

УДК 535.34-14 : 546.212

ИЗМЕРЕНИЕ И АНАЛИЗ ПРЕЦИЗИОННЫХ ДАННЫХ ПО ВРАЩАТЕЛЬНОМУ И КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОМУ СПЕКТРАМ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ. ОСНОВНОЕ И 010 СОСТОЯНИЯ H_2^{18}O

Белов С. П., Козин И. Н., Полянский О. Л.,
Третьяков М. Ю., Зобов Н. Ф.

В диапазоне от 250 до 650 ГГц на спектрометре РАД измерены частоты 9 вращательных переходов в колебательных состояниях 000 и 010 молекулы H_2^{18}O . Из-за слабой интенсивности переходов сдвиг линий давлением не контролировался, за исключением перехода $1_{01}-1_{10}$ состояния 010, для которого этот сдвиг наиболее существен. С помощью борелевского варианта одномерной аппроксимации эффективного вращательного гамильтониана Ватсона проведен анализ МВ и прецизионных ИК данных по чисто вращательному спектру основного состояния и примерно 300 линий фундаментальной полосы ν_2 . Получены два набора из 24 вращательных и центробежных констант для основного и 010 состояний, воспроизводящие МВ и ИК данные с экспериментальной точностью.

Исследование колебательно-вращательного и чисто вращательного спектров молекулы H_2^{18}O в различных колебательных состояниях представляет значительный интерес с точки зрения развития теории колебательно-вращательного взаимодействия в легких молекулах и теории изотопозамещения в легких молекулах. Этот спектр интересен также с точки зрения различных приложений. До настоящего времени известны лишь 12 микроволновых линий (см. [1] и ссылки там) чисто вращательного спектра H_2^{18}O в основном колебательном состоянии, а измерения частот переходов вращательного спектра в состоянии 010, настолько нам известно, отсутствуют. Кроме того, обширный набор высокоточных данных по фундаментальной полосе ν_2 , полученный Гелашвили [2], не проанализирован.

В настоящей работе мы сообщаем об измерении частот 6 линий вращательного спектра основного состояния и трех линий в состоянии 010 и о совместном анализе МВ данных [1] и полученных в настоящей работе с прецизионными ИК данными по чисто вращательному спектру в основном состоянии [1] (140 линий, измеренных Джонсом с точностью около 6 МГц) и 300 линий по фундаментальной полосе ν_2 в модели одномерной аппроксимации гамильтониана Ватсона, предложенной в [3]. В результате анализа перечисленных данных получены два набора из 24 вращательных постоянных для основного и 010 состояний, воспроизводящие экспериментальные данные с точностью эксперимента.

Эксперимент

В диапазоне от 250 до 650 ГГц были измерены частоты 9 линий 000 и 010 состояний при давлении от 0.3 до 0.6 Тор на спектрометре РАД [4]. При измерениях был использован образец, обогащенный изотопами воды, в котором H_2^{18}O было примерно 20 %. Сдвиг линий давлением не контролировался, за исключением линии $1_{01}-1_{10}$ состояния 010, для которой этот сдвиг наиболее существен. Значение этой частоты измерялось при 0.6 Тор и равнялось 647 214.348 МГц. Мы исходили из того, что сдвиги этой линии в основном и 010 состояниях и основной и изотопной воды достаточно близки [5], и параметр сдвига линии $1_{01}-1_{10}$ основного состояния H_2^{18}O был использован для приближенной экстраполяции значения частоты к нулевому давлению, что привело

Таблица 1

Вращательные и центробежные постоянные $H_2^{18}O$ в 000 и 010 колебательных состояниях (в МГц)

