

# Ar-D<sub>2</sub>O 复合物在 D<sub>2</sub>O 弯曲振动模附近的新振转子带\*

李响 刘云 朱天鑫 段传喜†

(华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉 430079)

(2022 年 9 月 2 日收到; 2022 年 9 月 22 日收到修改稿)

稀有气体原子和水分子组成的范德瓦耳斯复合物是研究水和其他原子分子之间相互作用的典型模型. 本文利用中红外连续外腔量子级联激光器结合脉冲超声分子束吸收光谱技术, 在 D<sub>2</sub>O 弯曲振动带 ( $\nu_2 = 1 \leftarrow 0$ ) 附近测量了 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物 4 个新的振动转动子带. 基于赝双原子分子有效哈密顿量, 本文对测量到的振动转动谱线和前人报道的下能级所涉及的纯转动谱线进行了最小二乘法全局拟合, 得到了包括振转子能级能量、转动常数和离心畸变常数等在内的精确的基态和激发态分子参数. Ar-D<sub>2</sub>O 的 D<sub>2</sub>O 弯曲振动激发的振动带头被精确确定为 1177.92144 (32) cm<sup>-1</sup>, 该值比 D<sub>2</sub>O 单体的带头红移了约 0.458 cm<sup>-1</sup>. 将从实验得到的振转子能级能量与基于四维势能面的理论计算结果进行了比较, 检验了理论计算方法的精度.

**关键词:** 分子间相互作用, 水复合物, 振动转动光谱

**PACS:** 34.20.Gj, 36.40.Mr, 33.20.Vq, 33.15.Mt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221728

## 1 引言

深入了解水分子参与的分子间相互作用在物理、化学和生命科学等诸多领域都有重要意义. 惰性气体原子 Rg (Rg = He, Ne, Ar, Kr 或 Xe) 和水分子形成的范德瓦耳斯复合物 (Rg-H<sub>2</sub>O) 是研究水和其他原子分子之间相互作用的典型模型. 关于 Rg-H<sub>2</sub>O 复合物的光谱实验和理论计算研究已有很长的历史, 也取得了丰硕的成果. 因为在实验上比较容易获得 Ar 与水分子之间形成的复合物, 所以其在各个波段的高分辨光谱已经得到了大量的研究, 这其中包括微波<sup>[1-3]</sup>、远红外<sup>[4-8]</sup>、中红外<sup>[9-13]</sup>和近红外<sup>[14-18]</sup>波段. 最早 Cohen 等<sup>[4-6]</sup>使用远红外可调谐激光光源结合超声喷射技术先后观测到 Ar-H<sub>2</sub>O 的多个远红外跃迁谱带, 利用受限刚性转子模型对实验谱线进行分析, 发现 Ar-H<sub>2</sub>O 分子间

势能中存在较强的径向-角向耦合相互作用, 并且给出了在振动-转动-隧穿态之间存在科里奥利相互作用的光谱分析方法. 随后 Fraser 等<sup>[1]</sup>利用傅里叶变换微波光谱技术测量了 Ar-H<sub>2</sub>O 以及 Ar-D<sub>2</sub>O, Ar-HDO, Ar-H<sub>2</sub><sup>17</sup>O, Ar-H<sub>2</sub><sup>18</sup>O 四种同位素分子复合物的纯转动光谱, 使用赝双原子分子模型拟合了转动跃迁谱线. Zwart 等<sup>[2]</sup>同样在微波区域观测到 Ar-D<sub>2</sub>O 的两个跃迁谱带, 同时确定了两个振转子能级之间的科里奥利相互作用参数. Germann 等<sup>[3]</sup>利用傅里叶变换微波光谱仪测量了 Ar-H<sub>2</sub>O, Ar-D<sub>2</sub>O, Ar-HDO 的微波谱并且分辨出复合物的超精细结构. 在中红外区域, 多个团队分别在 H<sub>2</sub>O 和 D<sub>2</sub>O 的  $\nu_2$  弯曲振动模附近<sup>[9-13]</sup>观测到 Ar-H<sub>2</sub>O 和 Ar-D<sub>2</sub>O 的振动转动光谱, 同样使用赝双原子分子模型对谱线进行分析, 拟合得到了相应的激发态分子参数. 在近红外区域, 多个研究组测量了 H<sub>2</sub>O 的  $\nu_3$  反对称伸缩振动带 Ar-H<sub>2</sub>O 的振转光谱<sup>[14-16]</sup>,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11574107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duanchx@mail.ccnu.edu.cn

同时理论上通过构建二维势能面, 计算得到 Ar-D<sub>2</sub>O 和 Ar-HDO 各振转子能级能量. 最近, Didriche<sup>[17]</sup> 以及 Vanfleteren 等<sup>[18]</sup> 先后在 D<sub>2</sub>O  $v_1+v_2+v_3$  和 H<sub>2</sub>O  $v_1+v_3$  组合频带附近观测到 Ar-D<sub>2</sub>O 和 Ar-H<sub>2</sub>O 的振转谱带, 确定了相应的分子参数.

除实验研究之外, 理论方面同样有大量关于 Ar-H<sub>2</sub>O 的范德瓦耳斯复合物的研究. Cohen 等<sup>[6,19]</sup> 以及 Hutson<sup>[20]</sup> 首先通过拟合实验数据构造了 Ar-H<sub>2</sub>O 的三维势能面 AW2. 随后, 多个研究小组使用从头算方法构造了 Ar-H<sub>2</sub>O 的三维分子间势能面<sup>[21–25]</sup>. 在构造 Ar-H<sub>2</sub>O 的三维分子间势能面的过程中, 通常将 H<sub>2</sub>O 分子固定在平衡结构或振动平均结构, 因此一般只能计算和预测复合物的纯转动光谱. Wang 等<sup>[26,27]</sup> 利用 CCSD(T) 方法构建了 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物包含 D<sub>2</sub>O 弯曲振动简正坐标  $Q_2$  的四维势能面, 计算了基态和振动激发态的转动能级, 预测了 Ar-D<sub>2</sub>O 在 D<sub>2</sub>O 弯曲振动带附近的部分振动转动跃迁, 与实验数据符合得较好. 从实验上精确确定更多 Ar-D<sub>2</sub>O 振动转动能级, 可以更好地检验其势能面构建方法的有效性和计算精度.

