

А.Д. Быков, Б.А. Воронин, О.В. Науменко, Т.М. Петрова, Л.Н. Синица

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ СОСТОЯНИЙ (011), (200), (120) И (040) МОЛЕКУЛЫ HD¹⁶O*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 12.07.99 г.

В рамках метода эффективного гамильтониана проведен анализ вращательного энергетического спектра четырех колебательных состояний (200), (120), (040) и (011) молекулы HD¹⁶O [9]. Эффективный гамильтониан учитывал все возможные резонансные взаимодействия между близкими по энергии уровнями, для учета сильного центробежного эффекта применены аппроксиманты Паде–Бореля. Определены резонансные взаимодействия, влияющие на спектр, вращательные, центробежные и резонансные постоянные, исправлена идентификация некоторых линий, 62 спектроскопических параметра воспроизводят 407 исходных экспериментальных уровней с высокой точностью 0,0030 см⁻¹. Данный набор спектроскопических постоянных позволяет рассчитать спектр с точностью, близкой к точности измерений.

1. Введение

Детальное знание колебательно-вращательных спектров поглощения молекулы воды и ее основных изотопных модификаций необходимо для решения задач спектроскопии атмосферы. Поглощение на линиях HD¹⁶O может дать существенные поправки как в случае лазерных, узкополосных измерений пропускающей атмосферы, так и в случае измерений в широких спектральных областях.

Как известно, эффективным способом определения необходимой спектральной информации являются расчеты в рамках полумпирического метода эффективных гамильтонианов, поскольку данный метод позволяет вычислить положения и интенсивности слабых или перекрывающихся линий с точностью, сравнимой с точностью измерений. Однако достоверность результатов, получаемых методом эффективного гамильтониана, зависит от учета внутримолекулярных взаимодействий, в том числе и от возможности воспроизвести схему случайных резонансов (Ферми, Кориолиса, Дарлинг–Деннисона и т.д.), «возмущающих» положения и интенсивности спектральных линий.

Молекула HDO наряду с основной изотопной модификацией H₂¹⁶O является атмосферной молекулой, и параметры ее спектральных линий занесены в известные атласы HITRAN и GEISA. Вращательная структура энергетического спектра возбужденных колебательных состояний HD¹⁶O исследована значительно хуже по сравнению с H₂¹⁶O как экспериментально, так и теоретически (см. для справок литературные ссылки в [1]). Колебательно-вращательная динамика молекулы HD¹⁶O отличается от динамики основной модификации, что обусловлено несимметричным изотопзамещением, понижающим симметрию молекулы, большим относительным изменением массы замещаемого атома и иным по сравнению с H₂O соотношением частот нормальных колебаний. Как следствие, схема случайных резонансов меняется.

В [2, 3] показано, что для нижних колебательных состояний HD¹⁶O необходимо учитывать только резонанс Ферми, обусловленный «обменом» кванта валентного колебания ν_1 и двух квантов изгибного колебания $2\nu_2$. В [4] анализировались вращательные подуровни колебательных состояний (101) и (021), при этом учитывался только резонанс

указанного типа. В [1,5–7] обнаружено, что состояния типа (00 ν_3), соответствующие колебанию связи OH, можно рассматривать как изолированные, в [8] показано, что резонанс высокого порядка между колебательными состояниями (210) и (050) приводит к сильному перемешиванию волновых функций этих состояний, вследствие чего в спектре наблюдаются многочисленные линии слабой полосы $5\nu_2$ HDO с квантовыми числами $J \leq 8$ и $K_a \leq 2$, «заимствующие интенсивности» от сильных линий полосы $2\nu_1 + \nu_2$. Необходимо отметить, что «прямой» резонанс Ферми между колебательными состояниями (210) и (130) оказался слишком слабым, чтобы привести к резонансному перераспределению интенсивностей и усилению линий полосы $\nu_1 + 3\nu_2$. Заметим также, что для молекулы H₂O состояние (050) возмущено слабо и при обычных условиях линии полосы $5\nu_2$ практически отсутствуют в спектре.

С другой стороны, резонансы, соответствующие взаимодействию валентных колебаний ν_1 и ν_3 в HDO, слабые из-за разницы в 1000 см⁻¹ между гармоническими частотами ω_1 и ω_3 . В [1] обнаружено слабое перемешивание вращательных подуровней с $J > 10$ колебательных состояний (002) и состояний (012), (111), (101), (031).

