций необходимо принять во внимание наличие резонансных взаимодействий между различными колебательными состояниями. В нашем случае оказывается затруднительным использовать традиционный подход (см., например, (<sup>3</sup>)), к определению вращательных и центробежных постоянных в связи с необходимостью одновременно учета большого числа резонирующих состояний. Например, для состояний (112) и (013)  $D_2O$  по традиционной методике помимо этих двух состояний необходимо учесть еще 8 других, резонирующих с ними. В связи с этим для интерпретации полученного спектра использовалась развитая авторами методика, описанная в работах (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) и позволяющая сократить общее число колебательных состояний, принимаемых во внимание при решении обратной задачи с учетом резонансных взаимодейст-

Т а б л и ц а 1

Вращательные и центробежные постоянные состояний (112) D<sub>2</sub>O и (310) HDO (см<sup>-1</sup>)

Параметр	(112) D <sub>2</sub> O			(310) HDO	
	Оценки по формуле (1)	Оценки по формуле (2)	Обработка эксп. данных	Расчет	Обработка эксп. данных
<i>E</i>		9207*	9205,86	9279*	9292,90
<i>A</i>	15,3	15,2	15,56	25,0	24,89
<i>B</i>	7,2	7,1	7,43	8,8	8,71
<i>C</i>	4,6	4,6	4,70	6,0	5,99
$\Delta_K 10^3$	11,0	7,5	8,5	26,2	21,3
$\Delta_{JK} 10^3$	-1,6		-2,5	1,6	3,1
$\Delta_J 10^4$	4,0		4,2	6,0	5,1

\* Рассчитаны теоретически с учетом колебательных резонансов.

Т а б л и ц а 2

Колебательно-вращательные энергии возбужденных состояний (112) D<sub>2</sub>O и (310) HDO (см<sup>-1</sup>)