本文报道了最新测量的 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物在 D<sub>2</sub>O 弯曲振动带 ( $v_2 = 1 \leftarrow 0$ ) 附近的 4 个振动转动子带. 基于赝双原子分子哈密顿量, 对测量到的振动

转动谱线和前人报道的下能级所涉及的纯转动谱线进行最小二乘法全局拟合, 得到了包括振转子能级能量、转动常数和离心畸变常数等在内的精确的基态和激发态分子参数, 与已有实验和理论计算结果进行了比较, 丰富了 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物的能级结构和动力学信息.

## 2 实验装置

图 1 所示为测量 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物振动转动光谱的脉冲超声分子束中红外激光吸收光谱装置的示意图<sup>[28–31]</sup>. 可调谐中红外光源为一台连续外腔量子级联激光器 (external cavity-quantum cascade laser, EC-QCL), 通过激光控制器 (laser controller) 和 PC 端软件联合控制, 在 PC 端直接可视化调节激光器的输出中心波长. 使用一台函数信号发生器和压电陶瓷控制器 (PZT) 对激光器的谐振腔长进行正弦调制 ( $f = 100$  Hz). 激光器出射光通过两面分束镜 (CaF<sub>2</sub>) 后分成 3 路光路. 第 1 路光进入真空腔内, 在一个自制的像散型多程吸收池之间来回反射 90 次, 并与脉冲喷嘴喷出的气体分子相互作用, 接着从真空腔射出; 第 2 路光经

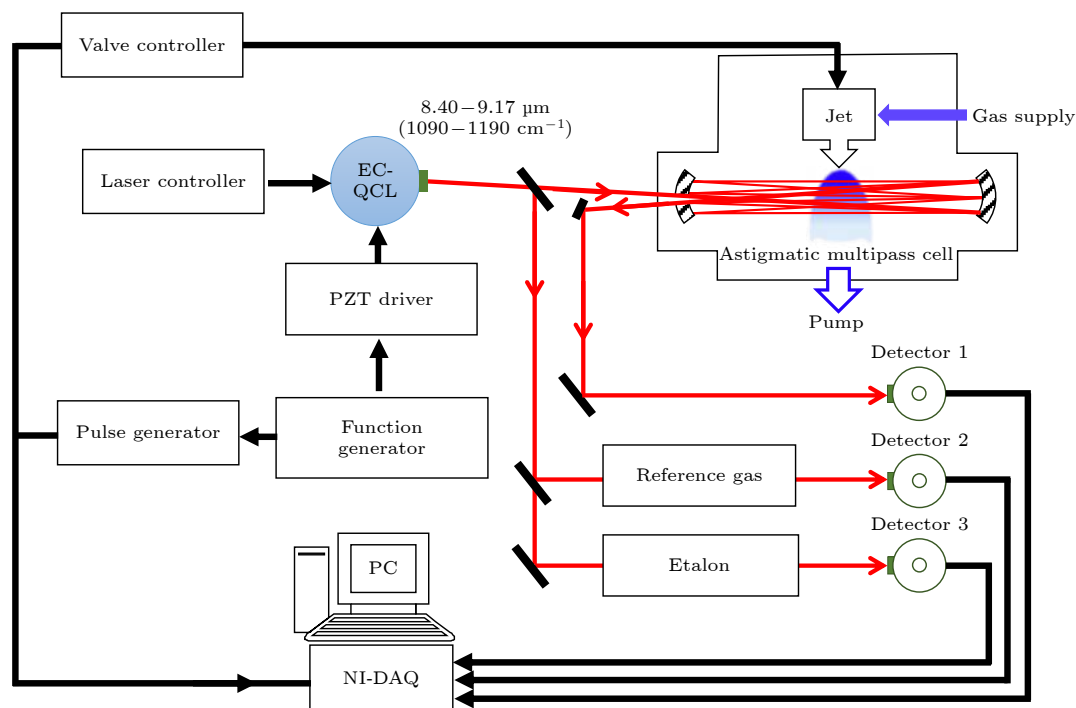


图 1 高分辨超声射流红外吸收光谱仪实验装置示意图.

Fig. 1. The diagram of high-resolution supersonic jet infrared absorption spectrometer.

SO<sub>2</sub> 气体的吸收谱线主要用来对吸收谱线频率进行绝对定标, 同时也在数据采集过程中作为激光频率漂移的鉴别信号. 第 3 路光经过一个自制的内腔耦合 Fabry-Perot 干涉仪 (自由光谱范围  $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ), 用于吸收谱线频率的相对定标. 3 路光信号分别被 3 个液氮冷却的碲镉汞红外探头接收. 探头输出的光强信号经由一块四通道数据采集卡 (NI PXIe-6124) 采集. 实验中采用冒泡法来获得 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物: 向装有高纯度 D<sub>2</sub>O (99.99%) 的不锈钢样品池中通入 Ar 气, Ar 气携带 D<sub>2</sub>O 蒸汽经脉冲喷嘴喷射进入真空腔中. 脉冲喷嘴喷气脉宽约为 1.2 ms, 重复频率为 5 Hz, 喷气前级气压为 10 bar (1 bar = 100 kPa). 在一台抽速为 15 L/s 的机械泵和抽速为 1500 L/s 的涡轮分子泵联合工作下, 真空腔最低气压可达到  $10^{-5} \text{ Pa}$ . 当喷嘴脉冲喷射时, 腔内气压保持在  $10^{-2} \text{ Pa}$ .

### 3 实验结果

#### 3.1 有效哈密顿模型

对惰性气体原子与水分子形成的范德瓦耳斯复合物的微波或红外光谱, 一般利用赝双原子分子模型进行分析. 因为 D<sub>2</sub>O 在 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物内部的转动势垒高度和其转动常数大致相当, 所以在复合物中 D<sub>2</sub>O 可以看作一个近自由转子, Ar 原子只对 D<sub>2</sub>O 的转动能级有微扰作用. Ar-D<sub>2</sub>O 的能级可由以下量子数描述:

- 1)  $J$ , 复合物总角动量;
- 2)  $j k_a k_c$ , D<sub>2</sub>O 单体的非对称陀螺转动能级;
- 3)  $K$ ,  $j$  在分子间轴上的投影;
- 4)  $n$ , Ar 和 D<sub>2</sub>O 分子间伸缩振动量子数;
- 5)  $p$ , 能级宇称.