Таким образом, ясной картины резонансных взаимодействий в HDO нет даже для нижних колебательных состояний, тем более, что схема резонансов для высоковозбужденных состояний отсутствует. В данной работе для теоретического анализа взаимодействующих состояний (011), (200), (120) и (040), переходы на которые образуют спектр поглощения HDO в диапазоне 4719–5843 см⁻¹, в качестве исходной экспериментальной информации использовались центры и интенсивности линий из [9]. Целью работы является изучение резонансных взаимодействий между высоковозбужденными колебательными состояниями HDO, определение вращательных, центробежных, резонансных постоянных исследуемых состояний, позволяющих рассчитывать исходные и предсказывать новые КВ-уровни с высокой точностью. Полученные параметры предполагается далее использовать для анализа экспериментальных интенсивностей и восстановления параметров эффективного дипольного момента, необходимых для создания базы данных параметров линий поглощения HDO около 2 мкм.

2. Эффективный гамильтониан

Наиболее сильной полосой в районе 2 мкм является полоса $\nu_2+\nu_3$. Близкими по энергии к колебательному состоянию (011) являются состояния (200), (120) и (040), имеющие колебательные уровни энергии 5089, 5363, 5419 и 5506 см^{-1} соответственно. Колебательные состояния (110) с энергией 4145 см^{-1} и (101) с энергией 6415 см^{-1} отстоят по энергии достаточно далеко от исследуемых состояний, поэтому был использован эффективный гамильтониан, включающий только состояния (011), (200), (120), (040) и все возможные резонансы между ними:

$$H = \sum_{v,v' \in \Gamma} |v\rangle h^{[vv']} \langle v'|, \quad (1)$$

где $\Gamma = (011), (200), (120), (040)$; $h^{[vv]}$ – «диагональные» операторы, соответствующие вращательной и центробежной энергии и $h^{[vv']}$ – резонансные операторы (при $v \neq v'$).

Как и в работе [1], в которой была исследована полоса $2\nu_3$, для вычисления уровней энергии высоковозбужденных состояний использовались операторы $h^{[vv]}$ в виде аппроксимантов Паде–Бореля. В этом случае матричные элементы гамильтониана в базисе функций симметричного волчка $|jk\rangle$ вычисляются согласно формулам [10] (для данного колебательного состояния v):

$$\langle jk | h^{[vv]} | jk \rangle = E_v + \int_0^\infty dt e^{-t} \frac{c_0 c_1 + (c_1^2 - c_0 c_2) t}{c_1 - c_2 t},$$

$$\langle jk | h^{[vv]} | jk \pm 2 \rangle = \langle jk | J_{xy}^2 | jk \pm 2 \rangle \int_0^\infty dt e^{-t} \frac{b_0 b_1 + (b_1^2 - b_0 b_2) t}{b_1 - b_2 t}, \quad (2)$$

где

$$c_0 = \left[A - \frac{B+C}{2} \right] k^2 + \frac{B+C}{2} j(j+1);$$

$$c_1 = -\Delta_k k^4 - \Delta_{jk} k^2 j(j+1) - \Delta_j j^2 (j+1)^2;$$

$$2c_2 = H_k k^6 + H_{kj} k^4 j(j+1) + H_{jk} k^2 j^2 (j+1)^2 + H_j j^3 (j+1)^3 + L_k k^8 + \dots; \quad (3)$$

$$b_0 = [B - C]/2; \quad b_1 = -\delta_k [k^2 + (k \pm 2)^2] - 2\delta_j j(j+1);$$

$$2b_2 = h_k [k^4 + (k \pm 2)^4] + h_{jk} [k^2 + (k \pm 2)^2] j(j+1) + 2h_j j^2 (j+1)^2 + \dots (4)$$

Интегралы в (2) можно вычислить следующим образом:

$$\langle jk | W_v | jk \rangle = E_v + (c_0 c_2 - c_1^2)/c_2 + c_1 Ei(c_1/c_2) c_1^2/c_2^2 \exp(-c_1/c_2);$$

$$Ei(-x) = - \int_x^\infty e^{-t} t^{-1} dt, \quad (5)$$

где E_v – колебательная энергия; A, B, C – вращательные, $\Delta_k, \Delta_{jk}, \Delta_j, \dots$ – центробежные постоянные; $Ei(x)$ – интегральная экспонента; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$, J_x, J_y, J_z – операторы углового момента. Формула (5) справедлива и при вычислении недиагональных матричных элементов (c_n заменяется на b_n и слагаемое E_v опускается). Резонансные операторы имеют вид

$$h^{[vv']} = F_0^{[vv']} + C_y^{[vv']} J_y + C_{xz}^{[vv']} \{J_x, J_z\} + F_k^{[vv']} J_z^2 + F_j^{[vv']} J^2 F_{xy}^{[vv']} J_{xy}^2 \quad (6)$$

Поскольку HDO имеет симметрию C_s , то резонансные операторы содержат одновременно слагаемые «типа Ферми» $F_0^{[vv']}$, $F_k^{[vv']} J_z^2$, $F_j^{[vv']} J^2$, $F_{xy}^{[vv']} J_{xy}^2$ и «типа Кориолиса» $C_y^{[vv']} J_y$, $C_{xz}^{[vv']} \{J_x, J_z\}$.

