

А.Д. Быков, О.В. Науменко, А.П. Щербаков, Л.Н. Сеница, Б.А. Воронин

## Идентификация и моделирование спектра поглощения молекулы $\text{H}_2^{16}\text{O}$ в диапазоне $5750\text{--}7965\text{ см}^{-1}$

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 13.09.2004 г.

Представлены вращательные, центробежные, резонансные константы, а также параметры дипольного момента для шести колебательных состояний (101), (021), (120), (200), (002) и (040) молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , которые были определены из подгонки к колебательно-вращательным уровням энергии и интенсивностям линий, определенным в работе R.A. Toth (Appl. Opt. 1994. V. 33. P. 4851).

При подгонке использовался эффективный гамильтониан, записанный в виде аппроксимант Паде–Бореля. Кроме традиционных резонансов – Кориолиса, Ферми, Дарлинг–Деннисона в гамильтониан были включены резонансы высоких порядков. Среднеквадратическое отклонение составило  $0,025\text{ см}^{-1}$  для 858 уровней энергии и 4,86% для 3038 интенсивностей линий, включенных в подгонку. На основе полученного расчета была осуществлена полная идентификация экспериментального спектра.

### Введение

Наиболее подробный и точный спектр поглощения водяного пара в интересной для приложений области  $5750\text{--}7965\text{ см}^{-1}$  зарегистрирован в [1]. В работе [2] осуществлены экспериментальная регистрация и теоретический анализ спектра поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в сравнительно узком спектральном диапазоне  $6380\text{--}6600\text{ см}^{-1}$ , соответствующем окну прозрачности атмосферы. Использование высокочувствительной и точной техники CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) в [2] позволило в несколько раз увеличить число линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  (2270 вместо 925), зарегистрированных в исследуемом диапазоне. При идентификации спектра в [2] широко использовался высокоточный расчет спектра поглощения водяного пара Партриджа и Швенке [3]. В работе [2] было показано, что банк спектроскопической информации HITRAN содержит в диапазоне  $5750\text{--}7965\text{ см}^{-1}$  наряду с данными [1] большое число линий с грубыми ошибками в центрах и интенсивностях, источником которых является старая версия HITRAN.

В работе [4] экспериментальные уровни из [1] были смоделированы с высокой точностью  $0,014\text{ см}^{-1}$  на основе новой теоретической модели эффективного гамильтониана – метода производящих функций. Часть экспериментальных уровней [1] была исключена из анализа [4] ввиду их больших отклонений от расчета, что давало основание предполагать, что эти уровни могут быть ошибочными. Отметим, что моделирование интенсивностей КВ-линий  $\text{H}_2\text{O}$  в [4] не проводилось, что ограничивает возможность использования результатов этой работы для уточнения идентификации спектра [1].

В данной работе проведены новая идентификация и моделирование спектра поглощения  $\text{H}_2\text{O}$

около  $1,4\text{ мкм}$ , что обусловлено следующими обстоятельствами. Анализ, представленный в [1] и более ранних работах, базировался, в основном, на методе комбинационных разностей, и отнесение слабых линий с высокими значениями вращательного квантового числа  $J$  вызывает определенные сомнения, поскольку их идентификация не обосновывалась точными расчетами центров и интенсивностей. Более того, часть наблюдаемых линий не идентифицирована.

В отличие от предыдущих исследований, в данной работе идентификация проводилась итерационно с применением Экспертной системы для автоматической идентификации колебательно-вращательных спектров [5]. Сначала осуществлялась подгонка параметров гамильтониана и дипольного момента к начальному набору экспериментальных центров и интенсивностей линий с малыми значениями вращательного квантового числа  $J$ . На следующем этапе проводилась идентификация слабых линий, соответствующих большим значениям квантового числа  $J$ , она обосновывалась расчетами центров и интенсивностей линий по полученному из подгонки набору параметров, комбинационными разностями и данными расчета Партриджа и Швенке [3]. Наконец, вновь определенные из спектра уровни энергии включались в подгонку для уточнения спектроскопических констант и процесс идентификации повторялся.

### 1. Идентификация спектра и определение экспериментальных уровней энергии $\text{H}_2\text{O}$

Идентификация сильных линий в спектре соответствовала данным работы [1] и использовалась для «обучения» программы идентификации [5].

Центры и интенсивности указанных линий явились исходной информацией для уточнения вращательных, центробежных, резонансных постоянных и параметров оператора эффективного дипольного момента. Дальнейшая работа состояла в идентификации слабых линий, которая была выполнена шаг за шагом с подгонкой на каждом новом шаге спектроскопических констант и проведением предсказательных расчетов. Наряду с расчетом по методу эффективного гамильтониана при идентификации спектра широко использовался синтетический спектр из [3]. Экспериментальные уровни энергии были определены усреднением по всем линиям комбинационной разности, при этом использовались вращательные уровни основного колебательного состояния из [6].

В результате из 4097 экспериментально зарегистрированных в [1] линий было идентифицировано 97%, при этом часть оставшихся неотнесенными линий может являться, по нашему мнению, артефактами. Идентификация ряда линий с высокими  $J$  в [1] была ошибочной, и эти линии были переотнесены в соответствии с нашими вычислениями центров и интенсивностей линий (см. ниже). Итоговый

список экспериментальных центров и интенсивностей линий, их квантовой идентификации и расчетных интенсивностей, полученных в данной работе, приложен к публикации в электронной форме и доступен от авторов по запросу.

Всего было определено 866 высокоточных уровней энергии для состояний (101), (021), (120), (200), (002), (040) и (050) молекулы  $H_2^{16}O$ , тогда как в [1] число найденных уровней составило всего 673, причем часть их была определена неверно. Некоторым экспериментальным уровням [1] мы приписали другие квантовые числа на основании анализа коэффициентов смешивания волновых функций. Сравнение полученного массива экспериментальных уровней с наиболее полной компиляцией [7] показало, что 56 из них отсутствуют в [7]. Эти уровни приведены в табл. 1. Однако некоторые из этих уровней были также получены авторами [2], проводившими исследование фактически параллельно с нами. Уровни энергии, опубликованные в [2], отмечены в табл. 1 «звездочкой». Таким образом, при идентификации спектра было получено 29 новых уровней энергии для состояний 1-й гексады  $H_2^{16}O$ .