复合物中 D<sub>2</sub>O 单体的近自由内转动或隧穿运动都与 D<sub>2</sub>O 分子的非对称陀螺转动能级量子数  $j k_a k_c$  有关, 此时 D<sub>2</sub>O 分子的内转动产生一个有效转动角动量  $j$  和其沿着复合物分子间轴的角动量分量  $K$ . 因此, 复合物的内转动能级可以通过  $K$  的数值来表示,  $|K| = 0, 1, 2, \dots$  分别用大写希腊字母  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  表示. 最后,  $p$  为能级宇称,  $p = (-1)^J$  和  $p = (-1)^{J+1}$  分别用 e 和 f 表示其对称性. 例如, 在  $j = 1$  中, D<sub>2</sub>O 单体的能级被分为两个子能级, 对应于  $K = 0$  或  $|K| = 1$ , 表示为  $\Sigma$  或  $\Pi$  能级, 其中  $\Pi$  能级为双重简并, 分别用  $\Pi^e$  和  $\Pi^f$  表示. 对于每

个内转动子能级, Ar-D<sub>2</sub>O 的振转能级可用赝双原子分子有效哈密顿量来描述 [5,7,9,13,14]:

$$E(J, K) = v + B [J(J+1) - K^2] - D [J(J+1) - K^2]^2 + H [J(J+1) - K^2]^3 - L [J(J+1) - K^2]^4 + \dots, \quad (1)$$

式中  $v$  为带头位置,  $B$  为有效转动常数,  $D, H, L$  分别为四阶、六阶和八阶离心畸变常数. 当两能级具有相同对称性 (e 或 f) 和  $j k_a k_c$  时, 能级之间将会存在科里奥利耦合, 耦合强度大小为  $\beta \sqrt{J(J+1)}$ ,  $\beta$  为耦合常数, 科里奥利耦合会改变谱带的形状和强度分布.

在文献 [2, 11, 12, 17] 中, Ar-D<sub>2</sub>O 的振转能级有时也采用另外一种表达式:

$$E(J) = v + \bar{B} J(J+1) - \bar{D} [J(J+1)]^2 + \bar{H} [J(J+1)]^3 - \bar{L} [J(J+1)]^4 + \dots \quad (2)$$

与 (1) 式相比, (2) 式不含有量子数  $K$ . 当两个能级之间存在科里奥利相互作用, 但其中一个能级的参数无法确定时, 单独拟合另一个能级时可以使用第 2 种能级表达式. 此时科里奥利耦合参数无法单独确定, 将包含进分子参数内, 使用两种表达式拟合相同能级时参数将会有微小差异.

根据能级对称性之间的选择定则, Q 支跃迁只能在具有不同对称性的转动能级之间发生 ( $e \leftarrow f$  或  $f \leftarrow e$ ), 而 P 和 R 支跃迁发生在相同对称性的转动能级之间 ( $e \leftarrow e$  或  $f \leftarrow f$ ). 此外, 根据氖核的总核自旋取值的不同, 将 Ar-D<sub>2</sub>O 的转动能级分为 ortho 和 para 两种情形, 分别对应  $I_D=0, 2$  和  $I_D=1$ . 因为跃迁只能在 ortho 能级或者 para 能级之间发生, 所以在分析时将两种情形分开讨论. Ar-D<sub>2</sub>O 的能量最低的 ortho 和 para 能级分别为  $\Sigma(0_{00})$  和  $\Sigma(1_{01})$ .

到目前为止, 实验观测到的 Ar-D<sub>2</sub>O 在 D<sub>2</sub>O  $v_2$  弯曲振动带附近的振转谱带示意图如图 2 所示. Li 等 [11] 以及 Stewart 等 [12] 在 1190—1210  $\text{cm}^{-1}$  范围内共计测量和标识了  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(0_{00})$ ,  $\Pi(1_{11}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(0_{00})$ ,  $\Pi(1_{10}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{01})$ ,  $\Pi(1_{01}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{01})$ ,  $\Pi(2_{02}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  和  $\Pi(2_{11}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(2_{02})$  等 6 个振转子带. 本工作在 1150—1190  $\text{cm}^{-1}$  范围内新观测到了 4 个振转子带, 下文将进行详细分析.

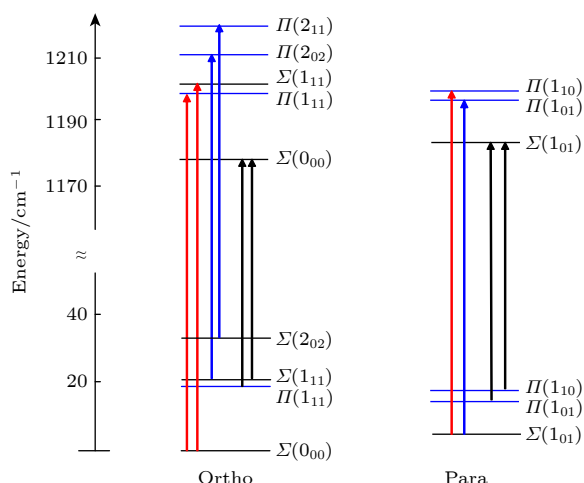


图2 Ar-D<sub>2</sub>O 在 D<sub>2</sub>O  $v_2$  弯曲振动带的能级示意图. 黑色箭头为本文观测跃迁谱带, 红色箭头为 Li song 等观测跃迁谱带<sup>[11]</sup>, 蓝色箭头为 Stewart 等观测跃迁谱带<sup>[12]</sup>

Fig. 2. Energy levels of Ar-D<sub>2</sub>O in the  $v_2$  bending region of D<sub>2</sub>O. Black arrows represent the bands detected in the present work, red arrows represent the bands<sup>[11]</sup>, blue arrows represent the bands<sup>[12]</sup>.

### 3.2 para $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{01})$ 和 $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{10})$

根据已有的实验和理论研究结果, 可对 Ar-D<sub>2</sub>O 复合物在 1150—1190 cm<sup>-1</sup> 范围内可能观测到的振转子带位置进行预测. 根据 Zwart 等<sup>[2]</sup> 在远红外区域观测到 Ar-D<sub>2</sub>O 的  $\Pi(1_{01}, v_2=0) \leftarrow \Sigma(1_{01})$  和  $\Pi(1_{10}, v_2=0) \leftarrow \Sigma(1_{01})$  跃迁谱带, 并假设 Ar 原子对 D<sub>2</sub>O 的弯曲振动几乎没有影响<sup>[9,13]</sup>, 通过 D<sub>2</sub>O 单体弯曲振动激发态  $0_{00}$  能量减去上述远红外两个谱带的带头频率, 可以预测  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{01})$  和  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{10})$  的带头位置大约在 1167.40 cm<sup>-1</sup> 和 1164.38 cm<sup>-1</sup> 附近. 在上述预测值附近测量到了这两个谱带, 如图3和图4所示.