Таблица 1

Спектроскопические постоянные состояний (011), (200), (120) и (040) молекулы HDO, см^{-1}

	(011)	(200)	(120)	(040)
E_v	–	5089,5398	5364,340111(8700)	5505,941741(1700)
A	–	24,3043179(2100)	22,8570859(9300)	28,777236(1900)
B	–	9,2328918(1100)	8,7463452(1100)	9,2567264(2400)
C	–	6,2458968(4600)	6,1970096(2200)	6,16479811(9300)
Δ_k	10^{-1}	0,2139333(1800)	0,1041618(5000)	0,28876(1100)
Δ_{jk}	10^{-3}	0,827888(5000)	15,60579(9300)	0,360
Δ_j	10^{-3}	0,419845(1000)	0,3362975(4100)	0,542037(2700)
δ_k	10^{-2}	0,313781(1100)	0,225374(1900)	0,405868(7100)
δ_j	10^{-3}	0,1558577(4400)	0,1161624(2500)	0,173359(1700)
H_k	10^{-3}	0,1203509(5600)	0,0392674(8500)	1,44244(5100)
H_{kj}	10^{-4}	–0,133141(1900)	–0,054790(2900)	–1,24198(5100)
H_{jk}	10^{-5}	0,427936(6000)	0,143008(6300)	–
H_j	10^{-7}	0,71887(3300)	0,43145(1000)	–
h_k	10^{-4}	0,405418(6300)	0,19565(1200)	0,450
h_{kj}	10^{-5}	0,107040(4300)	0,171913(5800)	–
h_j	10^{-7}	0,28203(1800)	0,164	–
L_k	10^{-7}	–0,211339(2200)	–0,0540	–1,30
L_{kkj}	10^{-7}	–0,589	–	–220,0
L_{kj}	10^{-7}	–0,302	–0,0947	–
L_{kij}	10^{-8}	0,124	0,141	–
l_k	10^{-6}	–	–0,12843(1200)	–
l_{jk}	10^{-8}	0,516	–	–
P_{kkj}	10^{-9}	0,178	–	–
p_k	10^{-8}	–0,19465(1200)	–0,0848	–
p_{kj}	10^{-8}	0,236109(8300)	0,0427	–
p_{kij}	10^{-9}	–0,264	–	–

Резонансные постоянные					
	F_0	F_k	F_j	F_{xy}	C_y
200–011		–0,043140(1200)			–0,095837(2300)
120–011				0,042594(2100)	0,83242(9000)
120–200		–0,59082(1200)		–0,0326297(7500)	
040–011				–0,038337(1000)	
040–200	5,40466(5000)		0,0105909(8500)	–0,0086273(3100)	
040–120	–4,478(1300)	–2,46766(1000)	–0,1023567(2800)	–0,0304156(7300)	

Статистика отклонений:

407 уровней, 62 (48 диагональных и 14 резонансных) параметра; RMS = 0,0030 см^{–1};0 < δE ≤ 0,002 71,99%0,002 < δE ≤ 0,004 16,71%0,004 < δE ≤ 0,0136 11,30% $\delta E = |E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}|$, см^{–1}.

Начальное приближение для спектроскопических параметров в формулах (1)–(4) было получено интерполяцией из соответствующих констант состояний (010), (002), (020), а для высоковозбужденного «изгибного» состояния (040), для которого «экспериментальные» уровни энергии не определены и которое, следовательно, является «темным» в нашем анализе, параметры были оценены из подгонки к расчетным уровням [11].

3. Результаты и обсуждение

В результате проведенного анализа был определен набор из 62 спектроскопических параметров, который воспроизводит 407 исходных экспериментальных уровней с высокой точностью 0,0032 см^{–1}. Эти параметры помещены в табл. 1 вместе с 65%-ми доверительными интервалами. Отметим, что найденные значения вращательных и центробежных постоянных хорошо согласуются с рассчитанными и вполне соответствуют постоянным, определенным ранее для нижних состояний. В частности, отрицательное значение центробежной постоянной Δ_{jk} колебательного состояния (040) обусловлено влиянием колебательного возбуждения ($\Delta_{jk} > 0$ для (000) и (010)) и согласуется с отрицательными значениями этой же постоянной для колебательных состояний (030) [3] и (050) [8].

