

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Моделирование колебательно-вращательных уровней энергии молекул $D_2^{18}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{17}O$ и $HD^{17}O$ методом эффективного гамильтониана

И.А. Василенко, О.В. Науменко, К.В. Калинин, А.Д. Быков*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

Проведено моделирование колебательно-вращательных уровней энергии первой и второй триады, а также первой и второй гексады молекул $D_2^{18}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{17}O$ и $HD^{17}O$ с использованием гамильтониана Уотсона и вращательного оператора, записанного через аппроксиманты Паде–Бореля. Подгонкой по методу наименьших квадратов восстановлены вращательные, центробежные и резонансные постоянные, определены коэффициенты перемешивания колебательно-вращательных волновых функций, проведен анализ резонансных взаимодействий. Исследованы предсказательные способности полученных параметров эффективных гамильтонианов при далекой экстраполяции по вращательным квантовым числам.

Ключевые слова: дейтерозамещенные изотопологи водяного пара, колебательно-вращательные спектры, моделирование уровней энергии, эффективный вращательный гамильтониан; deuterium substituted isotopologues of water vapor, vibration-rotation spectra, modeling of the energy levels, the effective rotational Hamiltonian.

Введение

Правильность идентификации линий в молекулярных спектрах высокого разрешения в значительной степени зависит от точности расчетных центров и интенсивностей колебательно-вращательных (КВ) линий. До появления высокоточных вариационных расчетов [1] моделирование КВ-уровней энергии изотопологов водяного пара проводилось в основном методом эффективного гамильтониана (ЭГ).

Эффективный вращательный гамильтониан молекулы в общем случае представляется в виде рядов по операторам углового момента. Для высоковозбужденных состояний эти ряды расходятся, поэтому для анализа спектров применяются вращательные операторы, записанные через аппроксиманты Паде, Паде–Бореля [2, 3], в виде производящих функций [4, 5] или оптимальных рациональных аппроксимантов [6]. В последние годы в работах Coudert et al. [7, 8] реализован новый метод учета аномального центробежного эффекта в молекуле H_2O , который заключается в отделении изгибного колебания большой амплитуды. Наконец, в работе Pickett et al. [9] для расчета КВ-уровней энергии изотопологов H_2O предлагается подход, основанный на суммировании расходящихся рядов теории возмущений методом Эйлера. Новые методы расчета позволили существенно улучшить восстановление и предсказание КВ-уровней энергии.

В настоящее время КВ-спектры изотопологов водяного пара идентифицируются, в основном, полагаясь на вариационные расчеты. Вместе с тем существуют определенные проблемы, связанные как с недостаточной точностью, так и с неадекватным приписыванием колебательных и вращательных квантовых чисел — так называемым лейбелингом в вариационных расчетах. Так, в оригинальном расчете Partridge, Schwenke [1] КВ-уровни с разной энергией могут иметь один и тот же лейбелинг, что недопустимо при решении многих прикладных задач.

Для широкого круга приложений недостаточно знания только точных квантовых чисел, т.е. значения полного углового момента J и симметрии, которые автоматически определяются из вариационного расчета. Требуется информация и о так называемых «приближенных» квантовых числах: колебательных $V_1V_2V_3$ и вращательных K_a и K_c . В методе ЭГ полный набор КВ квантовых чисел определяется напрямую по максимальному вкладу в результирующую волновую функцию. Надо отметить, что ранее в [10] предпринималась попытка ревизии КВ-идентификации (лейбелинга) в вариационных расчетах путем моделирования методом ЭГ непосредственно вариационных уровней энергии для первых пяти колебательных состояний молекул $H_2^{18}O$ и $D_2^{16}O$. В настоящей статье проводится моделирование экспериментальных КВ-уровней энергии изотопологов $HD^{18}O$, $D_2^{18}O$, $HD^{17}O$ и $D_2^{17}O$ методом эффективного гамильтониана от первой триады вплоть до второй гексады — т.е. 18 колебательных состояний. При расчете использовался вращательный гамильтониан в форме Уотсона и в виде аппроксимантов Паде–Бореля [2].

* Ирина Александровна Василенко; Ольга Васильевна Науменко; Константин Владимирович Калинин (kwalinin@mail.ru); Александр Дмитриевич Быков (bykov@asd.iao.ru).

1. Моделирование КВ-уровней энергии молекулы $D_2^{18}O$

1.1. Теоретическая модель и методология подгонки

Для моделирования уровней энергии молекулы $D_2^{18}O$ был использован гамильтониан типа

$$H^{\text{эфф}} = \sum_{V, V'} |V\rangle \langle V'| H^{VV'}, \quad (1)$$

где диагональная часть представлена в виде гамильтониана Уотсона, а недиагональная часть — в виде операторов резонансных взаимодействий $H^{VV'} = (V \neq V')$, записанных следующим образом [11]:

$$H^{VV'} = H_F^{VV'} + H_C^{VV'},$$

которые учитывают резонанс Ферми

$$H_F^{VV'} = F_0^{VV'} + F_K^{VV'} J_z^2 + F_J^{VV'} J^2 + \dots + F_{xV}^{VV'} J_{xV}^2 + F_{xVK}^{VV'} [J_{xV}^2, J_z^2]_+ + \dots \quad (2)$$

и резонанс Кориолиса

$$H_C^{VV'} = C_{yKK}^{VV'} \{iJ_y, J_z^4\}_+ + C_{yJ}^{VV'} \{iJ_y\} J^2 + C_{xzK}^{VV'} \{iJ_z^3, J_x\}_+ + C_{yK}^{VV'} \{iJ_y, J_z^2\}_+ + C_y \{iJ_y\} + \dots \\ \dots + C_{xz}^{VV'} \{J_x, J_z\}_+ + C_{xzJ}^{VV'} \{J_x, J_z\}_+ J^2 + C_{xzKJ}^{VV'} \{J_x, J_z^3\}_+ J^2 + C_{xzJJ}^{VV'} \{J_x, J_z\}_+ J^4 + \dots, \quad (3)$$