使用 (1) 式的赝双原子分子有效哈密顿量和 SPFIT 程序<sup>[32]</sup>, 对 Zwart 等<sup>[2]</sup> 观测的 Ar-D<sub>2</sub>O 远红外区域的  $\Pi(1_{01}, v_2=0) \leftarrow \Sigma(1_{01})$  和  $\Pi(1_{10}, v_2=0) \leftarrow \Sigma(1_{01})$  谱带以及本文观测的中红外区域  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{01})$  和  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{10})$  谱带, 共计 4 个振转子带 100 条谱线进行了全局拟合. 拟合过程中将所有振转子能级的分子参数都设为浮动, 远红外和中红外区域跃迁谱线拟合精度分别设置为 10 kHz 和 0.001 cm<sup>-1</sup>. 拟合结果如表1和表2所示. 表中括号内的数字为实验值和拟合值

的偏差. 全局拟合所得远红外和中红外区域跃迁的标准偏差分别为 0.02 MHz 和 0.0003 cm<sup>-1</sup>. 可以看出拟合值和观测值误差很小, 拟合效果非常好. 拟合得到的各能级分子参数列于表3. 图3和图4展示了利用这些分子参数得到转动温度为 8 K, 高斯线宽为 0.001 cm<sup>-1</sup> 的模拟光谱.

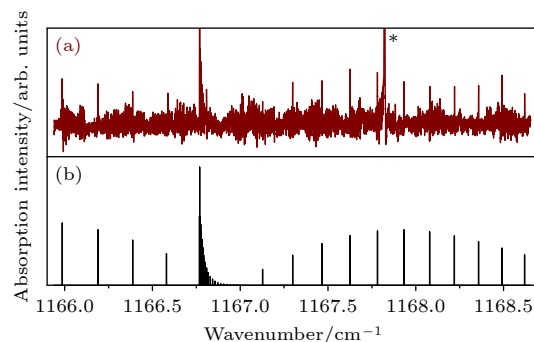


图3 Ar-D<sub>2</sub>O 的  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{01})$  谱带 (a) 实验光谱; (b) 模拟光谱. 星号所示为 D<sub>2</sub>O 单体线

Fig. 3. The spectrum for  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{01})$  band of Ar-D<sub>2</sub>O: (a) Observed spectrum; (b) Simulated spectrum. Line marked with an asterisk is from the D<sub>2</sub>O monomer.

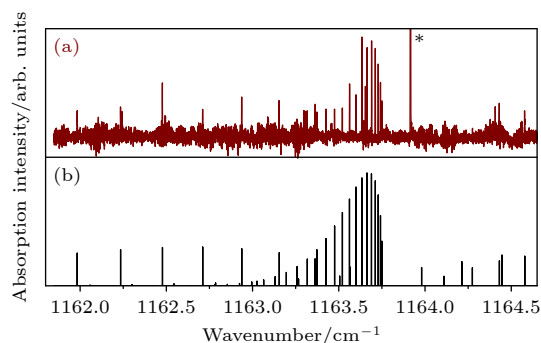


图4 Ar-D<sub>2</sub>O 的  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{10})$  谱带 (a) 实验光谱; (b) 模拟光谱. 星号所示为 D<sub>2</sub>O 单体线

Fig. 4. The spectrum for  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{10})$  band of Ar-D<sub>2</sub>O: (a) Observed spectrum; (b) Simulated spectrum. Line marked with an asterisk is from the D<sub>2</sub>O monomer.

### 3.3 ortho $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$ 和 $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{11})$

在标识完上述两个跃迁谱带之后, 在 1158.6 cm<sup>-1</sup> 附近发现一个强 Q 支, 如图5所示. 根据 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 在远红外区域观测到 Ar-D<sub>2</sub>O 的  $\Pi(1_{11}, v_2=0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2=0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  跃迁谱带, 通过 D<sub>2</sub>O 单体  $v_2$  振动激发态中  $0_{00}$  能级的频率减去上述两个谱带的带头频率, 可预测  $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  和  $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  的带头位置分别在 1159.04 cm<sup>-1</sup> 和 1157.71 cm<sup>-1</sup> 附近. 实验观测



表 1 Ar-D<sub>2</sub>O 在远红外区域的跃迁谱线的重新拟合 (单位: MHz)<sup>a</sup>  
 Table 1. Refitting of transition frequencies of Ar-D<sub>2</sub>O in the far-infrared region (in MHz)<sup>a</sup>.

Assignment	$\Pi(1_{01}) \leftarrow \Sigma(1_{01})^b$	$\Pi(1_{10}) \leftarrow \Sigma(1_{01})^b$	$\Sigma(1_{11}) \leftarrow \Sigma(0_{00})^c$	$\Pi(1_{11}) \leftarrow \Sigma(0_{00})^c$
P(15)			593671.56(−85)	
P(14)			594125.10(89)	
P(13)			594617.34(63)	
P(12)			595159.22(−50)	
P(11)			595761.68(−81)	
P(10)			596438.86(−22)	
P(9)	286151.60(1)	380426.47(0)	597208.18(5)	
P(8)	290294.16(−2)	383658.52(1)	598095.30(−5)	
P(7)	294584.78(0)	387168.84(0)	599137.41(19)	
P(6)	299029.93(−1)	390958.16(1)	600387.39(59)	529456.94(−55)
P(5)	303635.47(1)	395026.72(2)	601924.22(95)	538944.20(−44)
P(4)	308406.24(0)	399374.40(0)	603862.02(−15)	548068.80(41)
P(3)	313346.09(−1)	404000.86(0)	606374.16(−75)	
P(2)	318457.69(−2)	408905.45(1)	609688.76(68)	564472.24(−33)
P(1)			614050.94(−94)	
Q(1)	329209.16(0)	419686.25(0)		576854.64(14)
Q(2)	329225.88(0)	419967.95(2)		576845.60(10)
Q(3)	329249.43(0)	420389.80(−2)		576832.02(8)
Q(4)	329278.03(0)	420951.17(1)		576813.78(2)
Q(5)	329309.36(0)	421650.90(0)		576790.88(1)
Q(6)	329340.61(−1)	422487.66(1)		576763.12(−4)
Q(7)	329368.59(0)	423459.73(0)		576730.48(−3)
Q(8)	329389.75(1)	424565.04(0)		576692.81(1)
Q(9)	329400.26(0)	425801.07(0)		586649.90(−1)
Q(10)				576601.72(3)
Q(11)				576548.01(−4)
Q(12)				576488.93(5)
Q(13)				576424.08(−2)
Q(14)				
R(0)	334830.48(0)	425278.22(1)	626461.13((64)	581244.48(−50)
R(1)	340629.81(2)	431284.54(−2)	634322.63(−7)	
R(2)	346594.45(1)	437562.59(−1)	642975.68(−31)	587181.98(−24)
R(3)	352719.13(1)	444110.37(1)	652188.92(−61)	589211.88(44)
R(4)	358997.30(0)	450925.49(−2)	661789.14(−50)	590861.04(70)
R(5)	365421.36(5)	458005.35(−1)	671655.74(25)	592246.68(33)
R(6)	371982.39(−4)		681704.80(21)	593449.38(99)
R(7)	378671.09(−2)		691879.92(−12)	594518.75(−43)
R(8)	385477.11(4)		702141.48(−1)	595494.34(−90)
R(9)	392389.53(−2)		712459.36(2)	596401.33(−39)
R(10)			722811.14(14)	597256.58(−2)
R(11)			733178.48(−15)	598073.14(10)
R(12)				598861.05(8)
R(13)				599628.49(43)
R(14)				600380.64(31)
R(15)				601122.42(7)
R(16)				601856.02(−96)
R(17)				602584.84(46)