Постоян- ные	000	010	Постоян- ные	000	010
A	825 366.383 (441)	921 280.702 (592)	$h_{JK} \cdot 10$	-0.2943 (410)	-0.4022 (303)
B	435 353.073 (569)	440 239.991 (731)	h_K	0.8639 (685)	3.1745 (475)
C	276 950.833 (569)	272 546.811 (731)	$L_J \cdot 10^5$	-0.809 (174)	-2.011 (118)
Δ_J	37.5213 (149)	41.9851 (109)	$L_{JK} \cdot 10^4$	1.548 (835)	-0.504 (440)
Δ_{JK}	-171.5918 (752)	-230.8093 (805)	$L_{KKJ} \cdot 10^2$	-0.1469 (376)	-0.4560 (510)
Δ_K	950.7321 (918)	1704.516 (125)	$L_{KJ} \cdot 10^3$	0.6966 (902)	2.683 (128)
δ_J	15.22728 (621)	17.39983 (759)	$L_K \cdot 10$	-0.2669 (661)	-1.4341 (810)
δ_K	37.481 (299)	110.287 (256)	$l_J \cdot 10^5$	-0.4731 (335)	-1.1229 (789)
$H_J \cdot 10$	0.15939 (188)	0.21847 (175)	$l_{JK} \cdot 10^4$	0.1453 (516)	0.447 (177)
$H_{JK} \cdot 10$	-0.6496 (371)	0.7762 (343)	$l_{KJ} \cdot 10^3$	0.8876 (556)	1.120 (476)
H_{KJ}	-0.5069 (140)	-1.7004 (139)	$l_K \cdot 10^2$	-0.9691 (267)	-5.252 (291)
H_K	3.7153 (237)	12.1488 (145)			
$h_J \cdot 10^2$	0.81331 (609)	1.09217 (903)			

к значению частоты 647 215.80 МГц. Так как сдвиги давлением для остальных линий не контролировались, то при фиттинге им был придан вес, соответствующий 500 кГц, но вследствие того, что сдвиги линий с более высокими значениями

Таблица 2

МВ частоты переходов молекулы $H_2^{18}O$ в 000 и 010 состояниях (в МГц)

Переход	Частота	Угол — Угол			Переход	Частота	Угол — Угол		
		Тейлор	Паде	Бореля			Тейлор	Паде	Бореля
000 состояние					7 5 2—6 6 1	539 898.85 *	-1.9	0.5	-0.4
6 1 6—5 2 3	5 625.147	1.3	0.2	-0.05	1 1 0—1 0 1	547 676.44	17.4	2.1	0.2
3 1 3—2 2 0	203 407.52	-0.8	0.3	0.06	6 4 2—5 5 1	554 659.87	-0.4	-1.0	0.7
10 2 9—9 3 6	253 913.4 *	-0.08	0.1	0.2	8 6 3—7 7 0	612 824.8 *	10.9	0.8	0.7
5 1 5—4 2 2	322 465.17	1.7	0.1	0.06	8 6 2—7 7 1	613 886.93 *	-4.2	-0.4	-0.3
4 1 4—3 2 1	390 607.76	-3.2	-0.7	-0.07	5 3 2—4 4 1	692 079.14	4.3	0.9	0.1
10 3 7—11 2 10	467 088.61 *	0.9	-0.5	0.1	2 1 1—2 0 2	745 320.2	-8.9	-1.7	-0.5
4 2 3—3 3 0	489 054.26	0.05	-1.0	0.1	010 состоя- ние				
6 2 4—7 1 7	517 181.96	0.9	0.07	-0.04	4 2 2—3 3 1	522 480.79 *	0.03	-0.04	-0.08
6 4 3—5 5 0	520 137.32	-12.5	-2.3	0.09	5 2 4—4 3 1	587 107.98 *	-0.2	0.3	0.2
7 5 3—6 6 0	533 502.57 *	8.1	1.3	0.6	1 1 0—1 0 1	647 215.93 *	0.07	-0.02	-0.02
5 3 3—4 4 0	537 337.57	8.2	2.5	-0.3					

J и K , чем в линии $1_{01}-1_{10}$, существенно меньше точность определения центров этих линий может оказаться выше, чем 500 кГц. Значения частот МВ переходов приведены в табл. 2 (звездочкой отмечены измеренные нами частоты).