где

$$J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2, \quad J^2 = \sum_{\alpha} J_{\alpha}^2. \quad (4)$$

Для симметричных изотопологов водяного пара выполняется приближенное соотношение для гармонических частот $\omega_1 \approx 2\omega_2 \approx \omega_3$, поэтому все состояния с одним и тем же полиадным квантовым числом $p = 2v_1 + v_2 + 2v_3$ оказываются близкими по энергии и должны быть отнесены к одной резонансной полиаде; деление на полиады является приближенным. Спектроскопические параметры более высокой полиады в процессе подгонки частично фиксировались значениями из низшей полиады, что позволяло уменьшить число варьируемых параметров и улучшить экстраполяционные свойства модели.

Параметры эффективного гамильтониана — вращательные A, B, C , центробежные $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J, \dots$ и резонансные постоянные C_y, C_{xz}, F_0 и др. — определялись подгонкой по методу наименьших квадратов к уровням энергии, определенным из спектров. Критериями правильности подгонки являлись среднеквадратическое отклонение (СКО) и доверительные интервалы для каждого определяемого параметра.

При варьировании контролировались величины и знак наиболее важных параметров диагональных блоков, кроме вращательных параметров, т.е. квартичных, секстичных и параметров более высоких порядков из J_z -последовательности гамильтониана ($\Delta_K, H_K, L_K, P_K, \dots$). Искаженные значения этих параметров свидетельствуют о влиянии неучтенных резонансных взаимодействий, что может привести к значительным ошибкам расчета при экстраполяции.

Как известно, варьирование колебательного параметра F_0 в резонансе Ферми [см. формулу (2)] приводит к неустойчивому решению обратной задачи из-за его корреляции с колебательными энергиями E_V . Поэтому параметр F_0 фиксировался нулем для подгонки КВ-уровней симметричного изотополога $D_2^{18}O$. Интересно отметить, что вращательные константы A и B , определенные для состояний первой декады $D_2^{16}O$ в [12] при условии $F_0 = 0$, оказались в хорошем соответствии с оценками, полученными из поверхности потенциальной энергии для молекулы водяного пара в [13]. В то же время вращательные константы из [14], полученные с учетом F_0 , значительно отклонялись от вариационных оценок. Однако при моделировании КВ-уровней $HD^{18}O$ наличие сильнейших ангармонических резонансов потребовало варьирования F_0 .

Результатирующие волновые функции КВ-состояний представляют собой линейную комбинацию базисных функций, на которых строится энергетическая подматрица. Коэффициент смешивания представляет собой суммарный вклад от базисного колебательного состояния в результирующую функцию рассматриваемого состояния. Если главный вклад в результирующую функцию составляет 60% и выше, то можно говорить об однозначном КВ-лейбеллинге.

Молекула $D_2^{18}O$ в отличие от основного изотополога $H_2^{16}O$ меньше подвержена центробежному эффекту, поэтому резонансные взаимодействия между состояниями хорошо описываются с помощью классического гамильтониана Уотсона.

1.2. Использование метода ЭГ для изотопологов D_2O в литературе

Для молекулы $D_2^{16}O$ метод ЭГ в форме Уотсона ранее применялся при моделировании второй триады, первой и второй гексады и первой декады взаимодействующих состояний в работах [12, 14–17]. В [4] проведено моделирование первой триады $D_2^{16}O$ методом производящих функций. Анализ уровней энергии более высоких полиад $D_2^{16}O$ с использованием гамильтониана Уотсона представлен в [18–20]. Но в указанных работах из-за недостатка экспериментальных данных большая часть колебательных состояний рассматривалась как «темная», и, как следствие, полученные спектроскопические параметры являются приближенными и не дают необходимой точности при экстраполяции.

Ключевые состояния (000) и (010) $D_2^{18}O$, от которых отсчитывается бóльшая часть экспериментальных КВ-уровней энергии, были промоделированы с использованием метода производящих функций в [21]. Восстановление уровней энергии первой триады взаимодействующих состояний молекулы $D_2^{18}O$ с помощью гамильтониана Уотсона рассмотрено в работе [22], поэтому в рамках настоящей статьи было выполнено моделирование второй триады, первой и второй гексад взаимодействующих состояний тем же методом.

1.3. Вторая триада $D_2^{18}O$

В процессе подгонки установлено, что для КВ-уровней энергии второй триады преобладает резонанс Кориолиса между (011)–(110), что приводит к смешиванию волновых функций до 50%. В этом случае КВ-лейбеллинг становится неоднозначным. Состояние (030) имеет существенно меньшую колебательную энергию ($3450,6285 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с (011) и (110) ($3927,6586$ и $3822,4035 \text{ см}^{-1}$ соответственно) и по этой причине вплоть до $J = 11$ не взаимодействует с остальными членами триады. Но уже при $J = 12$ уровни состояния (030) с высокими значениями квантового числа $K_a = 11$ становятся близкими к уровням состояния (011), приводя к резонансному перемешиванию до 15%.

В итоге 545 уровней энергии восстановлены с СКО = $0,003 \text{ см}^{-1}$ при варьировании 61-го параметра. Статистика моделирования уровней энергии (число уровней, параметров, СКО) суммирована в табл. 1.

1.4. Первая гексада $D_2^{18}O$

На рис. 1 показаны коэффициенты смешивания волновых функций для КВ-уровней первой гексады, наиболее сильными являются взаимодействия (200)–(101), (021)–(200), (021)–(120).