<sup>a</sup>括号中的数字为 (实验值-计算值)×10<sup>2</sup>;<sup>b</sup> 实验观测谱线来自于文献[2];<sup>c</sup> 实验观测谱线来自于文献[7].

表 2 Ar-D<sub>2</sub>O 在 D<sub>2</sub>O 单体  $\nu_2$  弯曲振动模附近的新观测谱线及拟合偏差 (单位: cm<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>  
 Table 2. Newly observed transition frequencies and fitting residuals of Ar-D<sub>2</sub>O in  $\nu_2$  bending region of D<sub>2</sub>O (in cm<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>.

Assignment	$\Sigma(0_{00}) \leftarrow \Sigma(1_{11})$	$\Sigma(0_{00}) \leftarrow \Pi(1_{11})$	$\Sigma(1_{01}) \leftarrow \Pi(1_{10})$	$\Sigma(1_{01}) \leftarrow \Pi(1_{01})$
P(13)		1157.9570(5)		
P(12)		1157.9810(0)		
P(11)		1158.0070(4)		
P(10)		1158.0340(3)		1164.6769(-2)
P(9)		1158.0627(0)	1161.7230(-17)	1164.9049(6)
P(8)		1158.0939(-3)	1161.9839(2)	1165.1281(-3)
P(7)		1158.1287(-2)	1162.2345(-1)	1165.3492(3)
P(6)		1158.1681(-1)	1162.4770(-2)	1165.5657(2)
P(5)		1158.2135(-3)	1162.7108(-7)	1165.7774(-5)
P(4)		1158.2685(2)	1162.9371(-2)	1165.9857(-1)
P(3)		1158.3354(-2)	1163.1541(-5)	1166.1901(11)
P(2)		1158.4209(-4)	1163.3632(-1)	1166.3873(1)
P(1)		1158.5331(-1)		1166.5815(10)
Q(1)			1163.7504(2)	
Q(2)			1163.7416(1)	
Q(3)			1163.7289(3)	
Q(4)		1158.6820(-3)	1163.7117(4)	
Q(5)		1158.6835(-3)	1163.6902(3)	
Q(6)		1158.6853(-2)	1163.6645(3)	1166.7712(0)
Q(7)		1158.6874(-1)	1163.6348(4)	1166.7728(-1)
Q(8)		1158.6899(0)	1163.6005(0)	1166.7752(0)
Q(9)		1158.6927(1)	1163.5627(1)	1166.7782(0)
Q(10)		1158.6957(1)	1163.5207(-1)	1166.7821(1)
Q(11)		1158.6991(1)	1163.4753(1)	1166.7868(0)
Q(12)		1158.7028(0)	1163.4260(0)	1166.7927(0)
Q(13)		1158.7070(1)	1163.3730(-3)	
Q(14)			1163.3171(-1)	
R(1)	1157.5857(8)			1167.1275(0)
R(2)	1157.6960(2)	1159.3539(-3)	1164.2752(0)	1167.2987(-4)
R(3)	1157.7804(3)	1159.6412(0)	1164.4305(-5)	1167.4657(2)
R(4)	1157.8455(0)	1159.9463(1)	1164.5782(2)	1167.6264(0)
R(5)	1157.8977(2)		1164.7160(0)	1167.7819(-4)
R(6)	1157.9401(0)		1164.8454(5)	1167.9332(0)
R(7)	1157.9762(2)		1164.9655(5)	1168.0803(10)
R(8)			1165.0767(6)	1168.2210(2)
R(9)			1165.1766(-17)	1168.3581(1)
R(10)	1158.0580(0)		1163.2720(2)	1168.4914(3)
R(11)	1158.0795(-5)			1168.6204(1)
R(12)	1158.0994(-6)			1168.7455(-4)
R(13)				1168.8687(5)
R(14)	1158.1360(-1)			
R(15)	1158.1528(2)			

<sup>a</sup>括号中的数字为 (实验值-计算值)  $\times 10^4$ .

表 3 Ar-D<sub>2</sub>O 各振动子能级的分子参数<sup>a</sup>  
Table 3. Molecular constants of vibrational sub-states of Ar-D<sub>2</sub>O<sup>a</sup>.

