

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.194

В.И. Стариков

НОВЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ПЕРВОЙ ТРИАДЫ РЕЗОНИРУЮЩИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ Н₂О

Проведен новый анализ экспериментальных данных для первой триады (1, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 1) резонирующих колебательных состояний молекулы Н₂О. Анализ проведен с использованием новых моделей для эффективного гамильтониана молекулы, что позволило значительно (в сравнении с предыдущим анализом) увеличить число восстанавливаемых экспериментальных уровней энергий (вплоть до вращательных квантовых чисел $J = 30$) и улучшить качество такого восстановления. Представлен ряд вычислительных высоковозбужденных вращательных уровней энергий для состояния (0, 2, 0), связанного с колебанием большой амплитуды.

Введение

Первую триаду резонирующих колебательных состояний молекулы Н₂О образуют состояния (1, 0, 0), (0, 2, 0) и (0, 0, 1), с которыми связаны полосы поглощения ν_1 , $2\nu_2$, ν_3 , попадающие в диапазон 2,7 мкм. Наиболее полные результаты экспериментального исследования этого диапазона получены в [1–6]. Были найдены значения более 1000 экспериментальных (полученных из экспериментальных частот переходов) вращательных уровней энергий для рассматриваемых колебательных состояний. Около 450 уровней энергий одновременно для трех состояний впервые были описаны теоретически в [7] в 1974 г. Описание проведено с использованием стандартных представлений для эффективного гамильтониана молекулы. С теоретической точки зрения обработка колебательно-вращательных уровней энергий таких легких молекул, как Н₂О, затруднена эффектами сильного центробежного искажения и случайных резонансов. Использование эффективного гамильтониана в виде ряда по операторам углового момента ведет к плохой сходимости этого ряда. Как следствие этого в обработке приходится ограничиваться экспериментальными данными с малыми и средними значениями вращательных квантовых чисел J и K_a (большим значениям K_a соответствуют высоковозбужденные вращательные уровни энергии молекулы). В [7] в обработку были включены уровни энергий со следующими максимальными значениями вращательных квантовых чисел J и K_a : $J = 14$, $K_a = 9$ для состояния (1, 0, 0), $J = 15$, $K_a = 8$ для состояния (0, 2, 0), $J = 16$, $K_a = 9$ для состояния (0, 0, 1). Для 70% обрабатываемых уровней энергий ошибка восстановления не превысила $15 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

В работах [8 – 10] было показано, что использование производящих функций для эффективного вращательного гамильтониана позволяет существенно улучшить качество описания экспериментальных данных для изолированного колебательного состояния. Кроме того, асимптотические свойства этих функций позволяют включить в обработку энергетические уровни с большими значениями вращательных квантовых чисел ($J = 35$, $K_a = 20$ для основного колебательного состояния [10]). В работе [11], в свою очередь, показано, что колебание большой амплитуды в молекуле приводит к тому, что операторы H_{nm} , описывающие взаимодействия между колебательными состояниями (n) и (m), в общем случае не могут быть сведены к виду H_{nm} , имеющему в базисе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ симметричного волчка матричные элементы $\langle J, K | H_{nm} | J, K + \Delta K \rangle$ только с $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$, т.е. не могут быть сведены к тому виду, который и использовался в [7] для описания уровней энергий первой триады взаимодействующих состояний молекулы. Производящие функции G , полученные для изолированного колебательного состояния [8 – 10], а также новые представления о редуцированных формах операторов H_{nm} , развитые в [11], создают предпосылки для более полного и более качественного описания экспериментальных данных для взаимодействующих колебательных состояний в молекуле Н₂О.

Теоретическая модель

Матрицу эффективного гамильтониана H молекулы H_2O в базисе колебательных волновых функций в первом приближении можно представить в виде полиад (блоков) резонирующих колебательных состояний. Первая триада образована состояниями $(1)=(1, 0, 0)$, $(2)=(0, 2, 0)$ и $(3)=(0, 0, 1)$. Матричные элементы $H_{nm} = \langle n | H | m \rangle$, $(n, m = 1, 2, 3)$ гамильтониана H в базисе $|n\rangle$, $|m\rangle$ есть вращательные операторы. Диагональные матричные элементы $H_{nn} = H^{(n)}$ были взяты в виде разложения по G -функции

$$H^{(n)} = E_n^{(J)} + \sum_{ij} g_{ij}^{(n)} J^2 G_n^j / (1 + \beta^{(n)} G_n) + \frac{1}{2} \sum_{ij} u_{ij}^{(n)} J^2 \{G_n^j, J_+^2 + J_-^2\}, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots, \quad (1)$$

которая определена соотношением [9, 12]

$$G_n = 2/\alpha^{(n)} (\sqrt{1 + \alpha^{(n)} J_z^2} - 1). \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) параметры $E_n^{(J)}$ и $\alpha^{(n)}$ есть J -зависящие параметры

$$E_n^{(J)} = E_n + g_{10}^{(n)} J^2 + g_{20}^{(n)} J^4 + \dots; \quad (3)$$

$$\alpha^{(n)} = \alpha_0^{(n)} + \alpha_1^{(n)} J^2 + \alpha_2^{(n)} J^4 + \dots, \quad (4)$$

а операторы J^2 , J_z , J_+ и J_- определены следующими правилами действия на вращательную волновую функцию $|J, K\rangle$ симметричного волчка:

$$J^2 |J, K\rangle = J(J+1) |J, K\rangle, \quad J_z |J, K\rangle = K |J, K\rangle,$$

$$J_{\pm} |J, K\rangle = \{J(J+1) - K(K \pm 1)\}^{1/2} |J, K \pm 1\rangle. \quad (5)$$

Связь параметров $g_{ij}^{(n)}$, $u_{ij}^{(n)}$ с обычно используемыми параметрами уотсоновского типа E_n , $A^{(n)}$, ... (при $\beta^{(n)} = 0$) установлена в [9, 10, 12]. Оператор H_{12} , описывающий взаимодействие между состояниями (1) и (2), определен следующим образом:

$$H_{12} = f_0 + f_{020} J_z^2 + f_{200} J^2 + \{J_+^2 \Psi_2(J_z + 1) + \Psi_2(J_z + 1) J_-^2\} + \{J_+^4 \Psi_4(J_z + 2) + \Psi_4(J_z + 2) J_-^4\}. \quad (6)$$