Таблица 1

Новые уровни энергии молекулы  $H_2^{16}O$  для состояний (101), (021) и (120), (200) и (002),  $см^{-1}$

$V_1$	$V_2$	$V_3$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{экс.}}$	$\Delta$	$N$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{экс.}}$	$\Delta$	$N$
1	0	1	9	9	1	9314,8221	1,37	2	2	0	0	9	7	3	8935,2713 *	0,12	1
1	0	1	9	9	0	9314,8223	1,64	2	2	0	0	10	3	7	8686,9806	0,02	2
1	0	1	10	10	1	9783,1683		1	2	0	0	10	9	2	9547,6587		1
1	0	1	10	10	0	9783,1683		1	2	0	0	10	9	1	9547,6586 *		1
1	0	1	11	8	4	9667,0392		1	2	0	0	11	3	9	8834,4081 *	0,03	2
1	0	1	11	8	3	9666,9665		1	2	0	0	11	4	8	8975,0935 *	1,05	2
1	0	1	12	8	4	9953,6164 *		1	2	0	0	11	5	7	9119,8039 *	0,27	2
1	0	1	13	5	8	9778,8804		1	2	0	0	12	4	8	9329,6872 *		1
1	0	1	13	6	7	9894,5338	1,58	2	2	0	0	12	6	6	9548,1381 *		1
1	0	1	13	6	7	10046,9859		1	2	0	0	13	2	11	9368,7979 *		1
1	0	1	14	3	12	9710,5013		1	2	0	0	13	3	10	9532,8738		1
1	0	1	17	1	16	10424,0090		1	2	0	0	13	5	9	9684,6367 *	0,39	2
0	2	1	11	8	3	9598,7785		1	2	0	0	14	1	13	9442,3237 *		1
0	2	1	12	8	5	9885,1049		1	0	0	2	9	3	7	8614,3414 *	0,16	3
1	2	0	9	5	4	8373,9664		1	0	0	2	9	8	2	9328,5834	0,37	3
1	2	0	9	8	2	9059,1429 *	2,16	2	0	0	2	9	8	1	9328,5832	0,50	3
1	2	0	9	8	1	9059,1449	0,38	2	0	0	2	10	5	5	9103,3016 *		1
1	2	0	10	2	9	8081,6684 *	0,04	3	0	0	2	10	7	3	9377,1131		1
1	2	0	10	2	8	8241,5177 *		1	0	0	2	10	8	2	9571,3731		1
1	2	0	10	5	5	8615,5096 *		1	0	0	2	10	10	1	9960,8561		1
1	2	0	11	2	10	8311,9493 *		1	0	0	2	10	10	0	9960,8561		1
1	2	0	11	3	9	8507,1464 *		1	0	0	2	11	5	7	9355,8605	2,28	2
1	2	0	11	5	7	8876,1984 *	0,40	3	0	0	2	11	6	6	9497,9798 *	0,41	2
1	2	0	12	0	12	8291,1775 *	0,26	2	0	0	2	11	8	4	9836,3654 *		1
1	2	0	12	2	10	8770,1057 *		1	0	0	2	11	8	3	9836,3420 *		1
1	2	0	12	4	9	8969,9465 *	0,69	2	0	0	2	12	6	6	9789,5646		1
1	2	0	13	3	10	9239,7643 *		1	0	0	2	13	4	10	9796,1809		1
1	2	0	14	4	10	9702,1947		1	0	0	2	15	1	15	9728,4144		1

Примечание.  $N$  – число линий, по которым был определен уровень;  $\Delta$  – среднеквадратическая ошибка определения уровня энергии,  $10^{-3} \cdot см^{-1}$ .

## 2. Моделирование КВ-уровней энергии молекулы $\text{H}_2^{16}\text{O}$

При моделировании экспериментальных уровней энергии использовался эффективный гамильтониан в виде

$$H = \begin{pmatrix} W_{101} & & & & & \\ F_{021-101} & W_{021} & & & & \\ C_{120-101} & C_{120-021} & W_{120} & & & \\ C_{200-101} & C_{200-021} & F_{200-120} & W_{200} & & \\ C_{002-101} & 0 & F_{002-120} & F_{002-200} & W_{002} & \\ 0 & C_{040-021} & F_{040-120} & F_{040-200} & 0 & W_{040} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $W_V$  — «диагональные» операторы, относящиеся к колебательному состоянию  $V$ , а  $F_{v'v''}$  и  $C_{v'v''}$  — резонансные операторы, учитывающие ангармонические ( $F$ ) или кориолисовы ( $C$ ) резонансы; ЭС — эрмитово сопряжение. Из-за наличия сильного изгибно-вращательного взаимодействия в колебательном состоянии (040) для представления эффективного вращательного гамильтониана для всех состояний были использованы аппроксиманты Паде-Бореля [8].

Резонансные операторы представлялись в виде

$$F = F_0 + F_k J_z^2 + F_J J^2 + F_{xy} J_{xy}^2 + F_{xyk} \{J_z^2, J_{xy}^2\} \quad (2)$$

для ангармонических резонансов и

$$C = C_{yJ} i J_y + C_{xz} \{J_x, J_z\} + C_{xzk} \{J_z^3, J_x\}_+ + C_{xzkJ} \{J_x, J_z\}_+ J^2 + C_{xzkJ} \{J_x, J_z^3\}_+ J^2 \quad (3)$$

для кориолисова взаимодействия, где все обозначения соответствуют общепринятым. Следует заметить, что использовалась модель, в которой все параметры  $F_0$  брались нулевыми. Это уменьшает число параметров гамильтониана, которые должны определяться в подгонке, но в то же время следует иметь в виду, что получаемые при этом вращательные и центробежные постоянные представляют собой

определенную суперпозицию постоянных эффективного гамильтониана, записанного в стандартной форме.