В табл. 2 представлены «экспериментальные» уровни энергии [9] и их разности с рассчитанными значениями, полученными с эффективным гамильтонианом (1) – (6), DE – отклонение расчетных от экспериментальных уровней, $DE = (E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}) \cdot 10^4$. Уровни, помеченные «звездочкой» (всего 6 уровней), были исключены из подгонки. Кроме того, для 11 уровней энергии экспериментальные значения, предложенные в [9], оказались неверными, что подтверждается как нашим расчетом, так и высокоточным расчетом *ab initio* [11]. Эти уровни помещены в табл. 3, там же для сравнения даны наши расчетные значения и результаты [11]. Можно видеть, что разности достигают 34 см^{–1}, что явно свидетельствует о неверной идентификации этих линий в [9].

Особый интерес представляет анализ резонансных взаимодействий.

1. Состояние (011) оказалось слабозмущенным, поскольку его колебательная энергия $E_v = 5089,5398$ см^{–1} более чем на 270 см^{–1} отстоит от ближайшего к ней значения $E_v = 5363,8244$ см^{–1} для (200). Коэффициенты смешивания для этого состояния составляют доли процента и только в некоторых случаях превышают 1% для взаимодействия с (200) и (040), достигая максимума 6% для уровня [13 3 10]

$E = 6720,6736$ см^{–1}, который близок к уровню [13 1 12] (200), $E = 6722,2704$ см^{–1}. Тем не менее резонансное взаимодействие между (011) и (200), хотя и слабое в целом, вызывает значительное (до 10 раз) усиление интенсивности переходов на возмущенные уровни в полосе $2\nu_1$ – обычный феномен взаимодействия сильной и слабой полосы. При этом интенсивности линий сильной полосы изменяются мало, как правило, в пределах экспериментальной ошибки, тогда как интенсивности линий-партнеров в слабой полосе претерпевают значительные изменения. Наличие слабого резонансного перемешивания между (011) и (200) было подтверждено специально проведенными расчетами интенсивностей линий.

2. Уровни состояния (200), помимо упомянутого локального взаимодействия с (011), регулярно возмущаются резонансом с (040) (малые значения K_a) и (120) (высокие значения K_a) с коэффициентами смешивания 0,3–0,7%. Несмотря на сравнительно слабое резонансное перемешивание волновых функций, восстановление уровней энергии колебательного состояния (200) оказалось невозможным без варьирования соответствующих резонансных параметров (см. табл. 1).

Резонанс (200)–(040) отличается от резонанса (210)–(050), исследованного в [8], тем, что центр полосы (040) $E_v = 5420,6921$ см^{–1} оказывается выше, чем для колебательного состояния (200), на 56 см^{–1}, тогда как E_v (050) (6707,62 см^{–1}) оказывается ниже, чем для (210) (6751,14 см^{–1}) на 44 см^{–1}. Так как вращательные константы A для (040), (050), (200), (210) составляют 36,22, 46,72, 22,85 и 24,58 см^{–1} соответственно, то разности между уровнями (040) и (200), которые могут быть вовлечены в резонансное взаимодействие, будут увеличиваться с ростом вращательного квантового числа K_a , тогда как в случае резонанса (050)–(210) соответствующие уровни для малых K_a будут близкими по энергии и резонансное взаимодействие велико. Несмотря на то, что коэффициенты смешивания волновых функций (200) и (040) не превышают 1%, резонанс может быть достаточным для проявления в спектре линий полосы $4\nu_2$, поскольку интенсивности линий-партнеров в $2\nu_1$ достигают $6,4 \cdot 10^{-2}$ см^{–2}/атм.

3. Наиболее сильным оказался резонанс между состояниями (120) и (040). Колебательная энергия состояния (040) меньше энергии (120) на 86 см^{–1}. Эта разность преодолевается за счет более быстрого роста энергии уровней (040) благодаря возбуждению двух дополнительных квантов изгибного колебания большой амплитуды. В итоге уже для состояний с $J = 3$, $K_a = 3$ коэффициенты перемешивания волновых функций (120) и (040) достигают 30% и воз-

растают далее до 48%. Очевидно, что колебательное отношение таких уровней является неоднозначным. В частно-

сти, в вариационном расчете Парtridge и Швенке [11] ряд уровней (120) отнесен к (040).