Вид функций Ψ_2 и Ψ_4 может быть найден из выражений (2.17), (2.19) в работе [11]. Обработка экспериментальных данных проводилась как с использованием разложения Ψ -функций в ряд по G -функциям (2)

$$\Psi_{2l}(J_z + l) = \sum_{ijl} g_{ijl} J^2 G^j(J_z + l), \quad i, j = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 1, 2 \quad (7)$$

(параметры α_0 , α_1 , ... в G -функции фиксировались к параметрам для основного состояния [10]), так и с использованием разложений этих функций в ряд по степеням $(J_z + l)$:

$$\Psi_{2l}(J_z + l) = \sum_{ijl} f_{2l2j2i} J^2 (J_z + l)^{2j}, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 1, 2. \quad (8)$$

Операторы H_{n3} ($n \neq 3$), описывающие взаимодействие типа Кориолиса состояния $(3) = (0, 0, 1)$ с состояниями $(2) = (0, 2, 0)$ и $(1) = (1, 0, 0)$, согласно [11] были взяты в виде

$$H_{n3} = \sum_{ij} C_{ij1}^{(n)} J^2 \{J_+(J_z + 1/2)^j - (-1)^j (J_z + 1)^j J_-\}; \quad \{J_+^3 C_3^{(n)} (J_z + 3/2) - C_3^{(n)} (J_z + 3/2) J_-^3\} + \{J_+^5 C_5^{(n)} (J_z + 5/2) - C_5^{(n)} (J_z + 5/2) J_-^5\}, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

Так же, как и для Ψ_{2l} -функций, для $C_{1+2l}^{(n)}$ -функций использовалось два разложения: по G -функциям

$$C_{1+2l}^{(n)}(J_z + l + 1/2) = \sum_{ij} g_{ij}^{(n)} J^{2i} G^j (J_z + l + 1/2), \quad i, j = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 1, 2 \quad (10)$$

с теми же параметрами, что и в G -функции из (7), и по степеням $(J_z + l + 1/2)$

$$C_{1+2l}^{(n)}(J_z + l + 1/2) = \sum_{ij,l} C_{2ij+2l}^{(n)} J^{2i} (J_z + l + 1/2)^j \quad (11)$$

(при нечетном j знак $(-)$ во втором и третьем слагаемом формулы (9) должен быть заменен на знак $(+)$).

Правил (5) достаточно, чтобы определить матричные элементы операторов $H^{(n)}$, H_{12} и H_{n3} в базе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ и, следовательно, достаточно, чтобы определить матрицу эффективного гамильтониана H , определенного этими операторами, в симметризованном базисе вращательных волновых функций $|J, K, \Gamma\rangle$, обычно используемом для молекул типа асимметричного волчка (см., например, [7, 13]). Из сравнения вычисленных (полученных в результате численной диагонализации матрицы гамильтониана H) $E^{\text{выч}}$ и экспериментальных $E^{\text{эк}}$ колебательно-вращательных уровней энергии находится оптимальный набор параметров g_{ij} , u_{ij} , f_{2i2j2l} , ..., дающий наилучшее качество описания экспериментальных данных, которое в настоящей работе характеризуется величиной

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^I (E_i^{\text{эк}} - E_i^{\text{выч}})^2 / (I - L)}. \quad (12)$$

В формуле (12) I – общее число экспериментальных уровней энергии; L – число используемых варьируемых параметров, а сама величина σ определяется в см^{-1} .

Результаты решения обратной задачи

В качестве экспериментальных данных использовались экспериментальные вращательные уровни энергии для колебательных состояний $(1, 0, 0)$, $(0, 2, 0)$ и $(0, 0, 1)$, полученные в [1, 4]. Для состояния $(0, 2, 0)$ эти данные были дополнены высоковозбужденными вращательными уровнями энергии из [6] (эти уровни помечены звездочкой в табл. 3).

Было проведено несколько серий обработок для $J \leq 10$, $J \leq 15$, $J \leq 20$ и $J \leq 30$. Значения величины σ , полученные в результате лучших обработок, приведены в табл. 1. Здесь же приведены максимальные значения K_a^{max} квантового числа K_a в используемых экспериментальных уровнях энергии, общее число уровней энергии I и число варьируемых параметров L . Значения σ из табл. 1 получены с использованием представлений (8) и (11) для операторов взаимодействия H_{12} и H_{n3} (представления (7) и (10) хотя и позволяют улучшить качество описания экспериментальных данных по сравнению с представлениями (8) и (11), но несущественно).

Таблица 1

Значения величины σ (см^{-1}), полученные для лучших обработок экспериментальных уровней энергии из первой триады резонирующих колебательных состояний молекулы H_2O

	$J \leq 10$	$J \leq 15$	$J \leq 20$	$J \leq 30$
	(0, 2, 0) (1, 0, 0) (0, 0, 1)	(0, 2, 0) (1, 0, 0) (0, 0, 1)	(0, 2, 0) (1, 0, 0) (0, 0, 1)	(0, 2, 0) (1, 0, 0) (0, 0, 1)
K_a^{max}	10 10 10	10 15 15	10 19 16	10 19 16
σ	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$17,2 \cdot 10^{-3}$
I^*	358	639	861	1001
L^{**}	73	90	106	105

* I – число экспериментальных уровней энергии [1, 4, 6].

** L – число используемых подгоночных параметров.

Остановимся на результатах отдельных обработок.