Для корректного решения обратной задачи важен правильный выбор начального приближения для спектроскопических параметров. Так, вращательные и центробежные константы колебательных состояний, имеющих одинаковые квантовые числа изгибного колебания  $V_2$ , должны быть близкими, поскольку типичной для молекулы воды является сильная зависимость от  $V_2$  и слабая зависимость от квантовых чисел  $V_1$  и  $V_3$ , соответствующих валентным колебаниям. Поэтому в начальном приближении все центробежные параметры высокого порядка были фиксированы значениями для нижележащих состояний с тем же самым квантовым числом  $V_2$ . Для колебательных состояний (101), (200) и (002) фиксированные центробежные константы были взяты равными тем же самым параметрам колебательного состояния (001), для колебательных состояний (120), (021) они были взяты как в колебательном состоянии (020). Для высоковозбужденного изгибного состояния (040) центробежные параметры высокого порядка были экстраполированы из соответствующих величин для состояния (030). В процессе подгонки некоторые из фиксированных параметров были уточнены.

Практически все определенные из эксперимента уровни энергии для 1-й гексады, исключая 5, были включены в подгонку — всего использовались 858 экспериментальных уровней и 120 подгоночных констант, при этом достигнуто вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, достаточное для уверенной и однозначной интерпретации анализируемого спектра. Стандартное отклонение составило  $0,025 \text{ см}^{-1}$ . Полученные в результате подгонки колебательные энергии, вращательные, центробежные и резонансные постоянные состояний второй гексады  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  приведены в табл. 2 и 3 вместе с 68%-ми доверительными интервалами. Фиксированные параметры помещены в табл. 2 без доверительных интервалов.

Таблица 2

Колебательные энергии, вращательные и центробежные постоянные состояний (101), (200), (002), (021), (120) и (040) молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{см}^{-1}$

Параметр	(101)	(200)	(002)
$E_v$	7249,8184	7201,5402	7445,0453
$A$	25,975426(920)	26,36054(150)	25,61023(105)
$B$	14,217436(460)	14,120262(450)	14,306525(552)
$C$	8,958816(380)	8,931531(200)	8,990924(553)
$\Delta_k$	$0,274761(510) \cdot 10^{-1}$	$0,28419(120) \cdot 10^{-1}$	$0,2647(579) \cdot 10^{-1}$
$\Delta_{Jk}$	$-0,55023(190) \cdot 10^{-2}$	$-0,52322(280) \cdot 10^{-2}$	$-0,58415(278) \cdot 10^{-2}$
$\Delta_J$	$1,303318(870) \cdot 10^{-3}$	$1,210024(820) \cdot 10^{-3}$	$1,384399(949) \cdot 10^{-3}$
$\delta_k$	$0,11824(150) \cdot 10^{-2}$	$0,13006(230) \cdot 10^{-2}$	$0,11232(223) \cdot 10^{-2}$
$\delta_J$	$0,53367(180) \cdot 10^{-3}$	$0,49476(114) \cdot 10^{-3}$	$0,56075(319) \cdot 10^{-3}$
$H_k$	$0,94987(890) \cdot 10^{-4}$	$0,10226(301) \cdot 10^{-3}$	$0,8435(119) \cdot 10^{-4}$
$H_{kJ}$	$-0,12264(570) \cdot 10^{-4}$	$-0,1471(103) \cdot 10^{-4}$	$-0,12860(812) \cdot 10^{-4}$
$H_{Jk}$	$-0,1353(120) \cdot 10^{-5}$	$-0,1570(194) \cdot 10^{-5}$	$-0,1574(202) \cdot 10^{-5}$
$H_J$	$0,66 \cdot 10^{-6}$	$0,66 \cdot 10^{-6}$	$0,66 \cdot 10^{-6}$
$h_k$	$0,26696(860) \cdot 10^{-4}$	$0,2923(167) \cdot 10^{-4}$	$0,2322(161) \cdot 10^{-4}$
$h_J$	$0,36080(680) \cdot 10^{-6}$	$0,33 \cdot 10^{-6}$	$0,3429(133) \cdot 10^{-6}$
$L_k$	$-0,12 \cdot 10^{-6}$	$-0,12 \cdot 10^{-6}$	$-0,12 \cdot 10^{-6}$
$L_{kJ}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$
$L_{kJk}$	$-0,57 \cdot 10^{-7}$	$-0,57 \cdot 10^{-7}$	$-0,57 \cdot 10^{-7}$