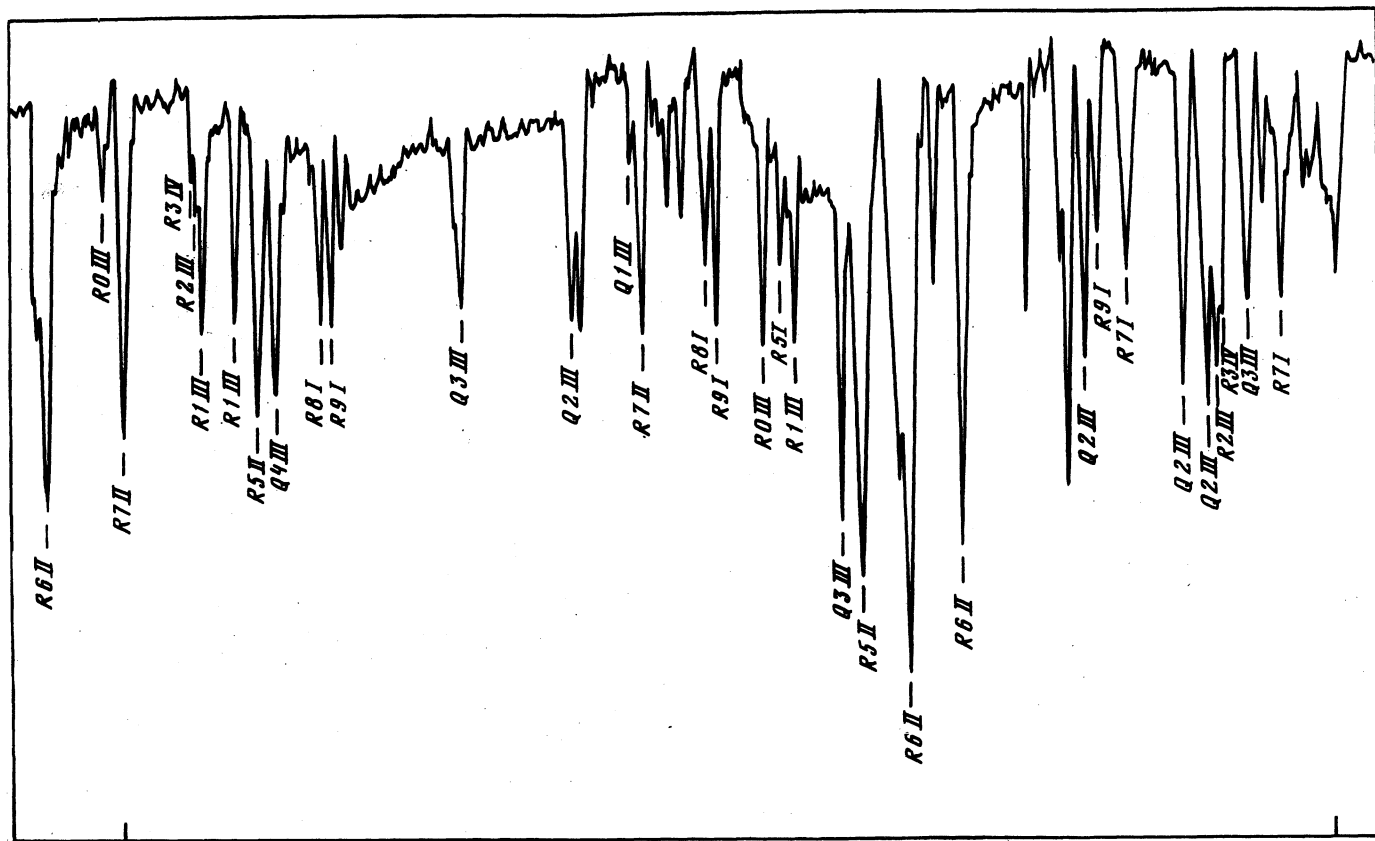
<i>J</i>	<i>KA</i>	<i>KC</i>	(112) D <sub>2</sub> O	(310) HDO	<i>J</i>	<i>KA</i>	<i>KC</i>	(112) D <sub>2</sub> O	(310) HDO
0	0	0	9205,81	9292,94	3	2	1	9319,31	9452,19
1	0	1	9217,99	9307,67	3	3	1	9363,97	9537,04
1	1	1	9226,12	9323,73	3	3	0	9364,00	9537,06
1	1	0	9228,88	9326,41	4	0	4	—	9435,38
2	0	2	9241,68	9336,74	4	1	4	9321,60	9442,97
2	1	2	9247,68	9350,35	4	1	3	—	9469,83
2	1	1	9255,77	9358,48	4	2	3	—	9509,04
2	2	1	9280,20	9406,78	4	2	2	9371,88	—
2	2	0	9280,64	9407,05	4	3	2	—	9596,03
3	0	3	9275,85	9379,57	4	3	1	—	9596,19
3	1	3	9279,53	9390,18	4	4	1	9478,17	9714,38
3	1	2	—	9406,40	4	4	0	9478,17	9714,38
3	2	2	—	9450,75					

вий. Как показал анализ, в интересующем нас случае состояния (112), (013) D<sub>2</sub>O и (310), (121) HDO с достаточной степенью корректности можно рассматривать как изолированные по крайней мере для малых значений квантового числа *J*.

Другим важным моментом при решении обратной задачи является выбор нулевого приближения. Для расчета начального приближения вращательных и центробежных постоянных молекул D<sub>2</sub>O и HDO, а также для контроля правильности интерпретации линий была проделана следующая процедура. Ранее авторами (6, 7) был развит метод анализа влияния изотопозамещения на параметры молекул. В частности, были получены изотопические соотношения для ряда спектроскопических постоянных молекул X<sub>2</sub>Y симметрии C<sub>2v</sub> (формулы получены в рамках приближения гармонического осциллятора). При выполнении данной работы было показано, что подобные выражения

$$(1) \quad A' = f(m, m', \omega, \omega') A + \Delta A$$

могут быть получены при симметричном изотопозамещении и в рамках приближения



9323,15 cm<sup>-1</sup>

9294,48 cm<sup>-1</sup>

Рис. 1. Спектр поглощения смеси паров H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и HDO в районе 9294–9325 см<sup>-1</sup>. Индексы I, II, III, IV относятся к полосам (111) H<sub>2</sub>O, (012) H<sub>2</sub>O, (310) HDO и (112) D<sub>2</sub>O соответственно

ангармонического осциллятора. В (1)  $A$  и  $A'$  — спектроскопические постоянные основной модификации и изотопа соответственно;  $f(m, m', \omega, \omega')$  — известные функции масс ядер;  $\Delta A$  — малые поправки к первым слагаемым.