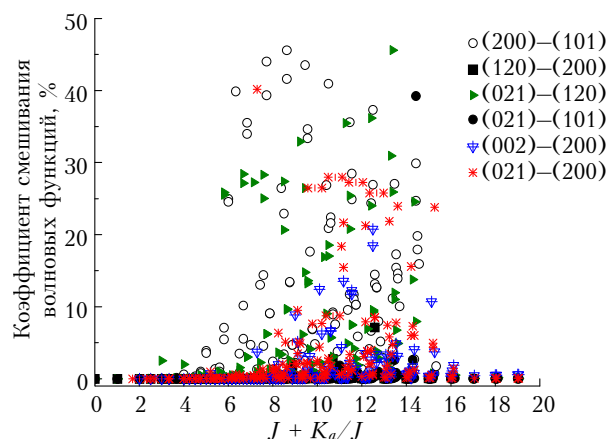


Рис. 1. Коэффициенты смешивания волновых функций для экспериментальных КВ-уровней первой гексады молекулы $D_2^{18}O$

Заметим, что среднее отношение числа экспериментальных уровней к числу варьируемых параметров для гексады равно 9,4, что типично для «легкой» молекулы H_2O . Однако для высоковозбужденного изгибного состояния (040) в подгонке

Таблица 1
Статистика моделирования уровней энергии для $HD^{18}O$, $D_2^{18}O$, $HD^{17}O$, $D_2^{17}O$
методом эффективного гамильтониана

Полиада	Изотополог	J_{\max}	$K_{a \max}$	Число уровней	Число параметров	СКО, см^{-1}	
Первая триада	182	18	11	658	58	0,0123	
	001, 100, 020	282*	23	801	88	0,0005	
		172	15	8	348	36	0,0027
	272	16	8	327	38	0,0021	
Вторая триада	182	18	10	577	60	0,0158	
	011, 110, 030	282	19	12	545	61	0,0032
		172	14	8	304	41	0,0042
	272	13	8	170	25	0,0025	
Первая гексада	182	16	10	931	86	0,0303	
	101, 021, 120,	282	19	11	1006	108	0,0041
	200, 002, 040	172	15	7	281	43	0,0044
	272	13	8	287	51	0,0036	
Вторая гексада	182	15	8	492	74	0,0323	
	101, 021, 120,	282	17	11	807	82	0,0142
	200, 002, 040	172	10	5	76	18	0,0060
	272	12	7	101	16	0,0049	

* Отмечены уровни энергии первой триады $D_2^{18}O$, исследованные в [22].

варьировались 11 констант при том, что из измерений спектров определено всего лишь 28 уровней энергии для этого состояния. Использование большого числа параметров здесь обусловлено необходимостью учета сильного центробежного эффекта, характерного для изгибных колебательных состояний молекул типа H_2O .

При отсутствии экспериментальных центров колебательных полос (040)–(000) и (002)–(000) колебательные энергии E_V для (040) и (002) определены из подгонки с высокой точностью: 4558,3546(30) и 5490,6928(15) см^{-1} соответственно. Они находятся в хорошем согласии с величинами, восстановленными из вариационного расчета с поправкой на его отклонение от экспериментальных уровней с $K_a = 0$ для (002) и (040): 5490,69 и 4558,35 см^{-1} . В результате подгонки 1006 уровней энергии были восстановлены с СКО 0,0042 см^{-1} , варьировалось 108 параметров, только 6 экспериментальных уровней энергии исключены из подгонки.

1.5. Вторая гексада D_2^{18}O

Как и в случае первой гексады, основной проблемой при моделировании уровней энергии второй гексады является учет резонансных взаимодействий между состояниями полиады. Наиболее сильными оказались резонансы Кориолиса между (111) и (210), (012) и (111), (130) и (031), коэффициенты смешивания волновых функций для указанных резонансов достигают 49%.

В результате варьирования 63 диагональных и 19 резонансных параметров, 807 уровней энергии восстановлены с точностью 0,014 см^{-1} , 5 уровней исключены из подгонки. Для второй гексады СКО оказалось несколько хуже, чем в случае первой гексады: 0,0142 против 0,0042 см^{-1} . На основе полученных параметров рассчитаны большие массивы КВ-уровней энергии, которые могут быть использованы для проверки и исправления КВ-лейбелинга в вариационных расчетах.

2. Моделирование КВ-уровней энергии молекулы HD^{18}O

2.1. Теоретическая модель и некоторые особенности КВ-спектра HD^{18}O

Молекула HD^{18}O испытывает достаточно сильный центробежный эффект, который может привести к расходимости рядов ЭГ, поэтому для моделирования был использован вращательный гамильтониан, записанный с использованием аппроксимантов Паде–Бореля [2]:

$$PB^{[n,m]}(\lambda) = \int_0^\infty e^{-t} P^{[n,m]}(\lambda t) dt, \quad (5)$$

где $P^{[n,m]}$ – аппроксиманты Паде порядка $[n, m]$ для преобразованного ряда, которые могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \langle JK | H^{VV} | JK \rangle &= E_V + \int_0^\infty \frac{c_0 c_1 + (c_1^2 - c_0 c_2) t}{c_1 - c_2 t} e^{-t} dt, \\ \langle JK | H^{VV} | JK \pm 2 \rangle &= \\ &= \langle JK | J_{xy}^2 | JK \pm 2 \rangle \int_0^\infty \frac{b_0 b_1 + (b_1^2 - b_0 b_2) t}{b_1 - b_2 t} e^{-t} dt. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь формальный параметр λ полагается равным единице в окончательных выражениях.

$$\begin{aligned} c_0 &= \left[A - \frac{B+C}{2} \right] K^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1), \\ c_1 &= -\Delta_K K^4 - \Delta_{JK} K^2 J(J+1) - \Delta_J J^2 (J+1)^2, \\ 2c_2 &= H_K K^6 + H_{KJ} K^4 J(J+1) + H_{KJ} K^4 J^2 (J+1)^2 + \\ &+ H_J J^3 (J+1)^3 + L_K K^8 + \dots; \end{aligned} \quad (7)$$

$$b_0 = \frac{B-C}{2},$$

$$\begin{aligned} b_1 &= -\Delta_K \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] - 2\Delta_J J(J+1), \\ 2b_2 &= H_K \left[K^4 + (K \pm 2)^4 \right] + \\ &+ H_{JK} \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] J(J+1) + 2H_J J^2 (J+1)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

где $A, B, C, \Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J, H_K, H_{KJ}, H_{JK}, H_J, \dots$ – вращательные и центробежные константы эффективного гамильтониана Уотсона.