Параметр	(021)	(120)	(040)
$E_v$	6871,5204	6775,0928	6134,0148
$A$	33,370411(730)	34,47499(130)	52,62502(190)
$B$	14,786629(610)	14,642307(860)	15,13455(102)
$C$	8,843220(530)	8,794248(800)	8,630623(761)
$\Delta_k$	$0,937154(580) \cdot 10^{-1}$	0,106243(170)	0,723935(186)
$\Delta_{Jk}$	$-0,104585(400) \cdot 10^{-1}$	$-0,110277(460) \cdot 10^{-1}$	$-0,233831(576) \cdot 10^{-1}$
$\Delta_J$	$0,168605(230) \cdot 10^{-2}$	$1,630307(930) \cdot 10^{-3}$	$0,21435(100) \cdot 10^{-2}$
$\delta_k$	$0,85431(590) \cdot 10^{-2}$	$0,8740(100) \cdot 10^{-2}$	$0,63135(157) \cdot 10^{-1}$
$\delta_J$	$0,67912(340) \cdot 10^{-3}$	$0,69307(920) \cdot 10^{-3}$	$0,92132(833) \cdot 10^{-3}$
$H_k$	$0,99361(510) \cdot 10^{-3}$	$0,13309(120) \cdot 10^{-2}$	$0,40 \cdot 10^{-1}$
$H_{kJ}$	$-0,9927(330) \cdot 10^{-4}$	$-0,15849(290) \cdot 10^{-3}$	$-0,82638(782) \cdot 10^{-3}$
$H_{Jk}$	$0,60 \cdot 10^{-5}$	$0,7216(440) \cdot 10^{-5}$	$0,11578(147) \cdot 10^{-3}$
$H_J$	$0,183658(690) \cdot 10^{-5}$	$0,15 \cdot 10^{-5}$	$0,42024(300) \cdot 10^{-5}$
$h_k$	$0,27772(900) \cdot 10^{-3}$	$0,2704(150) \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$
$H_{jk}$	$0,9506(380) \cdot 10^{-5}$	$0,684(100) \cdot 10^{-5}$	0,00
$h_J$	$0,3710(140) \cdot 10^{-6}$	$0,8462(630) \cdot 10^{-6}$	$0,12026(657) \cdot 10^{-5}$
$L_k$	$-0,17572(540) \cdot 10^{-5}$	$-0,2142(120) \cdot 10^{-5}$	$-0,233452(309) \cdot 10^{-3}$
$L_{kJ}$	$0,9400(390) \cdot 10^{-6}$	$0,13 \cdot 10^{-5}$	$0,11109(200) \cdot 10^{-4}$
$L_{kjk}$	$-0,63140(830) \cdot 10^{-6}$	$-0,64 \cdot 10^{-6}$	$-0,60 \cdot 10^{-5}$
$L_{Jk}$	$0,65 \cdot 10^{-7}$	$0,65 \cdot 10^{-7}$	0,00
$L_J$	$-0,24 \cdot 10^{-8}$	$-0,24 \cdot 10^{-8}$	0,00
$l_k$	$0,5627(130) \cdot 10^{-5}$	$0,64 \cdot 10^{-5}$	$0,155025(471) \cdot 10^{-3}$
$l_{kJ}$	$-0,44 \cdot 10^{-6}$	$-0,3058(700) \cdot 10^{-6}$	$-0,80 \cdot 10^{-6}$
$P_k$	$0,29 \cdot 10^{-8}$	$0,29 \cdot 10^{-8}$	$0,16 \cdot 10^{-5}$

Примечание. В скобках приведены 68%-е доверительные интервалы в единицах последней значащей цифры. Параметры без доверительных интервалов были фиксированы в процессе подгонки.

Таблица 3

Резонансные постоянные колебательных состояний первой гексады  $\text{N}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{см}^{-1}$ 

Ангармонические резонансы

$V - V'$	$F_k$	$F_J \cdot 10$	$F_{xy} \cdot 10$	$F_{xyk} \cdot 10^3$
(021)–(101)	-0,279099(998)	-0,42715(675)	0,1974(187)	-0,5787(554)
(200)–(120)	-0,35876(398)	-0,4138(145)	0,2974(285)	-0,5622(840)
(002)–(120)	0,12628(540)	—	—	—
(002)–(200)	-0,33711(301)	1,2319(134)	0,4051(121)	-0,2418(325)
(040)–(120)	-0,52548(767)	-0,9426(254)	1,6199(244)	-2,0301(803)
(040)–(200)	0,03136(785)	—	—	—

Кориолисовы резонансы

$V - V'$	$C_y$	$C_{xz}$	$C_{xzk}$	$C_{xzJ}$	$C_{xzkJ}$
(120)–(101)	-1,1637(478)	-0,02837(399)	—	—	—
(120)–(021)	—	-0,311282(673)	—	—	—
(200)–(101)	—	-0,586353(652)	—	—	—
(200)–(021)	0,56348(657)	—	—	—	—
(002)–(101)	—	-0,278679(828)	—	$0,25994(762) \cdot 10^{-3}$	—
(002)–(021)	1,5421(604)	-0,06088(352)	—	—	—
(040)–(021)	-2,5806(252)	—	$-1,957(206) \cdot 10^{-3}$	—	$-0,1028(152) \cdot 10^{-4}$

См. примечание к табл. 2.

### 3. Определение параметров оператора преобразованного момента перехода молекулы $\text{N}_2^{16}\text{O}$

Волновые функции, полученные из решения обратной задачи для уровней, были далее использованы для моделирования экспериментальных интенсивностей КВ-линий молекулы  $\text{N}_2^{16}\text{O}$ . Интенсивности переходов  $a \rightarrow b$  рассчитывались по известной формуле [9]:

$$S_{ab} = \frac{8\pi^3 n \nu_{ab}}{3hc} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{ab}\right) \right] \frac{g_a}{Z(T)} \times \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_a\right) |\langle \Psi_a | M_z | \Psi_b \rangle|^2, \quad (4)$$

где  $n$  — плотность газа;  $\nu_{ab}$  — частота перехода;  $g_a$  — ядерный статистический вес нижнего уровня;  $E_a$  — верхний уровень энергии;  $Z(T)$  — статсумма;  $M_z$  — оператор преобразованного дипольного момента;  $|\Psi_a\rangle, |\Psi_b\rangle$  — волновые функции уровней  $a$  и  $b$ .

Оператор преобразованного дипольного момента может быть представлен как [9]:

$$M_z = \sum_{v \in \Gamma} |0\rangle \sum_k v \mu'_k v A_k \langle V|, \quad (5)$$

где  $\Gamma = \{(101), (021), (120), (200), (002), (040)\}$ ;  $v \mu'_k$  — определяемые параметры;  $v A_k$  — вращательные операторы (табл. 4).

Для определения параметров дипольного момента использовались измеренные интенсивности 3557 линий [1]. В ходе подгонки некоторое число линий было исключено из-за больших отклонений от расчета. Большая часть исключенных линий определена с относительно большими ошибками в [1]. Окончательно было использовано 3038 измеренных

значений, из которых определены 42 параметра дипольного момента. Эти параметры представлены в табл. 4.