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные уровни энергии состояний (011), (200), (120) HDO, см⁻¹, из работы [9] и их восстановление

$J K_a K_c$	(011)	DE	(200)	DE	(120)	DE	$J K_a K_c$	(011)	DE	(200)	DE	(120)	DE
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0 0 0	5089,5398	0	5363,8245	-6			7 4 3	5785,4601	-5	6027,1217	-7	6320,6218	-37
1 0 1	5105,0147	-2	5378,7684	-6			7 5 3	5925,2509	-8	6159,4187	-27		
1 1 1	5120,0705	5	5392,9600	-14	5541,5132	0	7 5 2	5925,2497	-2	6159,4235	-34		
1 1 0	5123,0461	5	5395,5072	-14	5544,6002	-23	7 6 2	6093,9817	5	6320,1566	1		
2 0 2	5135,5579	-3	5408,3370	2	5552,1556	67	7 6 1	6093,9817	4	6320,1566	-6		
2 1 2	5148,0355	5	5420,2870	-10	5569,3288	-16	7 7 1	6289,7195	8	6508,1382	26		
2 1 1	5156,9550	6	5427,9229	-10	5578,5895	-36	7 7 0	6289,7195	8	6508,1382	26		
2 2 1	5201,8645	15	5470,2049	4	5639,7500	43	8 0 8	5595,0634	-7	5859,1913	17	6014,2569	45
2 2 0	5202,2610	13	5470,5176	-1	5640,0723	37	8 1 8	5595,7159	-5	5859,9507	1	6016,0493	-64
3 0 3	5180,4043	-6	5451,9209	6	5597,1042	33	8 1 7	5689,2571	-10	5941,4304	-5	5941,4304	83
3 1 3	5189,7376	1	5461,0830	-5	5610,8462	-11	8 2 7	5700,3928	17	5953,3569	-7	6142,1268	53
3 1 2	5207,5213	5	5476,3132	-7	5629,3301	-46	8 2 6	5748,7939	-6	5993,4803	-2	*6186,8228	-342
3 2 2	5248,2306	15	5514,9607	2	5686,2591	22	8 3 6	5798,1345	10	6042,4668	2	6275,7612	-18
3 2 1	5250,1646	12	5516,4914	-13	5687,8415	-9	8 3 5	5810,1414	7	6051,5450	-16	6283,0716	108
3 3 1	5329,9146	2	5591,3286	24	5802,9271	13	8 4 5	5910,3586	-6	6147,3600	-6	6447,0220	-46
3 3 0	5329,9479	1	5591,3526	25	5802,9458	12	8 4 4	5911,3983	-8	6148,0572	0	6447,4111	43
4 0 4	5238,6240	-7	5508,7572	15	5655,6415	-3	8 5 4	6049,7701	-12	6279,1667	94		
4 1 4	5244,9293	0	5515,1474	0	5665,8463	-5	8 5 3	6049,7959	8	6279,1787	-19		
4 1 3	5274,3450	4	5540,3671	-2	5696,5038	-32	8 6 3	6217,8242	-7	6439,2132	5		
4 2 3	5309,7101	15	5574,3655	0	5747,9974	15	8 6 2	6217,8252	-4	6439,2132	1		
4 2 2	5315,2198	11	5578,7515	-10	5752,5768	-52	8 7 2	6412,9821	-3	6626,5608	-1		
4 3 2	5392,3437	3	5651,4476	14	5865,8874	-1	8 7 1	6412,9821	-3	6626,5608	-1		
4 3 1	5392,5738	4	5651,6136	14	5866,0174	-1	8 8 1	6633,7249	-4	6840,2745	-18		
4 4 1	5504,1505	-8	5756,5658	9	6036,3022	5	8 8 0	6633,7249	-4	6840,2745	-18		
4 4 0	5504,1525	-11	5756,5675	11	6036,3036	10	9 0 9	5714,6897	-7	5977,0771	10	6134,1314	59
5 0 5	5309,4510	-10	5578,1701	20	5727,0075	-10	9 1 9	5715,0276	-5	5977,4821	-3	6135,2116	-93
5 1 5	5313,3459	-4	5582,2612	2	5734,0881	-3	9 1 8	5825,3524	-14	6074,0808	-12	6257,5608	-8
5 1 4	5356,8256	4	5619,6188	4	5779,6442	18	9 2 8	5832,4168	13	6081,9243	-8	6275,9428	1
5 2 4	5386,0191	16	5648,1935	-3	5824,7380	31	9 2 7	5897,7322	-17	6136,6009	-17		
5 2 3	5397,8542	11	5657,7014	-3	5834,8083	-81	9 3 7	5937,5820	7	6177,1163	8	6417,1625	-122
5 3 3	5470,4887	7	5726,6935	7	5944,6967	-24	9 3 6	5958,6247	5	6193,2926	20	6430,6149	135
5 3 2	5471,3857	7	5727,3443	8	5945,2058	-20	9 4 6	6051,3915	-10	*6283,0130	-125	6589,4574	59
5 4 2	5582,0310	-6	5831,5228	-4	6115,1530	24	9 4 5	6053,9791	2	6284,7683	24	*6590,4309	299
5 4 1	5582,0511	-10	5831,5359	-5	6115,1607	26	9 5 5	6190,0399	-17	6414,0100	-9		
5 5 1	5723,2712	-1	5965,1413	0			9 5 4	6190,1611	4	6414,0916	-6		
5 5 0	5723,2712	-3	5965,1413	0			9 6 4	6357,2332	-18	6573,2211	23		
6 0 6	5392,4980	-12	5659,7696	21	5810,6894	7	9 6 3	6357,2404	-10	6573,2213	5		
6 1 6	5394,7430	-4	5662,2140	5	5815,3349	9	9 7 3	6551,6769	-15	6759,8106	-18		
6 1 5	5454,1368	0	5713,4238	2			9 7 2	6551,6776	-8	6759,8106	-18		
6 2 5	5476,8196	17	5736,1739	-4	5916,2098	58	9 8 2	6771,7518	6	6972,7883	25		