Напомним, что для несимметричных изотопологов водяного пара HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O гармонические частоты ω_1 и $2\omega_2$ очень близки, тогда как частота ω_3 значительно (примерно на 1000 см^{-1}) больше. Это приводит к тому, что колебательные состояния типа ν_3 ведут себя как изолированные, по крайней мере для малых значений вращательного квантового числа, тогда как для состояний, в которых возбуждены колебания связи OD и деформационные колебания, характерны сильные ангармонические резонансы высоких порядков. Например, резонанс между (210) и (050) в HD^{16}O и HD^{18}O оказался настолько сильным, что в спектре наблюдались десятки переходов очень слабой полосы $5\nu_2$, которые заимствовали интенсивности от сильных линий – резонансных партнеров полосы $2\nu_1 + \nu_2$ [23, 24]. Заметим, что полоса $5\nu_2$ в молекуле H_2^{16}O является очень слабой и наблюдается в основном в «горячих» спектрах.

Вследствие соотношения гармонических частот в HD^{18}O , так же как и в HD^{16}O , отсутствует выраженная полиадная структура. Вместе с тем оказывается удобным ввести резонансные полиады (и соответствующую терминологию), аналогичные полиадам в симметричной изотопной модификации. При этом нужно иметь в виду, что для HD^{18}O необходимо учитывать так называемые межполиадные взаимодействия, начиная уже с нижних колебательных состояний.

2.2. Использование метода ЭГ для изотопологов HD¹⁸O в литературе

Известно не много примеров моделирования КВ-уровней энергии HD¹⁶O выше основного (000) и первого возбужденного (010) колебательных состояний. Так, в работе [25] проводилось моделирование уровней энергии так называемой Фермиады (100) и (020). Учет резонанса между (101) и (021) проведен в [26]. В [27] выполнен расчет КВ-уровней взаимодействующих состояний (101)–(021)–(210)–(050)–(130). В [28] проводилось совместное моделирование состояний (011), (200), (120) и (040). Наконец, в работе [29] рассмотрены взаимодействующие состояния (300), (111), (031), (060).

Для молекулы HD¹⁸O моделирование КВ-уровней проводилось только для двух нижних изолированных колебательных состояний (000) и (010) методом производящих функций [21].

2.3. Первая триада {(001)–(100)–(020)} молекулы HD¹⁸O

Наиболее простой для моделирования оказалась первая триада HD¹⁸O, которая включает состояния (001)–(100)–(020). Все колебательные состояния HD¹⁸O имеют одинаковую симметрию, поэтому резонансные операторы включают как ангармонические, так и КВ-резонансы. Как и предполагалось, состояние (001) вплоть до $J = 12$ можно рассматривать как изолированное: КВ-уровни (001) вполне удовлетворительно подгонялись при варьировании соответствующих параметров диагонального блока, тогда как между состояниями (100) и (020), начиная с $J = 3$, наблюдался резонанс Ферми, усиливающийся с ростом J . Максимальное перемешивание волновых функций (100) и (020) составило до 20%.

В результате варьирования 59 параметров (из них 5 резонансных) получено среднеквадратическое отклонение 0,012 см⁻¹ для 658 уровней, включенных в подгонку. Для большинства КВ-уровней коэффициенты перемешивания волновых функций не превышают 25%, что позволяет установить однозначный лейбеллинг.

Известно, что при далекой экстраполяции вариационный расчет существенно превосходит по точности симуляцию на основе ЭГ. Проверка экстраполяционных свойств полученных параметров проводилась посредством сравнения расчетных уровней энергии с их вариационными аналогами (рис. 2). Расчет по методу ЭГ был выполнен для 1235 уровней с вращательными квантовыми числами $J \leq 20$, $K_a \leq 16$. Напомним, что параметры гамильтониана определялись из анализа уровней энергии с $J \leq 18$ и $K_a \leq 11$, т.е. при расчете проводилась далекая экстраполяция по квантовому числу K_a . Максимальное отклонение от вариационного расчета составило 19,8 см⁻¹ при СКО, равном 3,1 см⁻¹. Интересно также отметить, что наилучшая экстраполяция получилась для практически изолированного состояния (001) с максимальным отклонением от вариационного расчета 1,03 см⁻¹.