Подгонка до $J=10$. Уровни энергии описываются с экспериментальной точностью. Стандартное отклонение σ , указанное в табл. 1, получено с использованием следующих моделей для операторов H_{nm} ($n \neq m$). В операторе H_{12} , который описывает Ферми-взаимодействие, использовались слагаемые, содержащие параметры f_{000} и f_{020} ; в операторе H_{23} использовались

слагаемые с параметрами C_{001} , C_{011} и C_{013} ; в операторе H_{13} – слагаемые с параметрами C_{011} , C_{021} и C_{211} . Таким образом, уже для $J \leq 10$ в блоке взаимодействия H_{23} нужно учитывать слагаемые, имеющие в базисе $|J, K\rangle$ матричные элементы с $\Delta K = \pm 3$.

Подгонка до $J \leq 15$. По нашему мнению, именно для этих вращательных квантовых чисел существует наиболее полный и достоверный набор экспериментальных данных, позволяющих (после решения обратной задачи) провести экстраполяцию на слабые линии поглощения с большими K_a для полосы $2\nu_2$, связанной с колебанием большой амплитуды. Решение обратной задачи представлено в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Спектроскопические параметры для первой триады молекулы H_2O , полученные при подгонке уровней энергий [1, 4, 6] до $J = 15$ ($I = 639$)*

Состояние	(0, 2, 0)	(1, 0, 0)	(0, 0, 1)		
α_0	0,262438E-01 (0,392E-03)	0,737821E-02 (0,241E-04)	0,709222E-02 (0,500E-04)		
α_1	-0,412173E-04 (0,453E-05)	-0,105383E-04 (0,282E-06)			
α_2	0,648502E-07 (0,109E-07)	-0,989075E-08 (0,793E-09)			
E	3154,528E-00 (0,101E-00)	3654,161E-00 (0,101E-00)	3755,933E-00 (0,149E-02)		
β	0,148174E-02 (0,290E-03)				
g_{10}	11,911427E-00 (0,176E-03)	11,700753E-00 (0,972E-04)	11,782531E-00 (0,111E-03)		
g_{20}	-0,155392E-02 (0,278E-05)	-0,121985E-02 (0,111E-05)	-0,128462E-02 (0,193E-05)		
g_{30}	0,721369E-06 (0,144E-07)	0,431144E-06 (0,272E-08)	0,577403E-06 (0,123E-07)		
g_{40}			-0,302445E-09 (0,257E-10)		
g_{01}	23,679196E-00 (0,910E-03)	15,428808E-00 (0,508E-03)	14,866811E-00 (0,230E-03)		
g_{11}	0,108873E-01 (0,340E-04)	0,571342E-02 (0,151E-04)	0,573204E-02 (0,967E-05)		
g_{21}	0,178394E-04 (0,365E-06)	-0,976526E-06 (0,634E-07)	-0,193477E-05 (0,443E-07)		
g_{31}	-0,186337E-07 (0,168E-08)				
g_{02}	0,768265E-01 (0,911E-02)	-0,233530E-02 (0,111E-03)	-0,264709E-02 (0,884E-05)		
g_{12}	-0,327808E-03 (0,226E-04)	-0,465859E-04 (0,111E-05)	-0,890196E-05 (0,997E-07)		
g_{22}	-0,496391E-06 (0,399E-07)	-0,840450E-07 (0,418E-08)	-0,337078E-07 (0,153E-08)		
g_{13}	0,412918E-05 (0,109E-06)	0,304614E-06 (0,694E-08)	0,133911E-06 (0,515E-08)		
g_{33}	0,109244E-10 (0,829E-12)				
g_{04}	-0,340048E-05 (0,787E-07)	-0,198239E-06 (0,453E-08)	-0,120657E-06 (0,427E-08)		
g_{24}	-0,292551E-10 (0,242E-11)				
u_{00}	1,465789E-00 (0,138E-03)	1,299527E-00 (0,126E-00)	1,323171E-00 (0,697E-04)		
u_{10}	-0,643620E-03 (0,158E-05)	-0,493075E-03 (0,639E-06)	-0,523511E-03 (0,150E-05)		
u_{20}	0,332046E-06 (0,734E-08)	0,214546E-06 (0,159E-08)	0,290756E-06 (0,105E-07)		
u_{30}			-0,160700E-09 (0,228E-10)		
u_{01}	-0,950059E-02 (0,429E-04)	-0,118478E-02 (0,807E-05)	-0,124265E-02 (0,583E-05)		
u_{11}	-0,380346E-05 (0,197E-06)	-0,897478E-07 (0,455E-07)	-0,758025E-06 (0,343E-07)		
u_{02}	0,429226E-03 (0,719E-05)	0,276357E-04 (0,169E-06)	0,270011E-04 (0,144E-06)		
u_{03}	-0,936045E-05 (0,340E-06)	-0,171121E-06 (0,319E-08)	-0,153580E-06 (0,360E-08)		
u_{13}			-0,114478E-09 (0,708E-11)		
u_{04}	0,849470E-07 (0,502E-08)	0,208870E-09 (0,181E-10)	0,304128E-09 (0,806E-11)		
u_{05}	-0,393372E-09 (0,305E-10)				
П а р а м е т р ы в з а и м о д е й с т в и я					
Ферми-взаимодействие		Взаимодействие типа Кориолиса			
H_{12}		H_{23}	H_{13}		
f_0	38,154E-00 (0,664E-00)	C_{001}	0,596E-00 (0,102E-01)	C_{011}	-0,326E-00 (0,598E-03)
f_{020}	-0,144E-00 (0,595E-02)	C_{211}	-0,111E-04 (0,534E-05)	C_{021}	-0,912E-02 (0,631E-03)
f_{200}	0,275E-02 (0,847E-03)	C_{023}	0,132E-04 (0,846E-06)	C_{031}	-0,951E-03 (0,751E-04)
f_{002}	0,281E-02 (0,514E-03)	C_{043}	-0,159E-06 (0,169E-07)	C_{211}	-0,276E-03 (0,225E-04)
f_{022}	-0,112E-03 (0,222E-04)			C_{213}	0,608E-06 (0,142E-06)
f_{024}	0,343E-06 (0,664E-07)			C_{033}	-0,166E-05 (0,179E-06)

*В скобках указаны стандартные отклонения для параметров.