Относительные знаки параметров дипольного момента определялись вполне достоверно из-за сильного резонансного перемешивания волновых функций различных колебательных состояний. Стоит отметить, что интенсивности сильно резонирующих линий находятся в удовлетворительном согласии с измерениями, это подтверждает, что знаки параметров дипольного момента выбраны корректно. Знак  $^{101}\mu'_1$  для полосы  $v_1 + v_3$  (наиболее интенсивной) был выбран отрицательным в соответствии с результатами [10].

Таблица 4

Параметры оператора дипольного момента (D) для полиады 2v

k	$v A_k$	(101)		(021)	
1	$\varphi_z$	-0,0131473(230)	-3,67961(880) · 10 <sup>-3</sup>		
2	$\{\varphi_z, J^2\}$	-0,1088(120) · 10 <sup>-5</sup>	0,5163(630) · 10 <sup>-6</sup>		
3	$\{\varphi_z, J_z^2\}$	0,9072(380) · 10 <sup>-5</sup>			
4	$\frac{1}{2}\{\varphi_x, iJ_y\} - \frac{1}{2}\{i\varphi_y, J_x\}$	0,10475(180) · 10 <sup>-3</sup>	0,29667(810) · 10 <sup>-4</sup>		
5	$\frac{1}{2}\{\varphi_x, \{J_x, J_z\}\} - \frac{1}{2}\{\varphi_y, \{J_y, J_z\}\}$				
6	$\frac{1}{2}\{\varphi_x, iJ_y\} + \frac{1}{2}\{i\varphi_y, J_x\}$	-0,57721(540) · 10 <sup>-4</sup>	-0,30261(260) · 10 <sup>-4</sup>		
7	$\frac{1}{2}\{\varphi_x, \{J_x, J_z\}\} + \frac{1}{2}\{i\varphi_y, \{J_z, J_y\}\}$	0,9609(600) · 10 <sup>-6</sup>	0,18676(340) · 10 <sup>-5</sup>		
8	$\{\varphi_z, J_{xy}^2\}$	-0,8250(680) · 10 <sup>-6</sup>	-0,6766(280) · 10 <sup>-6</sup>		
	Число линий в подгонке	782	617		
	Среднеквадратическое отклонение, %	4,48	5,37		
k	$v A_k$	(120)	(200)	(002)	(040)
1	$\varphi_x$	0,81534(190) · 10 <sup>-3</sup>	4,86625(960) · 10 <sup>-3</sup>	-0,82052(270) · 10 <sup>-3</sup>	0,49092(350) · 10 <sup>-4</sup>
2	$\{\varphi_x, J^2\}$		-0,5485(680) · 10 <sup>-6</sup>	-0,10436(230) · 10 <sup>-5</sup>	
3	$\{\varphi_x, J_z^2\}$	-0,8846(830) · 10 <sup>-6</sup>	0,635(170) · 10 <sup>-6</sup>	0,17591(830) · 10 <sup>-5</sup>	0,11074(320) · 10 <sup>-5</sup>
4	$\{i\varphi_y, J_z\}$	-0,22920(250) · 10 <sup>-4</sup>	-1,15700(690) · 10 <sup>-4</sup>	-0,25379(330) · 10 <sup>-4</sup>	0,22948(640) · 10 <sup>-5</sup>
5	$\{\varphi_z, iJ_y\}$	-0,1494(150) · 10 <sup>-5</sup>	0,39227(550) · 10 <sup>-4</sup>	-0,60088(220) · 10 <sup>-4</sup>	0,47399(440) · 10 <sup>-5</sup>
6	$\{\varphi_z, \{J_x, J_z\}\}$	-0,2160(320) · 10 <sup>-6</sup>	0,3443(610) · 10 <sup>-6</sup>	0,4678(360) · 10 <sup>-6</sup>	-0,4809(150) · 10 <sup>-6</sup>
7	$\frac{1}{2}\{\varphi_z, J_{xy}^2\} - \frac{1}{2}\{\varphi_z, \{J_x, J_y\}\}$	0,3063(300) · 10 <sup>-6</sup>	-0,7417(910) · 10 <sup>-6</sup>	-0,2480(360) · 10 <sup>-6</sup>	
8	$\frac{1}{2}\{\varphi_z, J_{xy}^2\} + \frac{1}{2}\{\varphi_z, \{J_x, J_y\}\}$	0,5115(290) · 10 <sup>-6</sup>	0,4114(310) · 10 <sup>-6</sup>	-0,3949(220) · 10 <sup>-6</sup>	0,1201(140) · 10 <sup>-6</sup>
	Число линий в подгонке	383	631	479	146
	Среднеквадратическое отклонение, %	4,87	4,25	5,00	7,00

См. примечание к табл. 2.

Изотопозамещение кислорода мало изменяет спектроскопические параметры благодаря относительно малому изменению массы. С другой стороны, «смешивание» между параметрами  $\nu\mu'_1$  различных полос вследствие условия  $F_0 = 0$  для ангармонических резонансов приводит только к некоторому уменьшению этих параметров для более интенсивных полос, тогда как для более слабых полос такое перемешивание может привести к изменению знака параметров. По этим причинам знаки параметров  $\nu\mu'_1$ , полученных нами, отличаются от таковых в [10]. Проверив разные комбинации знаков параметров, мы нашли, что набор, представленный в табл. 4, — наилучший.

Среднеквадратическая ошибка расчета интенсивностей составила 4,86%, что соответствует средней экспериментальной ошибке. Интегральные интенсивности полос  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , вычисленные как сумма всех расчетных линий с интенсивностью больше  $10^{-7} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ , представлены ниже.

Полоса	Интегральная интенсивность, $\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	Полоса	Интегральная интенсивность, $\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$
$\nu_1 + \nu_3$	12,402	$2\nu_1$	1,839
$2\nu_2 + \nu_3$	0,997	$2\nu_3$	0,0952
$\nu_1 + 2\nu_2$	0,0627	$4\nu_2$	0,0024

На рис. 1 показано сравнение экспериментального спектра [1], расчетного спектра, полученного в данной работе (внизу), и данных Парtridge и Швенке [3] (посередине). Очевидно, что все три графика хорошо согласуются друг с другом.