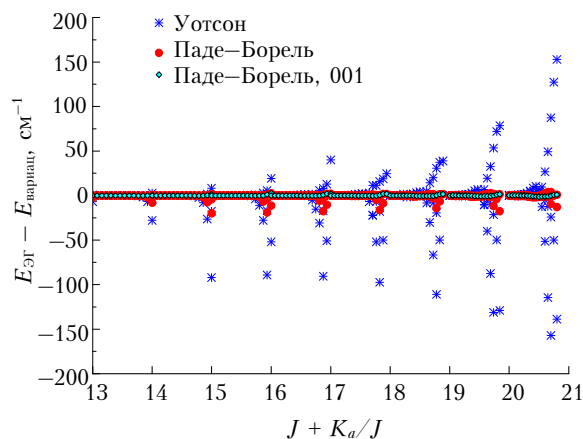


Рис. 2. Отклонения расчета КВ-уровней энергии HD¹⁸O методом ЭГ с использованием гамильтониана Уотсона и аппроксимантов Паде–Бореля от вариационного расчета [30]

Для сравнения была проведена подгонка того же массива 658 экспериментальных уровней с использованием гамильтониана Уотсона. Отклонения экстраполяционного расчета по Уотсону от вариационного расчета также показаны на рис. 2. СКО составило 28,7 при максимальном отклонении 157 см⁻¹. Очевидно, что метод Паде–Бореля является существенно более точным в предсказании уровней энергии для молекулы HD¹⁸O, испытывающей сильный центробежный эффект.

2.4. Вторая триада {(011)–(110)–(030)} молекулы HD¹⁸O

В отличие от первой триады при моделировании второй триады HD¹⁸O варьировался параметр F_0 в резонансе Ферми. Как и в случае состояния (001) для первой триады, состояние (011) слабо взаимодействует с остальными членами триады, в частности резонансные параметры для пары (011)–(110) равны нулю. Однако, начиная с $J = 10$, уровни (011) с $K_a = 8$ вступают в достаточно сильный локальный резонанс с уровнями (030) с $K_a = 10$. Экспериментальные высоковозбужденные уровни (030), связанные резонансом с (011), неизвестны, что может привести при подгонке к некоторому искажению параметров высокого порядка.

Состояния (110)–(030) находятся в сильном резонансе как по типу Кориолиса, так и по типу Ферми, начиная с малых значений J . Максимальные коэффициенты смешивания достигают 33%, как можно судить по рис. 3, на котором также видна продолжительная (от $J = 0$ до $J = 18$) серия коэффициентов смешивания порядка 23–33%, она относится к взаимодействию уровней с $K_a = 0, 1$ (030) и (110) и связана с ненулевым значением $F_0 = -19,4$ см⁻¹.

При возрастании квантового числа J точность моделирования уровней второй триады понижается, в том числе из-за возможных взаимодействий с состояниями, не включенными в полияду. В частности, в работе [28] было обнаружено, что состояние (011) HD¹⁶O может перемешиваться с (200), (120), (040), формально принадлежащими первой гексаде.

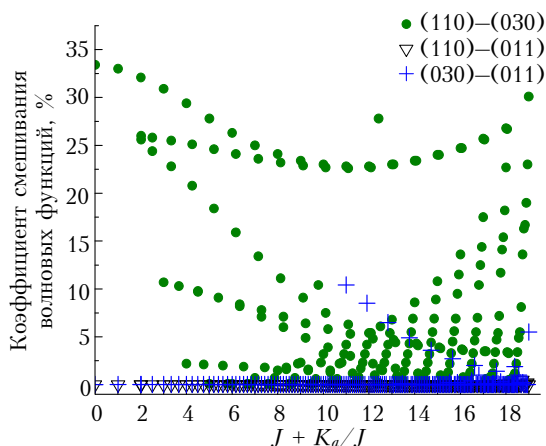


Рис. 3. Зависимость резонансного перемешивания волновых функций, % от вращательных квантовых чисел для состояний второй триады HD^{18}O

В результате моделирования уровней второй триады методом Паде–Бореля получено стандартное отклонение $0,0157 \text{ см}^{-1}$ для 577 уровней, при этом 6 уровней энергии исключены из подгонки.

2.5. Первая гексада взаимодействующих состояний $\{(021)-(101)-(120)-(040)-(200)-(002)\}$ молекулы HD^{18}O

Подгонка КВ-уровней энергии для первой гексады HD^{18}O оказалась значительно сложнее по сравнению с анализом триад вследствие наличия множественных сильных резонансов и необходимости корректного учета сильного центробежного эффекта для состояния (040). Кроме того, КВ-уровни первой гексады возмущены за счет взаимодействия с другими состояниями, не включенными в полиаду.

Учет сильнейшего резонанса между (040) и (120) потребовал варьирования пяти параметров, включая F_0 . Этот параметр также использовался при моделировании взаимодействия (101)–(021), что привело к определенной неустойчивости решения обратной задачи. Резонанс (040)–(120) приводит к смешиванию волновых функций до 40% и выше. Как и предполагалось, состояние (002) оказалось практически изолированным. Уровни энергии состояния (021) возмущены межполиадными взаимодействиями — по этой причине 7 вращательных уровней энергии этого состояния были исключены из подгонки.

В итоге 933 КВ-уровня были промоделированы со среднеквадратической ошибкой $0,026 \text{ см}^{-1}$ при варьировании 83 диагональных и 21 резонансного параметров. Отклонения экспериментальных уровней от расчетных показаны на рис. 4.

Видно, что изолированное состояние (002) восстанавливается лучше всего, тогда как уровни энергии высоковозбужденного изгибного состояния (040) и состояния (021), возмущенного за счет межполиадных резонансов, могут значительно отклоняться от расчета. В целом, начиная с $J = 9$, точность подгонки заметно падает.