А н а л и з

В молекуле воды весьма сильны эффекты центробежного искажения, что приводит к плохой сходимости и даже расходимости гамильтониана Ватсона [3]. В [3] был предложен метод одномерной аппроксимации по параметру малости, позволяющий с помощью различного рода аппроксимаций (Паде, Бореля и др.) получить достаточно быстро сходящиеся выражения, в которые входят те же вращательные постоянные, что и гамильтониан Ватсона соответ-

Таблица 3

Энергия вращательных уровней колебательных состояний 000 и 010 молекулы $H_2^{16}O$ (в cm^{-1})

J	K _a	K _c	000	010	J	K _a	K _c	000	010
1	0	1	23.7549	23.7704	8	2	7	881.9146	896.6019
1	1	1	36.7486	39.7845	8	2	6	980.2228	998.3581
1	1	0	42.0234	45.3592	8	3	6	1001.7059	1030.6466
2	0	2	69.9274	70.0585	8	3	5	1047.8287	1072.7289
2	1	2	78.9886	81.7617	8	4	5	1116.6365	1163.1431
2	1	1	94.7887	98.4580	8	4	4	1126.4397	1170.6869
2	2	1	133.4758	145.9432	8	5	4	1246.3685	1315.0540
2	2	2	134.7832	147.1625	8	5	3	1247.2061	1315.6118
3	0	3	136.3367	136.7417	8	6	3	1399.4280	1492.9256
3	1	3	141.5681	143.9876	8	6	2	1399.4634	1492.9470
3	1	2	172.8830	177.1229	8	7	2	1574.6789	1694.0687
3	2	2	204.7560	217.3016	8	7	1	1574.6797	1694.0692
3	2	1	210.7994	223.0155	8	8	1	1768.8044	1914.3250
3	3	1	282.0948	309.1780	8	8	0	1768.8045	1914.3250
3	3	0	282.3073	309.3524	9	0	9	916.2587	913.6850
4	0	4	221.2342	221.9124	9	1	9	916.2941	913.7658
4	1	4	223.8287	225.8121	9	1	8	1074.7629	1089.0080
4	1	3	274.8034	279.9791	9	2	8	1075.9097	1091.2580
4	2	3	298.6404	311.3341	9	2	7	1198.1996	1220.0050
4	2	2	314.4598	326.6061	9	3	7	1211.1854	1241.2874
4	3	2	379.2920	406.4286	9	3	6	1279.7972	1306.4287
4	3	1	380.7029	407.5955	9	4	6	1334.4793	1381.4482
4	4	1	482.6441	528.7340	9	4	5	1355.1999	1397.9882
4	4	0	482.6732	528.7552	9	5	5	1466.0189	1534.6954
5	0	5	324.0471	324.7479	9	5	4	1468.6133	1536.4452
5	1	5	325.2161	326.6587	9	6	4	1618.8972	1712.5110
5	1	4	398.3609	405.0024	9	6	3	1619.0569	1712.6075
5	2	4	414.1686	427.1793	9	7	3	1794.3783	1914.1480
5	2	3	445.1591	457.6481	9	7	2	1794.3839	1914.1512
5	3	3	500.5968	527.8638	9	8	2	1989.3613	2135.5348
5	3	2	505.7294	532.1800	9	8	1	1989.3614	2135.5349
5	4	2	604.5448	650.7003	9	9	1	2200.4197	2372.6087
5	4	1	604.7935	650.8825	9	9	0	2200.4197	2372.6087
5	5	1	733.6799	802.0791	10	0	10	1109.7883	1105.6823
5	5	0	733.6836	802.0816	10	1	10	1109.8028	1105.7182
6	0	6	444.8467	445.2141	10	1	9	1287.7353	1303.0846
6	1	6	445.3468	446.1023	10	2	9	1288.2668	1304.2163
6	1	5	541.8072	549.8142	10	2	8	1433.0277	1458.8207
6	2	5	550.4514	563.9074	10	3	8	1440.2882	1471.8344
6	2	4	601.2385	614.7182	10	3	7	1534.3678	1563.5200
6	3	4	645.3833	672.9427	10	4	7	1574.4484	1622.2291
6	3	3	658.6108	684.3716	10	4	6	1611.6543	1653.2166
6	4	3	751.0335	797.2386	10	5	6	1709.5438	1778.2494
6	4	2	752.1880	798.0913	10	5	4	1716.2051	1782.8371
6	5	2	880.0767	948.6350	10	6	5	1862.4596	1956.0608
6	5	1	880.1150	948.6602	10	6	4	1863.0253	1956.4046
6	6	1	1033.1942	1126.1690	10	7	4	2037.9420	2157.9651
6	6	0	1033.1946	1126.1693	10	7	3	2037.9701	2157.9808
7	0	7	583.7785	583.4662	10	8	3	2233.6200	2380.3361
7	1	7	583.9871	583.8686	10	8	2	2233.6209	2380.3365
7	1	6	701.6948	712.4997	10	9	2	2445.9875	2619.0392
7	2	6	706.5984	720.6311	10	9	1	2445.9875	2619.0392
7	2	5	780.4535	795.7672	10	10	1	2671.6722	2870.1602
7	3	5	812.7623	840.8601	10	10	0	2671.6722	2870.1602
7	3	4	839.5500	864.7831	11	0	11	1321.4565	1315.5703
7	4	4	921.8963	968.1867	11	1	11	1321.4628	1315.5860
7	4	3	925.7003	971.0395	11	1	10	1518.5454	1534.6676
7	5	3	1050.9903	1119.6465	11	2	10	1518.7874	1535.2310
7	5	2	1051.2033	1119.7873	11	2	9	1684.4378	1713.9695
7	6	2	1204.1694	1297.4426	11	3	9	1688.2882	1721.4868
7	6	1	1204.1749	1297.4460	11	3	8	1808.3623	1841.4445
7	7	1	1378.9864	1497.9110	11	4	8	1835.4867	1884.4891
7	7	0	1378.9864	1497.9110	11	4	7	1894.1992	1935.4684
8	0	8	740.9131	739.6106	11	5	7	1976.3065	2045.1953
8	1	8	740.9992	739.7913	11	5	6	1990.8702	2055.5489
8	1	7	879.4950	892.2307	11	6	6	2129.9133	2223.3792