Parameter	Ground state		D <sub>2</sub> O ( $v_2 = 1$ ) excited
$\Sigma(0_{00})$	Ref. [7]	This work	This work
$v/\text{cm}^{-1}$			1177.92144 (32)
$B/\text{MHz}$	2795.93	2795.86781(44)	2797.88(11)
$D/\text{kHz}$	78.137	77.7551(54)	77.16(46)
$H/\text{Hz}$	-2.406	-2.930 (19)	-2.930(19) <sup>b</sup>
$\Sigma(1_{11})$	Ref. [7]	This work	Ref. [11]
$v/\text{cm}^{-1}$	20.669081(11)	20.6690759(17)	1199.84075(22)
$B/\text{MHz}$	2808.409(30)	2808.36099(61)	2835.137(51)
$D/\text{kHz}$	136.24(89)	136.328(14)	137.005(33)
$H/\text{Hz}$	-23.3(69)	-20.27(10)	—
$L/\text{Hz}$	-0.084(18)	-0.09110(29)	—
$\Pi(1_{11})$	Ref. [7]	This work	Ref. [11]
$v/\text{cm}^{-1}$	19.335135(11)	19.2419471 (16)	1198.12738(22)
$B/\text{MHz}$	2793.526(22)	2793.46903(54)	2767.084(51)
$D^e/\text{kHz}$	13.84(74)	13.308(12)	20.806(33)
$D^f/\text{kHz}$	79.06(33)	78.7624(73)	—
$H^e/\text{Hz}$	-1.49(58)	-17.565(94)	—
$H^f/\text{Hz}$	-1.7(13)	-1.902(27)	—
$L^e/\text{Hz}$	0.140(14)	0.14473(24)	—
$\beta/\text{MHz}$	5141.09(12)	3635.3021(12)	3509.22(19)
$\Sigma(1_{01})$	Ref. [2]	This work	This work
$v/\text{cm}^{-1}$			1177.74889(26)
$B/\text{MHz}$	2729.114(10)	2729.11326(75)	2734.85(98)
$D/\text{kHz}$	52.96(24)	52.965(19)	53.90(42)
$H/\text{Hz}$	-13.5(17)	-13.40(13)	-13.40(13)
$\Pi(1_{01})$	Ref. [2]	This work	Ref. [12]
$v/\text{cm}^{-1}$	10.9809467(18)	10.9809468(17)	1189.41215(11)
$B^e/\text{MHz}$	2815.2130(92)	2815.21185(76)	—
$B^f/\text{MHz}$	2733.497(12)	2742.423 (66)	—
$D^e/\text{kHz}$	110.24(18)	110.229(16)	—
$D^f/\text{kHz}$	78.66(31)	78.665(28)	75.65(25)
$H^e/\text{Hz}$	23.2(11)	23.228(96)	—
$H^f/\text{Hz}$	5.0(23)	5.07(21)	—
$\Pi(1_{10})$	Ref. [2]	This work	Ref. [11]
$v/\text{cm}^{-1}$	13.9945245(20)	13.9945245(19)	1192.86911(21)
$B^e/\text{MHz}$	2866.584(19)	2866.5846(12)	2855.13(60)
$B^f/\text{MHz}$	2799.615(18)	2799.6154(11)	2793.37(19)
$D^e/\text{kHz}$	61.65(90)	61.646(40)	47.97(79)
$D^f/\text{kHz}$	63.21(68)	63.211(30)	35.08(20)
$H^e/\text{Hz}$	-32(13)	-31.95(37)	—
$H^f/\text{Hz}$	-22.2(74)	-22.22(22)	—

<sup>a</sup> 括号中的数字为拟合标准偏差;<sup>b</sup> 固定在基态值上.

到的 Q 支位置与  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  的预测值仅相差  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ , 并且 Q 支和 P(1) 支谱线的出现也可以证明这是一个  $\Sigma \leftarrow \Pi$  跃迁谱带.

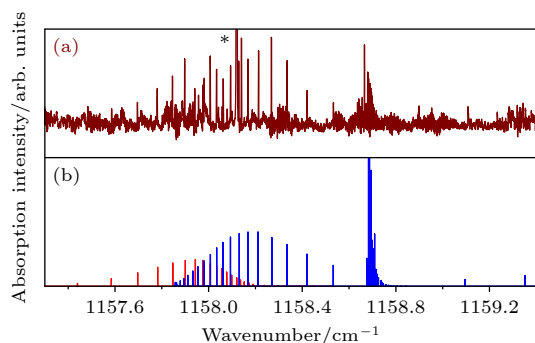


图 5 Ar-D<sub>2</sub>O 的  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  和  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  谱带 (a) 实验光谱; (b) 模拟光谱; 图中红色为  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  跃迁谱带, 蓝色为  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  跃迁谱带. 星号所示为 D<sub>2</sub>O 单体线

Fig. 5. The spectra for  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  and  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  bands of Ar-D<sub>2</sub>O: (a) Observed spectrum; (b) Simulated spectrum. The red is  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  band and the blue is  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  band. Line marked with an asterisk is from the D<sub>2</sub>O monomer.

使用 (1) 式的赝双原子分子有效哈密顿量和 SPFIT 程序<sup>[32]</sup>, 对 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 观测的  $\Pi(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  以及本文测量的  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  和  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$ , 共计 4 个跃迁谱带 99 条谱线进行了全局拟合. 拟合过程中必须考虑  $\Pi^e(1_{11}, v_2 = 0)$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0)$  能级之间的科里奥利耦合, 同时将所有转动能级的分子参数都设为浮动, 远红外和中红外区域跃迁拟合精度分别设置为  $10 \text{ kHz}$  和  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ . 拟合结果如表 1 和表 2 所示, 拟合所得远红外和中红外区域跃迁的标准偏差分别为  $0.50 \text{ MHz}$  和  $0.0003 \text{ cm}^{-1}$ . 拟合得到的各能级分子参数列于表 3 中.

在图 5 所示的模拟光谱中, 红色为  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  谱带, 蓝色为  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  谱带, 可以发现模拟谱线和实验谱线一一对应. 同时由于科里奥利相互作用,  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  R 支谱线和  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  P 支谱线相互重叠, 谱线强度明显变大. 而  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  P 支和  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  R 支谱线分布却变得分散且强度变小, 这是实验上只观测到两个谱

带部分谱线的主要原因.

## 4 分析与讨论

从表 1 可以发现, 本文对 ortho 谱带  $\Pi(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  的拟合偏差 ( $0.50 \text{ MHz}$ ) 远大于 para 谱带  $\Pi(1_{01}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(1_{01})$  和  $\Pi(1_{10}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(1_{01})$  的拟合偏差 ( $0.02 \text{ MHz}$ ). 其可能原因为  $\Pi^e(1_{11}, v_2 = 0)$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0)$  能级之间存在科里奥利相互作用, 致使能级之间相互微扰, 从而导致拟合偏差变大. 同时, 从表 3 中可看出, 本文对  $\Pi(1_{11}, v_2 = 0)$  能级拟合的参数值与 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 得到的值存在一些差异. Suzuki 等<sup>[7]</sup> 拟合的转动能级能量为  $19.335135(11) \text{ cm}^{-1}$ , 而本文拟合能量为  $19.2419471(16) \text{ cm}^{-1}$ , 二者相差接近  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . 更为严重的是, Suzuki 等<sup>[7]</sup> 拟合的  $\Pi^e(1_{11}, v_2 = 0)$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0)$  之间的科里奥利耦合常数  $\beta$  为  $5141.09 \text{ MHz}$ , 而本文拟合  $\beta$  为  $3635.3173 \text{ MHz}$ , 二者有着大约  $1500 \text{ MHz}$  的差值. 相差如此之大的耦合常数势必会导致谱线拟合的巨大差异. 然而从表 1 中可以看出, 本文通过全局拟合得到的  $\Pi(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  跃迁谱线频率的计算值却和 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 的实验测量值符合得很好. 为了判断参数拟合的准确性, 首先尝试在全局拟合中将  $\Pi(1_{11}, v_2 = 0)$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0)$  能级分子常数固定于 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 的拟合值, 只将  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1)$  能级参数设为浮动, 结果显示拟合的谱线频率误差大于  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 由此说明 Suzuki 拟合的参数并非准确值. 进一步, 我们只对  $\Pi(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 0) \leftarrow \Sigma(0_{00})$  两个远红外跃迁谱带的谱线进行拟合, 对 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 的工作进行重复验证, 结果显示拟合参数与本文全局拟合结果高度一致. 另一方面, 从表 3 可知 Li 等<sup>[11]</sup> 拟合得到的振动激发态中  $\Pi^e(1_{11}, v_2 = 1)$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2 = 1)$  能级之间的科里奥利耦合常数  $\beta$  为  $3509.2206 \text{ MHz}$ , 这与本文拟合的振动基态  $\beta$  值非常接近. 综上所述, 可以推断 Suzuki 等<sup>[7]</sup> 给出的分子参数可能有错误.