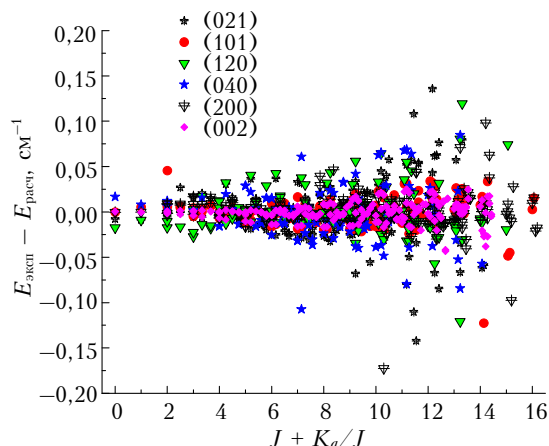


Рис. 4. Отклонения расчетных уровней энергии от экспериментальных для первой гексады взаимодействующих состояний молекулы HD^{18}O

2.6. Вторая гексада взаимодействующих состояний $\{(031)-(111)-(130)-(050)-(210)-(012)\}$ молекулы HD^{18}O

КВ-уровни энергии второй гексады, как и ожидалось, были вовлечены в сильнейшие, большей частью ангармонические резонансы. Среди самых сильных — взаимодействия (050)–(130), (111)–(031), (210)–(050). Резонанс (210)–(130) оказался значительно слабее, тогда как состояние (012) вообще рассматривалось как изолированное. Параметры F_0 варьировались для всех вышеупомянутых взаимодействий, что делало подгонку крайне неустойчивой. Наиболее возмущенным оказалось состояние (050). Вследствие локального резонанса (050)–(130) и (210)–(050) вклад в результирующие волновые функции от базисных функций (050) составляет не более 47–60% для уровней энергии (050) с $K_a \leq 3$. Начиная с малых J , резонансные взаимодействия доминируют, что приводит к неоднозначному КВ-лейбелингу.

Анализ наибольших отклонений эксперимента от расчета показал, что состояние (031) взаимодействует с колебательными состояниями других полиад. Так, уровни (031) с $K_a = 3$ регулярно возмущаются взаимодействием с (060), наблюдается также резонанс между (031) и (300). Указанные взаимодействия были учтены при анализе уровней энергии (031) и (111) HD^{16}O в [29].

В результате варьирования 59 диагональных и 15 резонансных параметров 492 уровня энергии восстановлены с точностью $0,032 \text{ см}^{-1}$. При этом достаточно большое число — 35 уровней энергии, возмущенных «межполиадными» резонансами, были исключены из подгонки.

3. Моделирование уровней энергии изотопологов D_2^{17}O и HD^{17}O

КВ-спектры молекул D_2^{17}O и HD^{17}O исследованы значительно меньше по сравнению с D_2^{18}O

и HD¹⁸O. Вплоть до последнего времени в литературе была доступна информация только об уровнях энергии основного и первого возбужденного состояний [31, 32]. Однако начиная с 2011 г. появились новые данные о КВ-структуре энергетического спектра D₂¹⁷O и HD¹⁷O (см., например, [24]), которые позволили провести моделирование уровней энергии также вплоть до второй гексады.

По причине ограниченного набора экспериментальных уровней энергии значительное число диагональных параметров, а также некоторые резонансные параметры D₂¹⁷O и HD¹⁷O были фиксированы соответствующими значениями для D₂¹⁸O и HD¹⁸O, что значительно упростило процесс подгонки и позволило достичь приемлемого согласия между расчетными и экспериментальными значениями КВ-уровней энергии (см. табл. 1). Интересно, что даже в случае так называемых «темных»

состояний нам удалось получить хорошую точность расчета, достаточную для однозначного КВ-лейбеллинга.

В табл. 1 приведена общая статистика моделирования КВ-уровней энергии изотопологов водяного пара методом ЭГ. Видно, что точность восстановления уровней уменьшается с ростом размерности полиады, который сопровождается увеличением числа и силы резонансных взаимодействий. При этом также уменьшается отношение числа уровней в подгонке к числу варьируемых параметров, что приводит к ухудшению предсказательных свойств полученных параметров.

В табл. 2 в качестве примера приведены КВ квантовые числа для молекул D₂¹⁸O и D₂¹⁷O из вариационного расчета [30], исправленные на основе анализа коэффициентов смешивания волновых функций, определенных в настоящей работе.