Полученные параметры соответствуют стандартному отклонению $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ из табл. 1. Ряд предсказанных уровней энергии для состояния $(0, 2, 0)$ представлен в табл. 3. В этой же таблице представлены погрешности восстановления $\Delta E = E^{\text{экс}} - E^{\text{выч}}$ отдельных уровней энергии (в 10^{-3} см^{-1}). Заметим, что значения некоторых предсказанных уровней энергии $[J, K_a, K_c]$ для состояния $(0, 2, 0)$ значительно (более чем на $70 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) расходятся со значениями этих уровней энергии из [5]. Это следующие уровни энергии: [11, 6, 6], [11, 7, 5], [12, 5, 7], [12, 6, 7], [13, 2, 12], [13, 3, 11], [13, 4, 10], [14, 2, 12], [14, 3, 12], [14, 6, 9]. Причина такого расхождения может быть выяснена при последующем детальном анализе экспериментальных данных, затрагивающих указанные уровни энергии.

Подгонка до $J=20$. Результаты решения обратных задач для $J \leq 20$, помещенные в таблицы, аналогичные табл. 2 и 3, занимают много места и поэтому здесь не приводятся; они могут быть представлены всем заинтересованным лицам. Укажем лишь, что для получения стандартного отклонения $\sigma = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ из табл. 1 для блока взаимодействия H_{12} использовались 7 параметров и Ψ_{2l} функции (8) с $l = 1, 2$. Для оператора H_{23} использовались 6 параметров и C_{1+2l} функции (11) с $l = 1, 2$ и, наконец, для оператора H_{13} – использовались 9 параметров и функция C_3 (11). Кроме того, ряд уровней энергии, приведенных в [4], был исключен из обработки, так как эти уровни препятствуют хорошей сходимости обратной задачи и значения которых, по нашему мнению, должны быть уточнены экспериментально.

Подгонка до $J=30$. Для $20 \leq J \leq 30$ есть только экспериментальные уровни энергии для двух состояний $(1, 0, 0)$ и $(0, 0, 1)$, причем начиная с $J \geq 25$ только отдельные уровни с малыми значениями квантового числа K_a [4]. Ряд уровней энергии (по той же причине, что и в подгонке до $J=20$) был опущен при решении обратной задачи. В блоках взаимодействия H_{nm} учитывались слагаемые, имеющие в базисе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ матричные элементы $\langle J, K | H_{nm} | J, K + \Delta K \rangle$ с $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$. Несмотря на то, что для $20 \leq J \leq 30$ существует ограниченный набор экспериментальной информации, полученный результат имеет важное значение, так как он характеризует качество предложенной модели для эффективного гамильтониана, которая позволяет обрабатывать вращательные состояния молекулы с большими значениями вращательных квантовых чисел.

Таблица 3

Вычисленные ($E^{\text{выч}}$) уровни энергии для первой триады колебательных состояний молекулы H_2O , а также их отклонения $\Delta E = (E^{\text{экс}} - E^{\text{выч}}) 10^3$ от экспериментальных значений (значения из [6] отмечены звездочкой)

J	K_a	K_c	$(0, 2, 0)$		$(1, 0, 0)$		$(0, 0, 1)$	
			$E^{\text{выч}}$	ΔE	$E^{\text{выч}}$	ΔE	$E^{\text{выч}}$	ΔE
0	0	0	3151,6319	-1,78	3657,0580	-4,85	3755,9332	-3,60
1	0	1	3175,4429	-1,39	3680,4574	-3,80	3779,4974	-3,94
1	1	1	3196,0931	0,41	3693,2981	-4,30	3791,7035	-1,35
1	1	0	3201,9118	1,76	3698,4951	-3,38	3796,9843	-2,48
2	0	2	3221,9627	-1,18	3725,9439	-1,78	3825,2167	-2,15
2	1	2	3237,9178	-0,35	3734,8998	-2,63	3833,5789	-1,96
2	1	1	3255,3431	3,15	3750,4654	-0,58	3849,3875	-1,82
2	2	1	3316,1429	2,59	3788,6980	-3,36	3885,7364	1,60
2	2	0	3317,2080	3,03	3789,9725	-3,04	3887,1130	1,99
3	0	3	3289,2447	-1,94	3791,3725	-0,53	3890,8321	-2,48
3	1	3	3299,9923	-0,82	3796,5408	-1,23	3895,5897	-1,06
3	1	2	3334,6228	3,93	3827,3908	2,44	3926,8638	-1,36
3	2	2	3387,6783	2,68	3858,8762	-0,64	3956,6640	2,47
3	2	1	3392,7462	3,18	3864,7631	0,59	3962,9165	1,58
3	3	1	3500,5115	-0,13	3935,2149	-4,18	4030,0658	3,96
3	3	0	3500,6392	-0,04	3935,3484	-3,25	4030,3021	4,29
4	0	4	3375,3011	-2,93	3875,0165	0,64	3974,6327	-1,22
4	1	4	3381,7063	-1,86	3877,5749	0,43	3977,2621	-0,53
4	1	3	3438,5715	4,02	3927,7992	3,53	4027,8049	-0,49
4	2	3	3482,0624	2,11	3951,3137	1,37	4050,0500	2,47
4	2	2	3495,9361	3,78	3966,5557	3,60	4066,1214	1,16
4	3	2	3597,8670	-0,67	4030,8389	-0,03	4125,1483	0,56
4	3	1	3598,7281	-0,71	4031,8537	-0,38	4126,4635	-0,01