6 2 4	5498,0202	5	5753,3895	1	5934,7532	-76	9 8 1	6771,7518	6	6972,7883	25		
6 3 4	5564,2896	8	5817,0393	-16	6039,3431	-28	9 9 1	7016,0730	-18	7211,2593	-10		
6 3 3	5566,8678	8	5818,9198	5	6040,8223	-17	9 9 0	7016,0730	-18	7211,2593	-10		
6 4 3	5675,6626	-4	5921,6117	-13	6209,8697	-12	10 0 10	5846,6024	-3	6107,1265	-1	6266,1203	21
6 4 2	5675,7637	-4	5921,6782	-10	6209,9067	-8	10 1 10	5846,7745	-2	6107,3388	-19	6266,7681	-81
6 5 2	5816,4241	-9	6054,7610	-19			10 1 9	5973,2355	-13	6218,5308	-7	6409,7521	-91
6 5 1	5816,4311	-7	6054,7614	-25			10 2 9	5977,4880	9	6223,4155	-3	6423,2677	-27
6 6 1	5985,6848	22	6216,0350	-10			10 2 8	6060,9922	-22	6294,0070	-12	6504,8078	3
6 6 0	5985,6848	22	6216,0350	-10			10 3 8	6091,5312	12	6325,9790	16	*6573,6629	-504
7 0 7	5487,6860	-11	5753,4374	19	5906,4541	33	10 3 7	6124,7582	6	6351,9551	-32	6596,1336	-58
7 1 7	5488,9175	-5	5754,8252	5	5909,3795	-31	10 4 7	6208,0645	-11	6433,7999	17		
7 1 6	5565,2777	-3	5820,9779	0	5991,1309	116	10 4 6	6213,6128	-9				
7 2 6	5581,7386	18	5838,0012	-11	6022,1120	78	10 5 6	6346,0891	-14	6564,0166	-2		
7 2 5	5615,2475	0	5865,5025	2	6052,2452	-108	10 5 5	6346,4590	-31	6564,2544	11		
7 3 5	5673,5902	10	5922,3498	2	6149,7481	-14	10 6 5	6512,2396	-16	6722,2028	27		
7 3 4	5679,6142	8	5926,8281	2	6153,2841	30	10 6 4	6512,2540	-46	6722,2102	22		
7 4 4	5785,0997	-4	6026,8822	-14	6320,4893	-60	10 7 4	6705,8070	6	6907,8872	-49		
10 7 3	6705,8070	3	6907,8874	-49			12 6 7	6869,0985	53	7065,2024	23		
10 8 3	6925,0932	-4					12 6 6	6869,2254	26	7065,2786	37		
10 8 2	6925,0932	-4					12 7 6	7060,3277	43				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10 9 2	7168,6240	28					12 7 5	7060,3284	8		
10 9 1	7168,6240	28					12 8 5	7277,6508	-27		
11 0 11	5990,8119	2	6249,3482	-18	6410,2597	62	12 8 4	7277,6508	-29		
11 1 11	5990,8986	0	6249,4544	-5	6410,6437	-3	13 0 13	6316,0769	15		
11 1 10	6132,8803	-4	6374,6602	-3	6574,1589	-39	13 1 13	6316,0981	0	6570,2853	-30
11 2 10	6135,3400	0	6377,5454	2	6583,8435	83	13 1 12	6487,8568	22	6722,2704	28
11 2 9	6237,4448	-11	6464,7587	-15			13 2 12	6488,6177	-16	6723,1535	2
11 3 9	6259,5564	-23	6488,6985	25			13 2 11	6626,2825	38	6842,8387	-4
11 3 8	6307,8292	9	6527,1207	44			13 3 11	6636,0320	-365	6854,2340	12
11 4 8	6380,1903	-5	6599,5237	6			13 3 10	6720,6736	26	6923,8191	-4
11 4 7	6390,8806	-17	6607,0174	19			13 4 10	6769,2353	3		
11 5 7	6517,9149	1	6729,1861	-23			13 4 9	6799,2591	-11		
11 5 6	6518,8811	16	6729,7948	-11			13 6 8	7070,9461	-7		
11 6 6	6682,8584	20	6886,1835	17			13 6 7	7071,2844	-69		
11 6 5	6682,8907	-8	6886,2092	15			14 0 14	6497,0848	19	6748,9000	34
11 7 5	6875,3650	32					14 1 14	6497,0958	12	*6748,9000	-121
11 7 4	6875,3677	46					14 1 13	6683,3693	51	6913,7414	-24
11 8 4	7093,7333	-15					14 2 13	6683,7805	-32	6914,2645	-10
11 8 3	7093,7333	-16					14 2 12	6837,8829	6		
12 0 12	6147,3104	12	6403,7299	-7			14 4 10	7029,7785	-21		
12 1 12	6147,3542	9	6403,7863	-19			15 0 15	6690,2970	-2	6939,6142	61
12 1 11	6304,3845	1	6542,5256	5			15 1 15	6690,3020	-17	6939,6142	-24
12 2 11	6305,7670	-8	6544,1984	7			15 1 14	6890,9540	48		
12 2 10	6426,1023	-22	6647,9414	-7			15 2 14	6891,1724	-78		
12 3 10	6441,2085	-28	6664,9033	21			16 0 16	6895,6866	47	7142,3534	8
12 3 9	6506,8678	14	6718,0356	21			16 1 16	6895,6866	1	7142,3534	-33
12 4 9	6567,3511	9	6779,9658	-17			17 0 17	7113,1913	-55	7357,0843	9
12 4 8	6586,1277	2	6793,4289	-17			17 1 17	7113,1913	-74	7357,0843	-9
12 5 8	6705,4643	43	6909,4984	-91			18 0 18	7342,8036	36		
12 5 7	6707,6737	15	6910,9164	-5			18 1 18	7342,8036	27		