Таблица 2

Исправленные КВ квантовые числа для уровней энергии молекул D₂¹⁸O и D₂¹⁷O

D ₂ ¹⁸ O					D ₂ ¹⁷ O				
V ₁ V ₂ V ₃	J K _a K _c	E, см ⁻¹	V ₁ V ₂ V ₃	J K _a K _c	V ₁ V ₂ V ₃	J K _a K _c	E, см ⁻¹	V ₁ V ₂ V ₃	J K _a K _c
Исходные квантовые числа [30]			Исправленные квантовые числа		Исходные квантовые числа [30]			Исправленные квантовые числа	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
002	14 9 6	7367,16			002	12 2 10	6498,55		
002	14 9 6	7400,46	101	14 10 5	002	12 2 10	6507,43	101	12 5 8
002	15 9 6	7546,91	101	15 10 6	002	14 9 5	7396,68		
002	15 9 6	7582,92			002	14 9 5	7431,16	101	14 10 5
002	15 9 7	7546,91	101	15 10 5	002	15 9 6	7576,53	101	15 10 6
002	15 9 7	7582,92			002	15 9 6	7613,82		
002	16 9 7	7738,61	101	16 10 7	002	15 9 7	7576,53	101	15 10 5
002	16 9 7	7776,99			002	15 9 7	7613,81		
002	17 6 12	7630,09	200	17 8 10	002	16 9 7	7768,37	101	16 10 7
002	17 6 12	7650,28			002	16 9 7	7808,07		
012	15 4 12	8214,37			002	16 9 8	7768,36	101	16 10 6
012	15 4 12	8233,70	111	15 5 10	002	16 9 8	7808,06		
021	15 12 3	7862,22			002	9 0 9	5975,34		
021	15 12 3	7896,96	101	15 12 3	002	9 0 9	5979,28	101	9 3 7
021	15 12 4	7862,22			021	14 12 2	7715,76		
021	15 12 4	7896,96	101	15 12 4	021	14 12 2	7750,79	101	14 12 2
021	16 12 4	8057,68			021	14 12 3	7715,76		
021	16 12 4	8092,35	101	16 12 4	021	14 12 3	7750,79	101	14 12 3
021	17 12 5	8264,48			021	15 12 3	7899,88	101	15 12 3
021	17 12 5	8299,30	111	17 12 5	021	15 12 3	7934,89		
040	11 7 4	6053,46			021	15 12 4	7899,88	101	15 12 4
040	11 7 4	6056,72	021	11 4 8	021	15 12 4	7934,89		
040	12 7 5	6200,88	021	12 4 9	030	12 7 5	5031,94	110	12 5 7
040	12 7 5	6205,43			030	12 7 5	5034,81		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
101	17 11 6	8071,87	002	17 10 8	030	14 7 7	5365,63	011	14 4 11
101	17 11 6	8130,93			030	14 7 7	5367,69		
101	18 11 7	8287,66	002	18 10 9	040	9 7 3	5820,09	021	9 4 5
101	18 11 7	8348,12			040	9 7 3	5821,16		
101	18 11 8	8287,67			100	12 7 5	4025,95	001	12 6 7
101	18 11 8	8348,12	002	18 10 8	100	12 7 5	4047,49		
111	13 4 9	7782,02			101	10 4 7	6148,18	200	10 5 5
111	13 4 9	7796,44	002	13 3 11	101	10 4 7	6170,47		
111	15 3 13	7957,85			101	16 11 5	7900,99	002	16 10 7
111	15 3 13	7962,87	031	15 5 11	101	16 11 5	7959,22		
120	9 7 3	6032,99			101	16 11 6	7900,99	002	16 10 6
120	9 7 3	6033,74	101	9 4 5	101	16 11 6	7959,22		
200	13 6 8	6654,36			200	8 5 3	5919,71		
200	13 6 8	6678,45	101	13 5 8	200	8 5 3	5936,20	101	8 3 5
200	17 6 11	7439,50			200	9 5 4	6027,83	101	9 4 6
200	17 6 11	7441,21	021	17 7 11	200	9 5 4	6045,90		

Заключение

Итак, проведено моделирование экспериментальных КВ-уровней энергии молекул HD¹⁸O, D₂¹⁸O, HD¹⁷O и D₂¹⁷O методом эффективного гамильтониана, восстановлен большой набор вращательных и центробежных спектроскопических постоянных, определена схема резонансных взаимодействий между КВ-состояниями, выполнены экстраполяционные расчеты для высоких значений вращательных квантовых чисел J и K_a . Показано, что сильные ангармонические и КВ-взаимодействия представляют собой основную проблему метода ЭГ, приводя к ухудшению качества подгонки и предсказания КВ-уровней энергии. В случае молекулы HD¹⁸O использование вращательного гамильтониана, построенного на основе техники суммирования расходящихся рядов, позволяет существенно повысить точность экстраполяционных расчетов. Достигнутая точность подгонки во многих случаях оказалась достаточной для обнаружения экспериментальных уровней, ошибочно интерпретированных на основе вариационного расчета.

Из анализа коэффициентов смешивания установлен КВ-лейбеллинг, выявлены наиболее возмущенные уровни энергии. Для повышения точности экстраполяционного расчета по методу ЭГ дополнительно к экспериментальным уровням энергии в подгонку были включены уровни из вариационного расчета [30]. В итоге для молекулы HD¹⁸O, например, был предложен уверенный КВ-лейбеллинг для 9932 уровней энергии, при этом для 226 уровней он отличается от [30].

Значения спектроскопических параметров, 68%-е доверительные интервалы к ним, а также экстраполяционные расчеты КВ-уровней энергии

и коэффициентов смешивания волновых функций для всех рассмотренных изотопологов и всех полиад занесены в информационную интернет-систему WADIS (w@dis.iao.ru), а также доступны по запросу от авторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-31819 мол_а.

1. Partridge H., Schwenke D.W. 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 11. P. 4618–4639.
2. Polyansky O.L. One-Dimensional Approximation of the Effective Rotational Hamiltonian of the Ground State of the Water Molecule // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112, N 1. P. 79–87.
3. Bykov A.D., Naumenko O.V., Sinitsa L.N., Voronin B.A., Winnewisser B.P. The 3v₂ band of D₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 199. P. 158–165.
4. Mikhailenko S.N., Mellau G.Ch., Starikova E.N., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. Analysis of the first triad of interacting states (020), (100), and (001) of D₂¹⁶O from hot emission spectra // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233. P. 32–59.
5. Mellau G.Ch., Mikhailenko S.N., Starikova E.N., Tashkun S.A., Over H., Tyuterev V.I.G. Rotational levels of the (000) and (010) states of D₂O from hot emission spectra in the 320–860 cm⁻¹ region // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 224. P. 32–60.
6. Burenin A.V. Optimum rational perturbation theory series when treating rotational spectra of nonlinear molecules // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 140, N 1. P. 54–61.
7. Coudert L.H. Analysis of the Rotational Levels of Water and Determination of the Potential Energy Function for the Bending v₂ Mode // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165, N 2. P. 406–425.