## 4. Обсуждение полученных результатов

Резонансные взаимодействия между членами 1-й гексады являются очень сильными, что проявляется в существовании так называемой «инверсии», когда резонансное возмущение изменяет обычный порядок уровней, обусловленный моделью жесткого волчка. Отметим, как пример, инвертированные вращательные уровни [955] и [954] колебательного состояния (120), [808] и [818] состояния (002) и [955] и [954] состояния (200), где величина инверсии может достигать  $3 \text{ см}^{-1}$ . В некоторых случаях перемешивание базисных волновых функций весьма большое и дает коэффициенты смешивания, близкие к 50%. Уровень [955] (200) имеет практически равные вклады 45,8 и 45,6%, относящиеся к колебательным состояниям (200) и (002) соответственно. В таких случаях присвоение колебательных квантовых чисел становится условным. Мы осуществляли колебательное отнесение уровня по максимальному вкладу в его волновую функцию, как предложено Кван [11].

Резонансные взаимодействия в гексаде зачастую вовлекают сразу несколько колебательных состояний. Например, 4 уровня с  $J > 9$  и  $K_a = 8; 9$  колебательного состояния (101) имеют практически одинаковое смешивание с колебательным состоянием (002),  $K_a = 7; 8$ . В то же время оба набора уровней взаимодействуют с соответствующими уровнями колебательного состояния (021) посредством резонансов Ферми и Кориолиса (коэффициенты

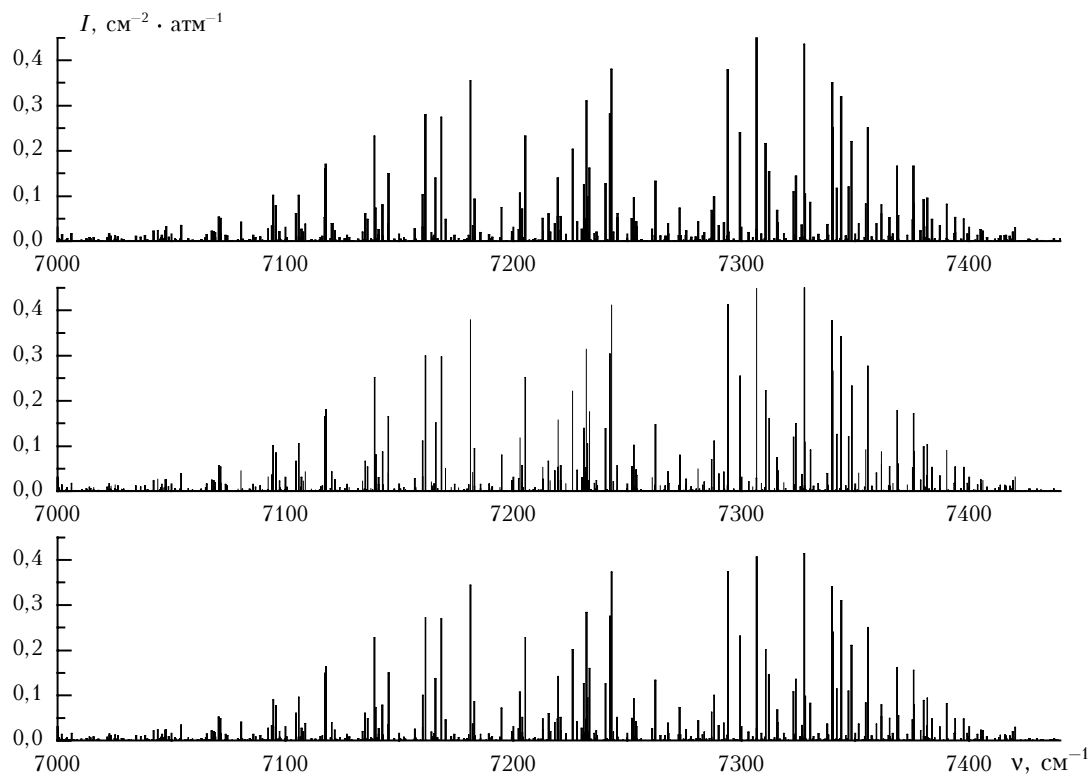


Рис. 1

смешивания 10–20%). Для полного учета сложных резонансных взаимодействий мы были вынуждены включить в подгонку резонансные константы высокого порядка:  $F_{xyk}$ ,  $C_{xzk}$ ,  $C_{xzkJ}$  и другие (см. табл. 3).

На рис. 2 представлены вклады резонансных эффектов в зависимости от вращательного числа  $J$ . Они определяются как

$$m_v(J) = \sum_{v' \neq v} \sum_{K_a K_c} S_v^{JK_a K_c} / (2J + 1), \quad (6)$$

где  $S_v^{JK_a K_c}$  – коэффициенты смешивания волновой функции. Видно, что резонансные эффекты резко возрастают при  $J = 8$  и становятся определяющими при  $J > 10$ .

Высоковозбужденное состояние (040) вплоть до  $J = 4$  может рассматриваться как изолированное. Однако, начиная с  $J = 5$ , ряд уровней (040) вступает в резонанс с состояниями (021), (120) и (200). Благодаря резонансному перераспределению интенсивностей, которое приводит к «росту» интенсивности слабой компоненты резонирующей пары, в спектре были идентифицированы переходы на высоковозбужденные уровни энергии состояния (040) с  $K_a = 4$  и 5: [550], [651], [752], [854], [945] и [1056]. Новые уровни определены с комбинационными разностями, по 2–5 линиям, при этом согласие между экспериментальными и вычисленными центрами и интенсивностями линий, как правило, очень хорошее. Смешивание между этими уровнями и уровнями (021), (120) и (200) варьируется от 3 до 30%, это проявляется в относительно больших интенсивностях соответствующих переходов на уровни (040), вплоть до  $5,81 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Несмотря на наличие хороших комбинационных разностей, большая часть переходов на высоковозбужденные уровни состояния (040) осталась неиз-

терпретированной или имела неправильное отнесение в [1].