Таблица 3

Ошибочные уровни, см^{-1} , из работы [9]

$v_1 v_2 v_3$	$J K_a K_c$	Наш расчет	Расчет [11]	Эксперимент [9]	Эксп. – наш расчет
0 1 1	13 5 9	6908,603	6908,679	6905,5077	-3,095
	13 5 8	6913,201	6913,255	6908,5151	-4,685
	14 3 12	6843,959	6844,022	6844,5123	0,553
	14 3 11	6948,300	6948,398	6940,9060	-7,394
	14 4 11	6985,381	6985,448	6985,1053	-0,276
2 0 0	10 4 6	6437,811	6437,918	6437,4670	-0,344
	13 0 13	6570,259	6570,263	6570,2862	0,027
1 2 0	5 5 1	6330,681	6330,454	6365,1098	34,429
	5 5 0	6330,681	6330,453	6365,1098	34,429
	6 5 2	6425,136	6424,879	6459,0422	33,906
	6 5 1	6425,136	6424,879	6459,0422	33,906

Как и в случае резонанса с (200), коэффициенты смешивания волновых функций состояний (120) и (040) дают полное основание полагать, что в спектре должны присутствовать линии полосы $4\nu_2$, поскольку линии-партнеры полосы $\nu_1 + 2\nu_2$ достаточно сильные (интенсивности линий до $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}/\text{атм}$). Заметим, что автор работы [9] указывает на наличие слабых неидентифицированных линий, которые могут быть отнесены к полосе $4\nu_2$. Возможно, что при отсутствии комбинационных разностей в [9] были допущены значительные ошибки при идентификации переходов на высоковозбужденные уровни (120) [551], [552], [652], [651], которые сильно (до 32%, согласно нашим расчетам) возмущены взаимодействием с (040).