如图 2 所示, 本文拟合得到的  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1)$  和  $\Sigma(1_{01}, v_2 = 1)$  能级能量可以分别看作振动激发态中 ortho 和 para 能级的相对零点. 拟合得到 Ar-D<sub>2</sub>O  $\Sigma(0_{00}, v_2 = 1)$  能量为  $1177.92144(32) \text{ cm}^{-1}$ , 与 D<sub>2</sub>O 单体的带头 ( $1178.3790 \text{ cm}^{-1}$ ) 相比低了



表 4 Ar-D<sub>2</sub>O 实验与理论计算的振动子能级间隔比较  
Table 4. Comparison between observed and calculated vibrational sub-state energies of Ar-D<sub>2</sub>O.

	$v_2=0$			D <sub>2</sub> O $v_2=1$ excited		
	Exp.	Theo. <sup>c</sup>	Exp.-Theo.	Exp.	Theo. <sup>c</sup>	Exp.-Theo.
$\Pi(1_{11})^a$	19.2419	19.4189	-0.177	20.2996	20.4349	-0.1353
$\Sigma(1_{11})^a$	20.6691	20.9706	-0.3015	21.3633	22.0928	-0.6647
$\Pi(1_{01})^b$	10.9809	10.9785	0.0024	11.6633	11.6329	0.0304
$\Pi(1_{10})^b$	13.9945	14.4571	-0.4624	15.1202	15.4173	-0.2971

<sup>a</sup>  $\Pi(1_{11})$  和  $\Sigma(1_{11})$  相对于  $\Sigma(0_{00})$  的能级间隔;

<sup>b</sup>  $\Pi(1_{01})$  和  $\Pi(1_{10})$  相对于  $\Sigma(1_{01})$  的能级间隔;

<sup>c</sup> 理论计算值来自于文献[33] .

0.4576 cm<sup>-1</sup>. 根据实验获得的 Ar-D<sub>2</sub>O 各振动子能级能量, 可以分别得到振动基态和激发态中 ortho 能级  $\Pi(1_{11})$  和  $\Sigma(1_{11})$  相对于  $\Sigma(0_{00})$  以及 para 能级  $\Pi(1_{01})$  和  $\Pi(1_{10})$  相对于  $\Sigma(1_{01})$  之间的能级间隔. Wang 等<sup>[33]</sup> 基于 Ar-D<sub>2</sub>O 的包含 D<sub>2</sub>O 弯曲振动简正坐标的四维势能面, 计算了 Ar-D<sub>2</sub>O 基态和激发态的振动转动能级. 表 4 比较了实验和理论计算结果. 从表中可以看出实验结果和计算值之间符合的很好, 平均误差约为 0.267 cm<sup>-1</sup>, 说明 Wang 等<sup>[33]</sup> 的理论计算结果具有较高的准确性, 但计算值总体偏大.

## 5 总 结

本文使用外腔量子级联激光器结合脉冲超声分子束吸收光谱技术在 D<sub>2</sub>O  $v_2$  弯曲振动模附近测量和标识了 Ar-D<sub>2</sub>O 的 4 个新的振动转动子带:  $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$ ,  $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{11})$ ,  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{10})$  和  $\Sigma(1_{01}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{01})$ . 使用膺双原子分子有效哈密顿量对有关的中红外和远红外谱线进行最小二乘法全局拟合, 得到了精确的基态和激发态分子参数. 由于  $\Pi^e(1_{11}, v_2=0)$  和  $\Sigma(1_{11}, v_2=0)$  之间的科里奥利相互作用改变了谱线的强度分布, 因此实验上只观测到  $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$  和  $\Sigma(0_{00}, v_2=1) \leftarrow \Pi(1_{11})$  谱带的部分谱线. 本文得到的 Ar-D<sub>2</sub>O 的精确分子参数可以为检验新的分子间势能面和束缚态计算方法提供参考.

## 参考文献

- [1] Fraser G T, Lovas F J, Suenram R D, Matsumura K 1990 *J. Mol. Spectrosc.* **144** 97
- [2] Zwart E, Meerts W L 1991 *Chem. Phys.* **151** 407
- [3] Germann T C, Gutowsky H S 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5235
- [4] Cohen R C, Busarow K L, Laughlin K B, Blake G A, Havenith M, Lee Y T, Saykally R J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 4494
- [5] Cohen R C, Busarow K L, Lee Y T, Saykally R J 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 169
- [6] Cohen R C, Saykally R J 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7891
- [7] Suzuki S, Bungarner R E, Stockman P A, Green P G, Blake G A 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 824
- [8] Zou L Y, Widicus Weaver S L 2016 *J. Mol. Spectrosc.* **324** 12
- [9] Weida M J, Nesbitt D J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 3078
- [10] Verdes D, Linnartz H 2002 *Chem. Phys. Lett.* **355** 538
- [11] Li S, Zheng R, Zhu Y, Duan C X 2012 *J. Mol. Spectrosc.* **272** 27
- [12] Stewart J T, McCall B J 2012 *J. Mol. Spectrosc.* **282** 34
- [13] Liu X, Xu Y 2014 *J. Mol. Spectrosc.* **301** 1
- [14] Lascola R, Nesbitt D J 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7917
- [15] Nesbitt D J, Lascola R 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 8096
- [16] Kuma S, Slipchenko M N, Momose T, Vilesov A F 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 9022
- [17] Didriche K, Földes T 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 104307
- [18] Vanfleteren T, Földes T, Herman M 2015 *Chem. Phys. Lett.* **627** 36
- [19] Cohen R C, Saykally R J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 6007
- [20] Hutson J M 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 157
- [21] Bulski M, Wormer P E S, Avoird A V D 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 8096
- [22] Chalasiński G, Szczęśniak M M, Scheiner S 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2807
- [23] Tao F M, Klemperer W 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 1129
- [24] Hodges M P, Wheatley R J, Harvey A H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 7169
- [25] Makarewicz J 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 184310
- [26] Wang S H, He S S, Dai L C, Feng E Y, Huang W Y 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 224307
- [27] He S S, Chen D, Li Y, Feng E Y, Huang W Y 2016 *Chem. Phys. Lett.* **665** 71
- [28] Li S, Zheng R, Duan C X 2014 *Chin. Phys. B.* **23** 123301
- [29] Luo W, Duan C X 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 024207
- [30] Li X, Liu Z, Duan C X 2021 *J. Mol. Spectrosc.* **377** 111424
- [31] Li X, Pu Y Y, Liu Z, Sun Y X, Duan C X 2022 *J. Mol. Spectrosc.* **383** 111559
- [32] Drouin B J 2017 *J. Mol. Spectrosc.* **340** 1
- [33] Wang S H 2015 *M. S. Dissertation* (Wuhu: Anhui Normal University) (in Chinese) [王申浩 2015 硕士学位论文 (芜湖: 安徽师范大学)]