8. Lanquetin R., Coudert L.H., Camy-Peyret C. High-Lying Rotational Levels of Water: An Analysis of Energy Levels of the Five First Vibrational States // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206, N 1. P. 83–103.
9. Pickett H.M., Pearson J.C., Miller C.E. Use of Euler series to fit spectra with application to water // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233, N 2. P. 174–179.
10. Ташкун С.А., Путилова Т.А. Вращательная структура колебательных состояний 000, 010, 100, 020 и 001 молекулы $D_2^{16}O$: спектроскопическая идентификация до $J, K_a = 30$ и анализ опубликованных данных // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107, № 5. С. 726–735.
11. Ulenikov O., Onopenko G., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of H_2S in the Region of the 2 Fundamental Band // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176, N 2. P. 236–250.
12. Bykov A.D., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Hu S.-M., Liu A.-W. Fourier Transform Absorption Spectrum of $D_2^{18}O$ in 7360–8440 cm^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2197–2210.
13. Czako G., Matyus E., Csaszar A.G. Bridging Theory with Experiment: A Benchmark Study of Thermally Averaged Structural and Effective Spectroscopic Parameters of the Water Molecule // J. Phys. Chem. 2009. V. 113, N 43. P. 11665–11678.
14. Ulenikov O.N., He S.-G., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., Wang X.-H., Hu S.-M., Lin H., Zhu Q.-S. High-Resolution Study of the ($v_1 + 12v_2 + v_3 = 3$) Polyad of Strongly Interacting Vibrational Bands of D_2O // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 204, N 2. P. 216–225.
15. He S.-G., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., Wang X.-H., Hu S.-M., Lin H., Zhu Q.-S. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of the D_2O Molecule in the Region of the Second Triad of Interacting Vibrational States // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 200, N 1. P. 34–39.
16. Wang X.-H., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., He S.-G., Hu S.-M., Lin H., Zhu Q.-S. High-Resolution Study of the First Hexad of D_2O // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 200, N 1. P. 25–33.
17. Ormsby P.S., Rao K.N., Winniewisser M., Winniewisser B.P., Naumenko O.V., Bykov A.D., Sinitsa L.N. The $3v_2+v_3$, $v_1+v_2+v_3$, v_1+3v_2 , $2v_1+v_2$ and v_2+3v_3 Bands of $D_2^{16}O$ // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 158. P. 109–130.
18. Hu S.M., Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., He Sheng-Gui, Lin Hai, Cheng Ji-Xin, Zhu Qing-Shi. High-Resolution Fourier-Transform Intracavity Laser Absorption Spectroscopy of D_2O in the Region of the $4v_1 + v_3$ Band // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 212, N 1. P. 89–95.
19. Ulenikov O.N., Hu S.M., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., He S.G., Wang X.H., Zheng J.J., Zhu Q.S. High Resolution Fourier Transform Spectrum of D_2O in the Region Near 0.97 // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 210. P. 18–27.
20. Zheng J.J., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., He S.G., Wang X.H., Hu S.M., Lin H., Zhu Q.S. High Resolution Vibration-Rotation Spectrum of the D_2O Molecule in the Region Near the $2u + u_2 +$ Absorption Band // Mol. Phys. 2001. V. 99. P. 931–937.
21. Liu An-Wen, Song Ke-Feng, Ni Hong-Yu, Hu Shui-Ming, Naumenko O.V., Vasilenko I.A., Mikhailenko S.N. (0 0 0) and (0 1 0) energy levels of the $HD^{18}O$ and $D_2^{18}O$ molecules from analysis of their v_2 bands // J. Mol. Spectrosc. 2011. V. 265, N 1. P. 26–38.
22. Ni H.-Y., Liu A.-W., Song K.-F., Hu S.-M., Naumenko O.V., Kruglova T.V., Tashkun S.A. High-resolution spectroscopy of the triple-substituted isotopologue of water molecule $D_2^{18}O$: The first triad // Mol. Phys. 2008. V. 106. P. 1793–1801.
23. Liu A.-W., Naumenko O.V., Kassi S., Campargue A. CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of deuterated water in the 1.58 μm atmospheric transparency window // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 138. P. 97–106.
24. Mikhailenko S.N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Vasilenko I.A., Liu A.-W., Song K.-F., Ni H.-Y., Hu S.-M. Absorption spectrum of deuterated water vapor enriched by ^{18}O between 6000 and 9200 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113, N 9. P. 653–669.
25. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Calculated energy levels and intensities for the v_1 and $2v_2$ bands of HDO // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112, N 1. P. 153–162.
26. Ohshima T., Sasada H. DFB semiconductor laser spectroscopy of 1.5-deuterated water // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136, N 2. P. 250–263.
27. Ulenikov O.N., Hu S., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., Wang X., He S., Zheng J., Zhu Q. High-resolution fourier transform spectrum of HDO in the region 6140–7040 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 208, N 2. P. 224–235.
28. Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Петрова Т.М., Синица Л.Н. Спектроскопические постоянные состояний (011), (200), (120) и (040) молекулы $HD^{16}O$ // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12, № 9. С. 819–824.
29. Hu S., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., He S., Wang X., Lin H., Zhu Q. High-resolution study of strongly interacting vibrational bands of HDO in the region 7600–8100 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 203. P. 228–234.
30. URL: <http://spectra.iao.ru>
31. Toth R.A. $HD^{16}O$, $HD^{18}O$ and $HD^{17}O$ transition frequencies and strengths in the u_2 bands // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 62. P. 20–40.
32. Toth Robert A. HDO and D_2O Low Pressure, Long Path Spectra in the 600–3100 cm^{-1} Region: II. D_2O Line Positions and Strengths // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 195, N 1. P. 98–122.

I.A. Vasilenko, O.V. Naumenko, K.V. Kalinin, A.D. Bykov. Modeling of the rotation-vibration energy levels of the $D_2^{18}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{17}O$ and $HD^{17}O$ molecules by the method of effective Hamiltonian.

Modeling of the rotation-vibration energy levels of the first and second triads as well as the first and second hexads of the $D_2^{18}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{17}O$, and $HD^{17}O$ molecules is performed based of the Watson-type Hamiltonian and the rotation operator written through the Padé–Borel approximants. Rotational, centrifugal distortion and resonance constants as well as mixing coefficients of the resulting wave functions are determined. The scheme of resonance interactions is established. The predictive ability of the effective Hamiltonian parameters obtained is examined in the far extrapolation on rotational quantum numbers.