Продолжение табл. 3

J	K _a	K _c	E ^{выч}		E ^{выч}		E ^{выч}	
			(0, 2, 0)	ΔE	(1, 0, 0)	ΔE	(0, 0, 1)	ΔE
4	4	1	3746,7643	-1,30	4135,0184	-0,52	4224,8135	2,85
4	4	0	3746,7776	-1,66	4134,7995	-0,94	4224,8476	3,44
5	0	5	3478,9902	-3,36	3976,3067	1,51	4076,1442	-0,87
5	1	5	3482,4823	-1,98	3977,4550	1,50	4076,8964	-0,16
5	1	4	3565,4525	2,40	4049,5324	3,95	4149,8995	-0,24
5	2	4	3598,5140	2,06	4065,1299	1,82	4165,4704	6,66
5	2	3	3626,9204	2,14	4095,9147	5,65	4195,9701	0,88
5	3	3	3719,4940	-0,99	4150,2852	1,78	4244,3049	-0,14
5	3	2	3722,7332	-1,75	4153,9364	1,70	4248,1529	-0,63
5	4	2	3868,8745	-1,22	4257,7839	2,88	4345,2706	1,47
5	4	1	3868,9888	-1,88	4256,2383	3,03	4345,5579	1,55
5	5	1	4050,5032	0,99	4381,9076	-3,92	4468,6930	0,17
5	5	0	4050,5121	0,86	4381,9076	-3,92	4468,6976	0,50
6	0	6	3600,0554	-2,81	4095,3135	1,84	4195,4777	-0,48
6	1	6	3601,8603	-1,07	4095,8013	2,06	4195,8182	-0,18
6	1	5	3713,0819	0,37	4190,2602	2,10	4290,7571	0,41
6	2	5	3736,1690	2,02	4199,3899	1,40	4296,5630	0,65
6	2	4	3784,6795	-0,36	4249,5202	3,74	4350,6987	0,82
6	3	4	3864,9669	-0,60	4292,9081	1,81	4387,2349	-0,07
6	3	3	3873,7977	-3,75	4308,2067	5,07	4408,0278	1,41
6	4	3	4015,5168	-1,68	4394,4620	2,39	4490,0640	0,17
6	4	2	4016,0556	-2,54	4401,9375	4,32	4491,3700	-0,07
6	5	2	4197,3366	1,89	4526,7186	1,00	4613,5278	-1,18
6	5	1	4197,3591	3,49	4526,7190	1,31	4613,5747	-1,53
6	6	1	4407,0458	0,93	4677,8796	-3,53	4759,8554	-2,71
6	6	0	4407,1575	1,44	4677,8798	-3,71	4759,8560	-3,30
7	0	7	3738,6104	-1,13	4232,1926	2,30	4332,7739	0,81
7	1	7	3739,5186	0,43	4232,3822	2,24	4332,9121	0,67
7	1	6	3879,3367	0,06	4348,4153	-0,38	4448,9709	0,03
7	2	6	3894,1660	1,83	4353,2323	-0,15	4452,3524	0,66
7	2	5	3967,4904	-1,35	4426,0605	1,85	4527,9488	0,95
7	3	5	4033,6143	1,42	4457,8191	-0,30	4553,2740	-0,25
7	3	4	4052,8429	-5,99	4484,9900	2,54	4586,6837	-0,44
7	4	4	4186,5709	0,61	4363,9865	3,41	4658,9757	-0,68
7	4	3	4188,3991	-4,83	4572,4429	3,27	4663,1513	-0,15
7	5	3	4368,5440	3,27	4695,8349	1,90	4782,6647	-2,30
7	5	2	4368,6356	2,13	4695,8340	2,53	4782,9228	-2,73
7	6	2	4578,8801	5,24	4846,7714	2,94	4929,0651	-2,82
7	6	1	4578,9756	1,27	4846,7736	1,83	4929,0723	0,14
7	7	1	4812,1945	-1,25	5020,0295	-2,49	5096,2489	-3,56
7	7	0	4812,1946	-2,06	5020,0295	-2,51	5096,2489	-3,63
8	0	8	3894,7979	1,80	4387,3628	-4,29	4488,0906	0,01
8	1	8	3895,2507	2,14	4387,0609	2,47	4488,1455	0,67
8	1	7	4062,8393	-2,77	4523,5920	-2,70	4624,3036	-0,62
8	2	7	4071,7321	1,64	4525,9672	-2,39	4625,9371	0,54
8	2	6	4173,2271	-1,71	4622,9077	-1,34	4725,0618	0,80
8	3	6	4224,5848	3,99	4644,0029	-3,80	4741,0678	-0,16
8	3	5	4259,8827	-1,46	4689,3295	-0,42	4792,3411	-0,17
8	4	5	4381,7356	-1,17	4756,3937	0,53	4851,5391	-0,54
8	4	4	4386,3135	0,54	4769,0379	0,88	4861,8028	0,92
8	5	4	4564,0344	-0,77	4889,4596	-1,78	4976,0463	-2,40
8	5	3	4564,3677	0,80	4889,4040	0,88	4977,0475	-3,15
8	6	3	4774,8035	9,55	5039,6249	2,89	5122,3512	1,74
8	6	2	4775,0872	1,66	5039,6395	2,93	5122,3965	-3,62
8	7	2	5008,9629	-6,84	5213,2661	2,32	5289,9605	0,28
8	7	1	5008,9632	-7,09	5213,2665	3,75	5289,9616	0,23
8	8	1	5261,4742*	-0,23	5406,5536	-3,38	5475,7571	-0,75
8	8	0	5261,4742*	-0,23	5406,5536	-3,38	5475,7572	-0,76
9	0	9	4068,7008	3,38	4559,7063	1,22	4661,4268	0,04
9	1	9	4068,9272	3,92	4559,7504	2,59	4661,4487	0,27
9	1	8	4263,1529	-2,63	4715,9720	-4,32	4816,9925	-0,61
9	2	8	4268,2412	1,62	4717,1094	-3,49	4817,7365	-0,20
9	2	7	4399,5420	1,97	4837,7036	-3,57	4939,7942	0,84
9	3	7	4436,9385	9,71	4850,4478	-10,53	4949,0036	-0,18