Для оценки вращательных и  $\Delta$ -постоянных нужных нам полос молекулы  $D_2O$  были определены соответствующие постоянные полос (112) и (013) молекулы  $H_2O$ . С этой целью проведен анализ спектра поглощения  $H_2O$  в районе 0,80 мкм. В качестве исходных использовались экспериментальные данные атласа солнечного спектра<sup>(9)</sup>, теоретическая обработка которых позволила определить вращательные и центробежные постоянные указанных полос молекулы  $H_2O$ . Полученные параметры использовались в формуле (1) для оценок вращательных и  $\Delta$ -постоянных колебательных состояний (112) и (013)  $D_2O$ .

Параллельно получены формулы, позволяющие в рамках приближения ангармонического осциллятора оценивать вращательные постоянные для отдельных колебательных состояний (в частности, для состояний (112) и (013)), исходя из структурных и силовых постоянных  $D_2O$ . Показано, что в случае парного колебательного резонанса Дарлинг-Деннисона вращательные постоянные  $B_\beta^{V_1 V_2 V_3}$  могут быть рассчитаны по формуле

$$(2) \quad B_\beta^{V_1 V_2 V_3} = B_\beta^e - \gamma_{V_1 V_2 V_3}^2 \cdot v_1 v_2 v_3 \sum_{\lambda=1}^3 \alpha_\beta^\lambda (V_\lambda + \frac{1}{2}) - \\ - \gamma_{V_1 \pm 2 V_2 V_3 \mp 2, V_1 V_2 V_3}^2 \{ \alpha_\beta^1 (V_1 \pm 2 + \frac{1}{2}) + \alpha_\beta^2 (V_2 + \frac{1}{2}) + \alpha_\beta^3 (V_3 \mp 2 + \frac{1}{2}) \} + \\ + \Delta B_\beta^{V_1 V_2 V_3},$$

где  $\Delta B_x = \Delta B_z = 0$  ( $B_x$  и  $B_z$  — большая и средняя из вращательных постоянных);  $B_\beta^e$  — равновесные значения этих постоянных;  $\alpha_\beta^\lambda$  — колебательно-вращательные постоянные (см., например, (8));  $\gamma_{V_1 V_2 V_3}^2, v_1 v_2 v_3, v_1' v_2' v_3'$  — веса, с которыми входят в полную колебательную волновую функцию гармонические функции состояний  $|V_1 V_2 V_3\rangle$  и  $|V_1' V_2' V_3'\rangle$ , участвующих в резонансе Дарлинг-Деннисона.

Аналогично получены формулы для молекулы  $HDO$ , позволяющие проделать оценки вращательных и  $\Delta$ -постоянных, исходя из структурных и силовых постоянных  $HDO$ , а также с использованием изотопических соотношений.

Полученные таким образом параметры использовались далее в качестве нулевого приближения для определения вращательных и центробежных постоянных состояний (112), (013)  $D_2O$  и (310), (121)  $HDO$  из экспериментальных данных. В табл. 1, 2 в качестве примера приведены некоторые результаты проведенной теоретической обработки зарегистрированного спектра. В табл. 1 приведены оценки значений вращательных и центробежных постоянных состояний (112)  $D_2O$  и (310)  $HDO$  и для сравнения значения этих параметров, полученные по формулам (1), (2) и использованные для  $D_2O$  в качестве нулевого приближения. Табл. 2 содержит часть полученных колебательно-вращательных уровней энергии для двух из вышеназванных полос молекул  $D_2O$  и  $HDO$ . Интерпретация спектра проводилась одновременно с определением спектроскопических постоянных. Результаты проведенного анализа позволили провести интерпретацию более 75% зарегистрированных линий поглощения. В качестве иллюстрации результатов проведенной интерпретации на рис. 1 обозначены линии, отнесенные к  $Q$ - и  $R$ -ветвям полос поглощения  $H_2O, D_2O$  и  $HDO$ .