Представляет интерес сравнить точность расчета, достигнутую в методе эффективного гамильтониана, с точностью, достигаемой в вариационном методе [11].

Сравнение было проведено для всех экспериментальных уровней рассматриваемой полиады, оно показало, что расчет [11] восстанавливает эксперимент со среднеквадратическим отклонением $0,04 \text{ см}^{-1}$ при максимальном отклонении $0,19 \text{ см}^{-1}$.

Было проведено также детальное сравнение расчетных интенсивностей [11] с экспериментальными данными. Среднеквадратическое отклонение составило около 8,5%, при этом очень хорошо рассчитывались интенсивности линий полосы $2\nu_1$, хуже $-\nu_2 + \nu_3$ и наиболее плохо восстанавливались интенсивности полосы $\nu_1 + 2\nu_2$. Максимальные замеченные ошибки достигали 45%. Следует отметить, что в методе эффективного гамильтониана, как правило, удается восстановить исходные интенсивности с их заявленной точностью (обычно она составляет в среднем 3–5%). Восстановление интенсивностей КВ-линий НДО в

диапазоне 4719–5843 см⁻¹ предполагается представить в следующей публикации.

4. Заключение и выводы

Детальный теоретический анализ взаимодействующих колебательных состояний (011), (200), (120) HDO с использованием подходящих теоретических моделей в представлении эффективного гамильтониана позволил определить набор спектроскопических постоянных, восстанавливающих экспериментальные уровни с точностью, близкой к точности измерений. Обнаружена неверная идентификация 11 уровней энергии в работе [9].

Высокая точность расчета уровней энергии позволяет предположить, что схема резонансных взаимодействий между анализируемыми состояниями выбрана правильно. Из 6 исключенных из подгонки уровней 3 определены с большими экспериментальными погрешностями, и только для 3 сильно возмущенных уровней колебательного состояния (120) сравнительно большие (от 0,03 до 0,05) отклонения расчета от эксперимента являются, по-видимому, остаточным следствием резонансного сдвига.

Проведенный учет резонансных взаимодействий показывает, что имеет место резонансное перераспределение интенсивностей от линий полос $\nu_2 + \nu_3$ и $2\nu_1$ к линиям-партнерам $4\nu_2$, достаточное для экспериментального наблюдения последних.

Полученный набор параметров будет далее использован для моделирования интенсивностей линий и для расчета спектра поглощения HDO в диапазоне 4719–5843 см⁻¹. Эти

параметры могут быть также использованы в других областях спектроскопии, в частности при расчетах коэффициентов уширения и сдвига линий HDO давлением воздуха.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову за внимание и поддержку данной работы в рамках гранта президента Российской Федерации № 96-15-98476, Школа. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 99-03-33210).

1. Быков А.Д., Науменко О.В., Петрова Т.М., Синица Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1281–1290.
2. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 153–162.
3. Perrin A., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Can. J. Phys. 1986. V. 64. P. 736–742.
4. Ohshima T., Sasada H. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 250–263.
5. Bykov A.D., Kapitanov V.A., Naumenko O.V., Petrova T.M., Serdukov V.I., Sinitsa L.N. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 197–207.
6. Fair J.R., Votava O., Nesbitt D.J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 72–80.
7. Votava O., Fair J.R., Plusquellic D.F., Reidle E., Nesbitt D.J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8854–8865.
8. Naumenko O., Bykov A., Sinitsa L., Winniewisser B.P., Winniewisser M., Ormsby P.S., Rao K.N. // Proc. SPIE 2205. 1994. P. 248–252.
9. Toth R. // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 186. P. 276–292.
10. Polyansky O.L. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 79–87.
11. Partridge H., Schwenke D. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.

A.D. Bykov, B.A. Voronin, O.V. Naumenko, T.M. Petrova, and L.N. Sinitsa. Spectroscopic Constants for (011), (200), (120), and (040) States of HD¹⁶O Molecule.

The effective Hamiltonian method was applied to determine the rotational centrifugal distortion and resonance coupling constants for four vibrational states (011), (200), (120) and (040) of the HD¹⁶O molecule by fitting to the experimental energy levels reported recently by R.Toth [9]. The effective Hamiltonian included all possible resonances between close energy levels. The Pade–Borel approximations were used to take into account the strong centrifugal distortion effect. The fit of 62 spectroscopic constants has shown a satisfactory agreement between experimental and calculated energy levels (the RMS. value was 0,0030 cm⁻¹) for 407 levels. The set of spectroscopic constants obtained allows one to calculate the synthetic spectrum with the accuracy close to the experimental one.