В.И. Стариков

Продолжение табл. 3

J	K _a	K _c	E ^{выч}		E ^{выч}		E ^{выч}	
			(0, 2, 0)	ΔE	(1, 0, 0)	ΔE	(0, 0, 1)	ΔE
9	3	6	4493,8067	-0,82	4918,2376	-2,54	5022,2811	0,93
9	4	6	4600,4947		4971,2643	-3,79	5067,0784	-1,44
9	4	5	4611,8049	-9,56	4992,1219	0,20	5087,0143	3,18
9	5	5	4783,6422		5108,3579	-8,19	5193,4601	-2,81
9	5	4	4784,6670	2,84	5107,7324	-2,51	5196,5037	-2,25
9	6	4	4994,7034		5256,3826	-0,33	5339,6445	-2,51
9	6	3	4996,3361	-3,88	5256,4490	-0,63	5339,8467	1,05
9	7	3	5229,5782	6,04	5430,1776	7,38	5507,4766	-0,62
9	7	2	5229,5799*	0,07	5430,1804	7,01	5507,4841	1,87
9	8	2	5483,3246*	1,39	5624,3849	4,65	5694,0478	1,79
9	8	1	5483,3246*	-0,63	5624,3850	4,60	5694,0480	1,64
9	9	1	5749,9185*	2,47	5836,9923	-6,30	5896,2713	-0,34
9	9	0	5749,9185*	1,47	5836,9923	-6,30	5896,2713	-0,34
10	0	10	4260,3483		4750,3617	2,42	4852,7502	-0,46
10	1	10	4260,4629	4,24	4750,3868	1,24	4852,7569	-0,10
10	1	9	4480,3972	0,39	4925,7930	-3,38	5027,2591	-2,39
10	2	9	4483,2313	-5,08	4926,3525	-2,77	5027,5674	-6,36
10	2	8	4644,2175		5069,0932	-2,70	5171,0604	-0,08
10	3	8	4669,7373	-0,99	5076,2737	-2,91	5175,9553	0,85
10	3	7	4752,7271	16,79	5169,0409	-0,85	5273,6311	1,83
10	4	7	4842,1245	11,80	5207,8079	-5,45	5304,7293	-0,80
10	4	6	4864,3817	2,87	5246,8092	-5,69	5355,2726	-9,55
10	5	6	5027,0762	-7,51	5334,9867	1,76	5434,4854	-1,11
10	5	5	5029,8126	-2,13	5351,4142	-6,64	5442,1003	-2,40
10	6	5	5238,3875*	-1,50	5496,9863	-6,64	5580,8203	2,38
10	6	4	5237,4194*	2,62	5497,2194	-3,23	5581,5277	-3,34
10	7	4	5473,8032*	0,79	5670,6154	3,77	5748,6624	-0,04
10	7	3	5473,8121*	-10,13	5670,6297	7,39	5748,6998	-1,31
10	8	3	5728,6637*	-1,72	5865,6017	4,33	5935,8289	3,08
10	8	2	5728,6639*	-2,86	5865,6021	6,00	5935,8301	2,87
10	9	2	5996,6323*	6,71	6079,9766	-0,36	6139,3215	1,07
10	9	1	5996,6323*	6,71	6079,9766	-0,37	6139,3216	1,05
10	10	1	6318,9123*	2,73	6264,7414	-6,94	6355,7338	5,75
10	10	0	6318,9123*		6264,7414	-6,94	6355,7338	5,75
11	0	11	4469,7352	0,00	4958,9015	2,46	5062,0121	4,90
11	1	11	4469,7944	1,44	4958,9364	0,48	5062,0151	5,05
11	1	10	4714,8253	1,69	5153,1940	-2,95	5255,2084	-1,58
11	2	10	4716,3851	-1,24	5153,5390	-1,05	5255,3499	-2,84
11	2	9	4905,6620	-11,63	5316,8085	-6,14	5418,8044	-0,48
11	3	9	4922,1012		5320,8950	-3,17	5421,2676	0,68
11	3	8	5034,3723		5439,0535	4,33	5543,6341	3,32
11	4	8	5105,7188		5465,0575	-1,01	5563,4004	0,13
11	4	7	5144,4135*	-2,54	5524,5774	-5,45	5631,8432	-4,63
11	5	7	5293,7923*	0,73	5601,5341	-3,12	5698,4901	-0,88
11	5	6	5300,1872*	-8,24	5621,3408	-6,40	5714,5339	1,09
11	6	6	5505,6242*	0,84	5761,4107	-3,93	5845,6537	1,09
11	6	5	5505,1692*	5,76	5762,0651	-4,77	5847,7090	0,76
11	7	5	5741,3872*	2,77	5934,4229	-0,42	6013,3668	0,36
11	7	4	5741,4225*	5,48	5934,4802	-1,45	6013,5120	-0,72
11	8	4	5997,1779*	-1,85	6129,9826	-0,02	6200,8890	4,09
11	8	3	5997,1784*	-2,35	6129,9850	1,66	6200,8956	1,69
11	9	3	6266,3740*	-3,95	6346,1070	0,88	6405,5143	5,31
11	9	2	6266,3740*	-0,97	6346,1071	0,82	6405,5145	5,11
11	10	2	6589,3894		6534,1662	6,04	6623,6703	-0,75
11	10	1	6589,3894		6534,1662	6,04	6623,6703	-0,76
11	11	1	6867,9577		6785,6013	-0,07	6852,1648	-3,42
11	11	0	6867,9577		6785,6013	-0,07	6852,1648	-3,42
12	0	12	4696,8357		5186,3515	-12,46	5289,1544	-0,54
12	1	12	4696,8673	-11,19	5184,7346	2,83	5289,1552	-1,32
12	1	11	4966,6352	4,11	5398,2538	-5,56	5500,8600	-1,87
12	2	11	4967,4927	2,53	5399,3303	5,09	5500,9192	-1,78
12	2	10	5182,1092	-4,04	5581,1120	0,96	5683,3345	1,20
12	3	10	5193,9123		5579,4976	-5,35	5684,5310	-3,65
12	3	9	5336,3085		5726,0527	11,09	5830,2561	3,33
12	4	9	5389,5413		5742,0340	-2,91	5841,8609	2,74