Таблица 3 (продолжение)

J	K _a	K _c	000	010	J	K _a	K _c	000	010
11	6	5	2131.5831	2224.4042	12	4	9	2116.5717	2167.2127
11	7	5	2305.2155	2425.3271	12	4	8	2200.4487	2242.8358
11	7	4	2305.3263	2425.3892	12	5	8	2265.4555	2334.8095
11	8	4	2501.3685	2648.4738	12	5	7	2293.0359	2355.2680
11	8	3	2501.3732	2648.4763	12	6	7	2420.9223	2514.1753
11	9	3	2714.9163	2888.6692	12	6	6	2425.1655	2516.8205
11	9	2	2714.9165	2888.6693	12	7	6	2596.0199	2716.0260
11	10	2	2942.3965	3141.9887	12	7	5	2596.3833	2716.2306
11	10	1	2942.3965	3141.9887	12	8	5	2792.3930	2939.6920
11	11	1	3180.4976	3404.5785	12	8	4	2792.4134	2939.7028
11	11	0	3180.4976	3404.5785	12	9	4	3006.9343	3181.1835
12	0	12	1551.2075	1543.3026	12	9	3	3006.5351	3181.1839
12	1	12	1551.2111	1543.3099	12	10	3	3236.0953	3436.5354
12	1	11	1767.2335	1783.8657	12	10	2	3236.0953	3436.5354
12	2	11	1767.3414	1784.1435	12	11	2	3476.5245	3702.0060
12	2	10	1952.6817	1985.4414	12	11	1	3476.5245	3702.0060
12	3	10	1954.6570	1989.6266	12	12	1	3724.9415	3973.6547
12	3	9	2099.5637	2137.6939	12	12	0	3724.9415	3973.6547

ствующего порядка. В настоящей работе для анализа экспериментальных данных нами был использован гамильтониан следующего вида:

$$H = {}^B H_{diag}^{(s)} + \frac{1}{2} {}^P H_{offdiag}^{(s)} (J_x^2 - J_y^2) + \frac{1}{2} (J_x^2 - J_y^2) {}^P H_{offdiag}^{(s)}, \quad (1)$$

$${}^B H_{diag}^{(s)} = \int_0^\infty e^{-x} \frac{U_0^2 U_2 - U_1^2 U_0 + (2U_0 U_1 U_2 - U_0^2 U_3 - U_1^2) x}{U_0 U_2 - U_1^2 + (U_0 U_1 - U_0 U_3) x + (U_1 U_3 - U_0^2) x^2} dx,$$