Вследствие сильного центробежного искажения учет резонансных взаимодействий между высоковозбужденными изгибными состояниями (021), (120) и (040) оказался наиболее сложным, что привело к наихудшему восстановлению уровней энергии для указанных состояний из всех членов гексады.

Следует также сравнить результаты подгонки уровней энергии  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , проведенной в нашей работе, с данными [4]. В [4] на основе метода производящих функций достигнуто существенно лучшее восстановление уровней энергии 1-й гексады ( $0,014 \text{ см}^{-1}$ ), чем в нашей работе ( $0,025 \text{ см}^{-1}$ ). Однако число включенных в подгонку уровней в [4] (749) значительно меньше, чем у нас (858), при этом сложность решения обратной задачи прямо пропорциональна количеству вовлеченных в подгонку уровней. С учетом этого обстоятельства достигнутое в нашей работе среднеквадратическое отклонение  $0,025 \text{ см}^{-1}$  представляется вполне удовлетворительным. Преимуществом нашей работы также можно считать проведенные параллельно с решением обратной задачи для уровней моделирование интенсивностей КВ-линий и новая идентификация спектра в исследуемой области.

Как неоднократно отмечалось в литературе, качество моделирования экспериментальных интенсивностей сильно зависит от коэффициентов смешивания волновых функций, а следовательно, от схемы резонансных взаимодействий, принятой при расчете уровней энергии. Несмотря на то что нам удалось восстановить измеренные интенсивности для переходов в районе 1-й гексады со средней точностью, близкой к экспериментальной, расчетные интенсивности отдельных сильновозмущенных переходов оказались значительно искаженными.

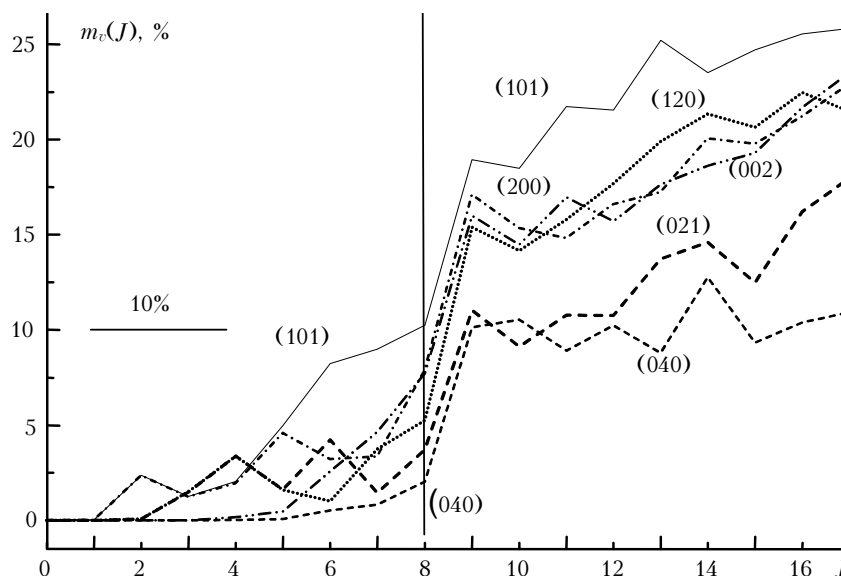


Рис. 2

Так, расчетная интенсивность переходов на уровень [651] состояния (040), возмущенных за счет резонанса с гораздо более сильными переходами на уровень [625] (021), примерно на 30% меньше экспериментальной. Подобные отклонения имеют место и для ряда других линий.

В [1] приведено большое количество интенсивностей линий с заявленной ошибкой 15%, однако отмечено, что на самом деле «15%» может означать ошибку вплоть до 60%. Наш расчет, как и данные [3], позволил сделать вывод, что истинная ошибка «15%»-х линий может достигать трех порядков. В [1] встречаются также отдельные опечатки как в центрах, так и в интенсивностях линий. В табл. 5 приведен пример неверных интенсивностей из работы [1].

Интересно проявление локального межполиадного (HEL) резонанса [12] между состояниями (002) и (050), в результате которого происходит усиление слабых переходов на уровни [414] и [505] (050), которые были идентифицированы в спектре.

## Заключение

Используя аппроксиманты Паде–Бореля и включая в рассмотрение резонансные взаимодействия высокого порядка, мы смогли получить спектроскопические параметры, которые восстанавливают центры и интенсивности линий первой гексады колебательных состояний  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  с точностью, достаточной для однозначной и полной интерпретации спектра поглощения в области  $5750\text{--}7965\text{ см}^{-1}$ .

Причиной трудностей в осуществлении подгонки уровней энергии по методу эффективного гамильтониана является резонансное взаимодействие, которое становится очень сложным для высоковозбужденных КВ-состояний. По-видимому, более надежная модель операторов резонансного взаимодействия должна быть использована взамен простого разложения (2) и (3).

Набор параметров преобразованного оператора дипольного момента, полученный в данной работе, может быть использован для восстановления

Таблица 5

Пример неверных экспериментальных интенсивностей из работы [1]