Продолжение табл. 3

J	K_a	K_c	$E^{в\ddot{y}ч}$		ΔE		$E^{в\ddot{y}ч}$		ΔE	
			$(0, 2, 0)$		$(1, 0, 0)$		$(0, 0, 1)$			
			$E^{в\ddot{y}ч}$	ΔE	$E^{в\ddot{y}ч}$	ΔE	$E^{в\ddot{y}ч}$	ΔE	$E^{в\ddot{y}ч}$	ΔE
12	4	8	5450,8929		5826,1389	-2,74	5933,5465	-0,16		
12	5	8	5587,5127	10,58	5887,7655	2,90	5984,6757	2,34		
12	5	7	5596,4357		5918,1764	6,18	6013,4509	0,25		
12	6	7	5796,1274		6049,8538	-3,61	6133,7730	-1,29		
12	6	6	5796,4390		6051,2748	2,12	6138,8920	-0,54		
12	7	6	6032,0662		6221,4346	0,22	6301,4081	0,16		
12	7	5	6032,1830		6221,6249	-1,78	6301,8754	-3,66		
12	8	5	6288,5468		6417,2998	-3,84	6489,0078	10,57		
12	8	4	6288,5471		6417,3105	-9,42	6489,0359	3,91		
12	9	4	6558,7687		6635,1096	1,75	6694,5761	2,85		
12	9	3	6558,7688		6635,1100	1,81	6694,5773	2,81		
12	10	3	6882,8778		6825,8948	-6,22	6914,3571	-0,74		
12	10	2	6882,8778		6825,8948	-6,23	6914,3572	-0,78		
12	11	2	7166,3668		7077,5787	-2,04	7145,1098	-5,88		
12	11	1	7166,3668		7077,5787	-2,04	7145,1098	-5,88		
12	12	1	7464,0856		7328,0727	9,03	7383,6792	-2,00		
12	12	0	7464,0856		7328,0727	9,03	7383,6792	-2,00		
13	0	13	4941,6113	4,27	5429,1198	6,08	5534,1149	-2,51		
13	1	13	4941,6292		5429,1294	-12,59	5534,1140	-1,58		
13	1	12	5235,9371		5662,4711	6,82	5764,1877	0,22		
13	2	12	5236,4119		5660,4017	8,88	5764,2070	1,20		
13	2	11	5477,0608		5862,3405	1,96	5964,9163	-2,76		
13	3	11	5483,1813		5862,4703	-6,15	5965,4771	2,69		
13	3	10	5654,7563		6028,8423	18,01	6132,6420	10,94		
13	4	10	5695,8682		6037,8610	11,84	6139,0249	7,28		
13	4	9	5781,9810		6148,6861	0,28	6256,0197	1,01		
13	5	9	5896,7707		6194,2915	-3,30	6292,1205	-0,98		
13	5	8	5919,0340		6241,5291	3,40	6336,0414	4,29		
13	6	8	6109,5253		6363,5641	10,66	6444,6330	2,41		
13	6	7	6111,4403		6365,3777	2,98	6455,7465	10,16		
13	7	7	6345,5613		6531,4763	-3,05	6612,5485	2,56		
13	7	6	6345,8971		6532,0163	7,86	6613,8378	-3,93		
13	8	6	6602,4579		6727,3207	-5,81	6799,9543	2,02		
13	8	5	6602,4496		6727,3596	-1,42	6800,0531	-0,58		
13	9	5	6873,4453		6946,7012	-8,68	7006,2281	-0,43		
13	9	4	6873,4460		6946,7028	-8,30	7006,2333	0,66		
13	10	4	7198,9203		7139,5889	1,22	7227,4690	-4,61		
13	10	3	7198,9203		7139,5889	1,18	7227,4692	-4,80		
13	11	3	7486,4021		7391,6764	-2,22	7460,3580	-7,78		
13	11	2	7486,4021		7391,6764	-2,22	7460,3580	-7,79		
13	12	2	7789,3277		7644,4397	-3,30	7701,7427	6,58		
13	12	1	7789,3277		7644,4397	-3,30	7701,7427	6,58		
13	13	1	8094,2621		7901,2015	-4,50	7948,4957	0,75		
13	13	0	8094,2621		7901,2015	-4,50	7948,4957	0,75		
14	0	14	5204,0148		5690,8809	-2,47	5796,9436	-1,24		
14	1	14	5204,0258		5690,8815	0,92	5796,8896	3,67		
14	1	13	5522,7706		5940,5333	8,85	6045,1699	5,16		
14	2	13	5523,0374		5940,6298	9,53	6045,1423	-1,35		
14	2	12	5786,9356		6161,1436	-17,15	6263,7050	-5,02		
14	3	12	5790,5184		6160,3744	3,15	6263,9249	-0,37		
14	3	11	5993,2019		6347,2731		6451,0935	-10,37		
14	4	11	6019,8156		6351,8265		6454,1276	0,04		
14	4	10	6134,9946		6489,6355		6596,2212	0,62		
14	5	10	6229,9080		6520,5771		6619,7894	-5,60		
14	5	9	6267,9664		6589,7453	1,20	6705,5889	2,84		
14	6	9	6445,0898		6676,4669	3,18	6777,5267	7,14		
14	6	8	6450,3877		6705,0504	-13,44	6798,7266	-8,81		
14	7	8	6681,5745		6864,3844	6,64	6946,4613	0,47		
14	7	7	6682,4335		6865,7171	12,05	6949,5838	-4,89		
14	8	7	6938,6295		7059,8089	-4,74	7133,4787	5,76		
14	8	6	6938,5765		7059,9306	8,36	7133,7785	2,00		
14	9	6	7210,0456		7280,5900	5,15	7340,1867	-4,45		
14	9	5	7210,0484		7280,5962	6,53	7340,2064	-6,60		
14	10	5	7537,0283		7474,9445	5,70	7562,6780	-2,16		
14	10	4	7537,0284		7474,9447	5,47	7562,6789	-3,11		
14	11	4	7827,2040		7727,5410	-4,66	7797,5428	-0,18		