$${}^P H_{offdiag}^{(s)} = b_0 + \frac{b_1(b_0 b_2 - b_1^2) - b_0(b_3 b_1 - b_2^2)}{b_0 b_2 - b_1^2 + b_2 b_1 - b_0 b_3 + b_1 b_3 - b_2^2}, \quad U_n = \frac{C_n}{n!},$$

$$C_0 = \frac{B+C}{2} J^2 + \left(A - \frac{B+C}{2}\right) J_z^2, \quad C_1 = -\Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4,$$

$$C_2 = H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6, \quad C_3 = L_J J^8 + L_{JK} J^6 J_z^2 + L_{JK} J^4 J_z^4 +$$

$$+ L_{JKK} J^2 J_z^6 + L_K J_z^8, \quad b_0 = (B-C)/2, \quad b_1/2 = -\delta_J J^2 - \delta_K J_z^2,$$

$$b_2/2 = h_J J^4 + h_{JK} J^2 J_z^2 + h_K J_z^4, \quad b_3/2 = l_J J^6 + l_{JK} J^4 J_z^2 + l_{KJ} J^2 J_z^4 + l_K J_z^6.$$

Этот гамильтониан отличается от формулы (6) [3] тем, что при выводе формул борелевской аппроксимации коэффициенты U_n выражаются через коэффициенты C_n как $U_n = C_n/n!$ а не $U_n = C_n/(n+1)!$, как это было в формуле (4) [3]. Как показали расчеты, это изменение приводит к большей скорости сходимости аппроксимации. В [3] интегрирование проводилось численно. При расчетах частот в процессе подгонки в настоящей работе гамильтониан (1) был выражен через спецфункцию $E_1(x)$ — интегральную экспоненту, для которой известны чебышевские аппроксиманты, позволяющие вычислять значения этой функции с точностью лучше 10^{-15} по формулам [6], что привело к существенному снижению компьютерного времени, требуемого для анализа. Затраты компьютерного времени благодаря выражению (1) через спецфункции сравнялись с затратами его при использовании традиционного гамильтониана.

Рассмотрим теперь вопрос о весах, приданных различным частотам при фиттинге. В соответствие с ошибкой эксперимента для ИК данных [1] им были приданы веса, соответствующие точности 6 МГц. Для данных по фундаментальной ν_2 полосе в [2] была указана точность до 1.5 МГц, однако анализ комбинационных разностей показал, что отличия между одинаковыми комбинационными разностями, полученными из разных частот, могут достигать 10 МГц, поэтому данным работы [2] был придан вес, соответствующий точности эксперимента 10 МГц.

В табл. 1 мы приводим вращательные и центробежные постоянные молекулы H_2^{18}O , полученные в результате фиттинга перечисленных ранее данных. МВ частоты и их разности между расчетом и экспериментом приведены в табл. 2, а энергетические уровни до $J=12$ основного и возбужденного 010 состояний, полученные в результате расчета по формуле (1) по константам из табл. 1, приведены в табл. 3. С помощью этих уровней могут быть получены расчетные значения обрабатывавшихся частот. Стандартное отклонение фиттинга составило 1.3. Для анализа менее обширного набора данных по основному состоянию в традиционном подходе понадобились 34 постоянные и члены гамильтониана вплоть до J^2 , а применение гамильтониана (1) позволило сделать это в модели из 24 параметров до J^8 .

Литература

- [1] Johns J. W. C. — JOSA, 1985, v. B2, p. 1340—1354.
- [2] Guelachvili G. — JOSA, 1983, v. 73, p. 137—150.
- [3] Polyansky O. L. — J. Mol. Spectr., 1985, v. 112, p. 79—87.
- [4] Белов С. П., Буренин А. В., Герштейн Л. И., Королухин В. В., Крупнов А. Ф. — Опт. и спектр., 1973, т. 35, в. 2, с. 295—302.
- [5] Belov S. P., Krupnov A. F., Markov V. N., Melnikov A. A., Skvortsov V. A., Tret'yakov M. Yu. — J. Mol. Spectr., 1983, v. 101, p. 258—270.
- [6] Cody W. J., Thatcher H. C. Jr. — Math. Comput., 1968, v. 22, p. 641—149.

Поступило в Редакцию 7 августа 1986 г.