Полученные результаты дают дополнительную информацию, которую можно использовать, например, при исследовании физико-химических свойств молекулы  $H_2O$ . Они могут представлять также и самостоятельный интерес, например, для атмосферной оптики или физики межзвездной среды.

## ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л.Н. Сеница, Квантовая электроника, т. 4, 148 (1977). <sup>2</sup> J.M. Flaud, C. Camy-Peyret et al., J. Mol. Spectrosc., v. 75, 339 (1979). <sup>3</sup> Y.Y. Kwan, ibid., v. 71, 260 (1978). <sup>4</sup> А.Б. Антипов, А.Д. Быков и др., Препринт ИОА СО АН СССР, № 28, Томск, 1979. <sup>5</sup> А.Б. Антипов, А.Д. Быков и др., ДАН, т. 251, 67 (1980). <sup>6</sup> А.Д. Быков, Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, Оптика и спектроскоп, т. 46, 673 (1979). <sup>7</sup> Ю.С. Макушкин, В.А. Терентьев, О.Н. Улеников, В кн.: Молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения, Новосибирск, "Наука", 1976, стр. 3. <sup>8</sup> K.Kuchitsu, Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 38, 814 (1965). <sup>9</sup> C.E. Moore, M.G.J. Minnaert, J. Houtgast, The Solar Spectrum 2935 Å to 8770 Å, Nat. Bur. Stand. USA, 1966.

УДК 539.21

Ф И З И К А

Член-корреспондент АН СССР Н.С. ЛИДОРЕНКО, С.П. ЧИЖИК,  
Н.Т. ГЛАДКИХ, Л.К. ГРИГОРЬЕВА, Р.Н. КУКЛИН

### К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРИРОДЫ РАЗМЕРНОГО ВАКАНСИОННОГО ЭФФЕКТА

В высокодисперсных системах экспериментальным путем обнаружены размерные эффекты, не получившие до настоящего времени строгого объяснения. Состояние проблемы по этому вопросу и библиографию можно найти в (1). В работе (2) был предложен вакансионный механизм, позволяющий понять ряд наблюдаемых размерных явлений. Цель данной работы состоит в обосновании вакансионного механизма в рамках статистической физики.

Для равновесной двухфазной системы пар — частица конденсированной фазы потенциал Гиббса  $G$  не зависит явно от поверхностных членов (3), поэтому эта термодинамическая функция может быть представлена в виде суммы

$$(1) \quad G = G_1 + G_2,$$

где  $G_1$  и  $G_2$  — потенциалы Гиббса для газовой и конденсированной фаз. Потенциал частицы  $G_2$  может быть описан выражением, применявшимся в работах (4, 5) для моделирования свойств кристаллической решетки с вакансиями

$$(2) \quad G_2 = E_0 + N_v E_v - TS + P_2 V;$$

$E_0$  — энергия совершенной решетки без дефектов,  $N_v$  — число вакансий,  $E_v$  — энергия их образования,  $P_2$  — давление в частице,  $V$  — ее объем,  $T$  — температура системы,  $S$  — энтропия частицы. Энтропия смешения вакансий в решетке определяется как логарифм числа всех возможных распределений  $N_v$  вакансий по  $N$  узлам решетки. Остальные узлы заняты атомами, число которых  $N_a = N - N_v$ . Таким образом, согласно (4)

$$(3) \quad S = k \ln \frac{N!}{N_a! N_v!}.$$

В приближении Стирлинга (3) переходит в выражение

$$(4) \quad S = k (MnN - N_a \ln N_a - N_v \ln N_v).$$

В равновесной системе количество вакансий определяется условием минимума термодинамического потенциала. Для однозначного решения задачи необходимо еще фиксировать один из параметров  $N$  или  $N_a$ . Исследования вакансий в массивном кристалле авторы (4, 5) проводят для  $N_a = \text{const}$ . Такое рассмотрение