В.И. Стариков

J	K_a	K_c	$E^{\text{выч}}$		ΔE		$E^{\text{выч}}$		ΔE	
			$(0, 2, 0)$		$(1, 0, 0)$		$(0, 0, 1)$			
			$E^{\text{выч}}$	ΔE	$E^{\text{выч}}$	ΔE	$E^{\text{выч}}$	ΔE	$E^{\text{выч}}$	ΔE
14	11	3	7827,2040		7727,5410	-4,67	7797,5428	-0,21		
14	12	3			7982,5102	-4,11	8041,6029	-1,36		
14	12	2			7982,5102	-4,11	8041,6029	2,24		
14	13	2			8242,3027	12,56	8291,7792	2,65		
14	13	1			8242,3027	12,56	8291,7792	2,65		
14	14	1			8505,2120	-3,14	8544,9450	-0,39		
14	14	0			8505,2120	-3,14	8544,9450	-0,39		
15	0	15	5483,9915		5970,2097	-0,62	6077,1141	-4,05		
15	1	15	5483,9993		5970,2083	0,85	6077,1121	-1,96		
15	1	14	5827,1253		6238,2050	9,99	6343,4296	14,91		
15	2	14	5827,2789		6238,2305	-10,03	6342,5278	1,61		
15	2	13	6113,6020		6474,7034	3,62	6578,8805	-8,80		
15	3	13	6115,7484		6475,4522	-12,80	6579,7493	-5,54		
15	3	12	6345,9226	1,33	6682,0096	-4,23	6784,6931			
15	4	12	6362,6040		6683,3950		6786,6822	2,80		
15	4	11	6510,4647		6847,1478		6952,1886	-2,55		
15	5	11	6584,4673		6865,8165		6966,5828	0,41		
15	5	10	6642,1206		6960,3928	-2,62	7074,4901			
15	6	10	6803,5112		7032,7140		7131,6285	0,93		
15	6	9	6813,4265		7070,6791		7167,3475	0,88		
15	7	9	7039,7818		7220,1064		7302,7124	3,82		
15	7	8	7041,7653		7222,9599	-3,74	7309,4753			
15	8	8	7296,8061		7414,5244		7489,2982	5,64		
15	8	7	7296,6335		7414,8596	-1,62	7490,1017	-1,44		
15	9	7	7568,2341		7636,4775	-4,13	7696,1628	-3,02		
15	9	6	7568,2446		7636,4980	2,34	7696,2266			
15	10	6	7896,7159		7831,6882	-5,22	7919,6548	-2,61		
15	10	5	7896,7164		7831,6893	-4,07	7919,6586	-0,38		
15	11	5			8084,8337	5,57	8156,2994	0,79		
15	11	4			8084,8338	5,53	8156,2996	0,62		
15	12	4			8341,8930	-4,45	8402,8656	7,24		
15	12	3			8341,8930	-4,45	8402,8656	7,24		
15	13	3			8604,5943	6,91	8656,3038	-6,17		
15	13	2			8604,5943	6,91	8656,3038	-6,17		
15	14	2			8871,1240	-6,29	8913,5635	0,05		
15	14	1			8871,1240	-6,29	8913,5635	0,05		
15	15	1			9138,9570	2,11	9171,4830	-1,13		
15	15	0			9138,9570	2,11	9171,4830	-1,13		

Заключение

В работе проведен новый анализ экспериментальных данных для первой триады резонирующих состояний молекулы H_2O . Анализ проведен с использованием новых представлений для эффективного гамильтониана молекулы, что позволило существенно увеличить число обрабатываемых уровней энергий I ($I = 358$ для $J \leq 10$, $I = 639$ для $J \leq 15$, $I = 861$ для $J \leq 20$ и $I = 1001$ для $J \leq 30$) в сравнении с предыдущим анализом (в работе [7] $I = 470$ для $J \leq 16$). Точность восстановления наиболее полного и наиболее надежного набора экспериментальных данных (для $J \leq 15$) близка к экспериментальной. Полученные при решении обратной задачи значения спектроскопических постоянных позволяют проводить расчеты слабых линий поглощения в полосах ν_1 , $2\nu_2$, ν_3 . В частности, для полосы $2\nu_2$ могут быть использованы значения вычисленных уровней энергий для состояния $(0, 2, 0)$ из табл. 3.

В заключение выражаю благодарность С.Н. Михайленко, предоставившему автору программу решения обратной спектроскопической задачи для молекулы типа H_2O с учетом новых моделей эффективного гамильтониана.

Работа поддержана Международным фондом научных исследований, гранты N Y3000, Y3300.

1. Camy-Peyret C., Flaud J. M. // Thesis Universite Pierre and Marie Curie. Paris, 1975.
2. Pugh L. A. // Ph. D. dissertation. The Ohio State University, 1972. 646 p.

3. Pugh L. A., Narahary Rao K. // J. Mol. Phys. 1973. V. 47. P. 403–408.
4. Flaud J. M., Camy-Peyret C., Maillard J. P. // Mol. Phys. 1976. V. 32. N 2. P. 499–522.
5. Toth R. A. // J. Opt. Soc. Am. B. 1993. V. 10. N 9. P. 1521–1541.
6. Keppler K. A., Winnewisser B. P., Winnewisser M., Narahary Rao K., Mikhailenko S. N., Starikov V. I., Tyuterev V. I. G. // SPIE. 1993. V. 2205. P. 264–268.
7. Flaud J. M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. P. 142–150.
8. Стариков В. И., Тюттерев Вл. Г. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 1. С. 75–79.
9. Starikov V. I., Tashkun S. A., Tyuterev V. I. G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 130–147.
10. Tyuterev V. I. G., Starikov V. I., Tashkun S. A., Mikhailenko S. N. // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. P. 38–58.
11. Стариков В. И. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 1. С. 109–118.
12. Tyuterev V. I. G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 97–129.
13. Kwan Y. Y. // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 260–280.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
15 сентября 1995 г.

V. I. Starikov. New Analysis of Experimental Data for the First Triad of H₂O Molecule Interacting States.

A new analysis of experimental data for the first triad (1, 0, 0), (0, 2, 0), and (0, 0, 1) of interacting vibrational states of H₂O molecule was performed. A new theoretical model for centrifugal distortion Hamiltonian of nonrigid H₂X type molecule was used. This model enables one to increase significantly (by comparison with the earlier one) the number of fitted energy levels (up to $J=30$) and to improve the quality of the fitting.