$\nu, \text{ см}^{-1}$	$I_{\text{экс.}}$	$I_{\text{наш}}$	$I [3]$	$V_1 V_2 V_3$	$J K_a K_c$	$J K_a K_c$
	$\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$				верхние	нижние
5985,7342	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	040	7 0 7	8 1 8
6701,0744	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	101	9 3 7	10 5 6
6773,1208	$9,93 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	200	8 5 4	9 6 3
6785,1919	$4,90 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	002	8 3 6	9 6 3
6795,2500	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	200	8 1 8	8 4 5
6957,4715	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	101	3 2 2	4 4 1
7028,7530	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	101	9 3 6	9 5 5
7104,5410	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	200	9 1 9	8 2 6
7116,9350	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	021	5 2 3	4 0 4
7116,9950	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	200	7 0 7	6 3 4
7123,7790	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	200	7 1 6	6 4 3
7127,7380	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	200	6 0 6	5 3 3
7131,9000	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	101	9 1 9	8 3 6
7164,6260	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	101	9 3 7	8 5 4
7168,9190	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	101	9 2 8	8 4 5
7174,1250	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	002	5 3 2	6 4 3
7180,3230	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	002	10 6 5	10 7 4
7194,1930	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	021	5 3 3	4 1 4
7202,3260	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	200	5 3 2	4 4 1
7207,9950	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	200	7 4 3	6 5 2
7211,5989	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	021	8 6 2	7 6 1
7232,3202	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	002	6 5 2	6 6 1
7232,3830	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	002	6 5 1	6 6 0
7236,5870	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	021	6 3 4	5 1 5
7240,7470	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	021	5 4 1	4 2 2
7242,8560	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	200	4 3 2	5 0 5
7245,7197	$6,15 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	200	4 1 3	4 0 4
7261,2080	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	101	4 4 0	5 2 3
7279,9144	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	120	7 6 2	6 5 1
7279,9504	$9,88 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	120	7 6 1	6 5 2
7294,4850	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	200	2 2 0	1 1 1
7348,5510	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	120	6 5 2	5 2 3
		$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	002	8 0 8	7 3 5
7361,7722	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	021	9 4 6	9 0 9
7365,0860	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	200	5 3 2	5 0 5
7390,0720	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	200	4 4 0	4 1 3
		$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	200	5 3 2	4 2 3
7426,4090	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	101	6 5 2	6 3 3
7476,6820	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	021	7 6 2	6 4 3



функции дипольного момента молекулы H<sub>2</sub>O в рамках подхода, развиваемого в [13].

Наличие двух независимых высокоточных расчетов интенсивностей КВ-линий (выполненного в данной работе в рамках метода эффективного гамильтониана и *ab initio* расчета [3]) позволило провести критический анализ качества экспериментальных интенсивностей, зарегистрированных в [1]. В результате был получен подробный и точный спектр поглощения молекулы водяного пара в диапазоне 5750–7965 см<sup>-1</sup>.

Авторы выражают благодарность проф. Питеру Бернасу и В.И. Старикову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-07-90139в и 02-03-32512), INTAS (грант 03-51-3394), гранта № 373.2003.5 Научной школы чл.-кор. РАН С.Д. Творогова, ГНТП ОФН РАН № 2.10.

1. *Toth R.A.* Extensive measurements of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 // *Appl. Opt.* 1994. V. 33. N 21. P. 4851–4867.
2. *Maccko P., Romanini D., Mikhailenko S., Naumenko O., Kassi S., Jenouvrier A., Tyuterev V.I., Campargue A.* High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5 μm atmospheric window // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 227. Issue 1. P. 90–108.
3. *Partridge H., Schwenke D.* 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.
4. *Starikov V.I., Mikhailenko S.N.* Analysis of experimental data for the first hexad {(040), (120), (200), (002), (021), (101)} of H<sub>2</sub>O molecule interacting states // *J. Mol. Struct.* 1998. V. 442. P. 39–53.
5. *Быков А.Д., Науменко О.В., Пшеничников А.М., Ситница Л.Н., Щербakov А.П.* Экспертная система для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // *Оптика и спектроскопия.* 2003. Т. 94. № 3. С. 528–537.
6. *Toth R.A.* ν<sub>2</sub>-band of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O: Line strengths and transition frequencies // *J. Opt. Soc. Amer. B.* 1991. V. 8. P. 2236–2255.
7. *Tennyson J., Zobov N.F., Williamson R., Polyansky O.L., Bernath P.F.* Experimental Energy Levels of the Water Molecule // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2001. V. 30. N 3. P. 735–831.
8. *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.
9. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C.* Vibrational-rotation intensities in H<sub>2</sub>O-type molecules application to the 2ν<sub>2</sub>, ν<sub>1</sub> and ν<sub>3</sub> bands of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55. P. 278–310.
10. *Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S.* Calculation of the H<sub>2</sub><sup>18</sup>O rotational energy levels for the first hexad of interacting vibrational states // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 133. N 1. P. 1–9.
11. *Kwan Y.Y.* The interacting states of an asymmetric top molecule XY<sub>2</sub> of the group C<sub>2v</sub> // *J. Mol. Spectrosc.* 1978. V. 71. P. 260–280.
12. *Bykov A.D., Naumenko O.V., Sinitza L.N., Voronin B.A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Lanquetin R.* High order resonances in the water molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 205. N 1. P. 1–8.
13. *Sulakshina O.N., Borkov Yu., Barbe A., Tyuterev V.I.G.* Determination of the dipolemoment function for asymmetric top molecules from high-resolution spectra // *IRS2000: Current Problems in Atmospheric Radiation.* A. Deepak Publishing, 2001. P. 651–654.

**A.D. Bykov, O.V. Naumenko, A.P. Shcherbakov, L.N. Sinitza, B.A. Voronin. Assignment and simulation of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O absorption spectrum in 5750–7965 cm<sup>-1</sup> region.**

The rotational, centrifugal distortion and resonance coupling constants as well as dipole moment parameters of the six vibrational states (101), (021), (120), (200), (002), and (040) of the H<sub>2</sub><sup>16</sup>O molecule have been determined from the fit to the experimental rotational energy levels and line strengths measured by R.A. Toth [*Appl. Opt.* **33**, 4851(1994)]. The satisfactory agreements for both energy levels and intensities have been achieved using the effective rotational Hamiltonian in the Padé–Borel form and taking into account both the conventional Coriolis, Fermi, Darling–Dennison and the high-order resonance couplings. The rms deviation of the fitting is 0.025 cm<sup>-1</sup> and 4.86% for 858 energy levels and 3038 intensities respectively. The predictive calculations were used for complete assignment of the experimental spectrum.