# New rovibrational subbands of Ar-D<sub>2</sub>O complex in the D<sub>2</sub>O bending mode region\*

Li Xiang    Liu Yun    Zhu Tian-Xin    Duan Chuan-Xi<sup>†</sup>

(College of Physical Science and Technology, Central China normal university, Wuhan 430079, China)

( Received 2 September 2022; revised manuscript received 22 September 2022 )

## Abstract

The intermolecular interactions involving the water molecule play important roles in many fields of physics, chemistry, and biology. High-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes formed by a rare gas atom and a water molecule can provide a wealth of information about these intermolecular interactions. The precise experimental data can be used to test the accuracies and efficiencies of various theoretical methods of constructing the intermolecular potential energy surfaces and calculating the bound states. In this work, the high-resolution infrared absorption spectrum of the Ar-D<sub>2</sub>O complex in the  $\nu_2$  bending region of D<sub>2</sub>O is measured by using an external cavity quantum cascade laser. A segmented rapid-scan data acquisition method is employed. The Ar-D<sub>2</sub>O complex is generated in a slit supersonic jet expansion by passing Ar gas through a vessel containing liquid D<sub>2</sub>O. Four new rovibrational subbands are assigned in the spectral range of 1150–1190 cm<sup>-1</sup>, namely  $\Sigma(0_{00}, \nu_2 = 1) \leftarrow \Sigma(1_{11})$ ,  $\Sigma(0_{00}, \nu_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{11})$ ,  $\Sigma(1_{01}, \nu_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{10})$  and  $\Sigma(1_{01}, \nu_2 = 1) \leftarrow \Pi(1_{01})$ . The first two subbands belong to the *ortho*- species of Ar-D<sub>2</sub>O, while the latter two belong to the *para*- species. The observed rovibrational transitions together with the previously reported pure rotational spectra having the common lower vibrational sub-states are analyzed by a weighted least-squares fitting using a pseudo-diatom effective Hamiltonian. An experimental error of 10 kHz for the far-infrared transitions and 0.001 cm<sup>-1</sup> for the infrared transitions are set in the global fitting when using Pickett's program SPFIT, respectively. The molecular constants including vibrational substate energy, rotational and centrifugal distortion constants, and Coriolis coupling constant, are determined accurately. The previous results for the  $\Pi(1_{11}, \nu_2 = 0)$  substate are found to be likely incorrect. The energy of the  $\Sigma(0_{00}, \nu_2 = 1)$  and  $\Sigma(1_{01}, \nu_2 = 1)$  substates are determined experimentally for the first time. The band origin of Ar-D<sub>2</sub>O in the D<sub>2</sub>O  $\nu_2$  bending mode region is determined to be 1177.92144(13) cm<sup>-1</sup>, which is a red shift about 0.458 cm<sup>-1</sup> compared with the head of D<sub>2</sub>O monomer. The experimental vibrational substate energy is compared with its theoretical value based on a four-dimensional intermolecular potential energy surface which includes the normal coordinate of the D<sub>2</sub>O  $\nu_2$  bending mode. The experimental and theoretical results are in good agreement with each other. But the calculated energy levels are generally higher than the experimental values, so, there is still much room for improving the theoretical calculations.

**Keywords:** intermolecular interactions, water complexes, vibration-rotational spectrum

**PACS:** 34.20.Gj, 36.40.Mr, 33.20.Vq, 33.15.Mt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221728

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11574107).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: duanchx@mail.ccnu.edu.cn

## Ar-D<sub>2</sub>O复合物在D<sub>2</sub>O弯曲振动模附近的新振转子带

李响 刘云 朱天鑫 段传喜

## New rovibrational subbands of Ar-D<sub>2</sub>O complex in the D<sub>2</sub>O bending mode region

Li Xiang Liu Yun Zhu Tian-Xin Duan Chuan-Xi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 013401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221728

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221728>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

激基复合物与电致激基复合物共存体系中Dexter能量传递导致的负磁效率

Negative magnetic efficiency induced by Dexter energy transfer in coexistence system of exciplex and electroplex

物理学报. 2022, 71(22): 227201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221288>

超冷铯(60D<sub>5/2</sub>)<sub>2</sub> Rydberg分子的双色光缔合光谱

Two-color photoassociation spectra of ultra-cold Cs (60D<sub>5/2</sub>)<sub>2</sub> Rydberg molecule

物理学报. 2018, 67(23): 233201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181743>

石墨烯/BiOI纳米复合物电子结构和光学性质的第一性原理模拟计算

First-principle calculation on electronic structures and optical properties of hybrid graphene and BiOI nanosheets

物理学报. 2018, 67(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172220>

核酸-金属复合物及其在原子制造领域的应用

Nucleic acid-metal complex and its application in atomic-scale manufacturing

物理学报. 2021, 70(2): 028102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201430>

外场作用下C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>的分子结构和电子光谱研究

Molecular structure and electronic spectrum of C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> under external electric field

物理学报. 2018, 67(22): 223101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181454>

基于2-2型压电复合材料的新型宽频带径向振动超声换能器

A new broadband radial vibration ultrasonic transducer based on 2-2 piezoelectric composite material

物理学报. 2021, 70(1): 017701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201352>