

В.И. Стариков

РЕАНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ВТОРОЙ ТРИАДЫ РЕЗОНИРУЮЩИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ H₂O

Проведен новый анализ экспериментальных данных для второй триады (1, 1, 0), (0, 3, 0) и (0, 1, 1) резонирующих колебательных состояний молекулы H₂O. Использование новых моделей для эффективного гамильтониана молекулы позволило увеличить число восстанавливаемых экспериментальных уровней энергий и улучшить качество такого восстановления. Для экспериментальных уровней энергий с $J \leq 10$ получено стандартное отклонение σ , равное $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, для уровней энергий с $J \leq 15$ $\sigma = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и для уровней энергий с $J \leq 20$ $\sigma = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Введение

Вторую триаду резонирующих колебательных состояний молекулы H₂O образуют состояния (1, 1, 0), (0, 3, 0) и (0, 1, 1), с которыми связаны полосы поглощения $\nu_1 + \nu_2$, $3\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ из ближней инфракрасной части спектра. К настоящему времени известно более 600 экспериментальных (полученных из экспериментальных частот переходов) вращательных уровней энергий для рассматриваемых колебательных состояний. Наибольшее число этих уровней (до вращательных квантовых чисел $J = 30$ и $K_a = 14$) получено для состояния (0, 1, 1), с которым связана наиболее интенсивная полоса $\nu_2 + \nu_3$. Таблицы экспериментальных уровней энергий можно найти в работах [1–4]. Теоретическое описание около 380 уровней энергий одновременно для трех состояний впервые проведено в работе [5] в 1976 г. Описание проведено с использованием стандартных представлений для эффективного гамильтониана молекулы, при этом в обработку были включены уровни энергий со следующими максимальными значениями вращательных квантовых чисел J и K_a : $J = 14$ и $K_a = 7$ для состояния (1, 1, 0), $J = 12$ и $K_a = 6$ для состояния (0, 3, 0), $J = 15$ и $K_a = 9$ для состояния (0, 1, 1). Для 73% обрабатываемых уровней энергий ошибка восстановления не превысила $40 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

В настоящей работе использован новый подход к описанию экспериментальных данных молекулы воды. Детали этого подхода даны в [6, 7], а его краткое описание представлено в следующем разделе.

Заметим, что применение в [7] этого подхода к анализу экспериментальных данных первой триады резонирующих колебательных состояний молекулы позволило существенно увеличить число восстанавливаемых экспериментальных данных (вплоть до уровней энергий с $J = 30$) и улучшить качество такого восстановления.

Теоретическая модель

Кратко остановимся на описании теоретической модели, используемой для анализа экспериментальных данных. Эффективный гамильтониан H молекулы H₂O для трех состояний (1) = (1, 1, 0), (2) = (0, 3, 0) и (3) = (0, 1, 1) в базисе колебательных волновых функций $|n\rangle$, $|m\rangle$ ($n, m = 1, 2, 3$) имеет вид матрицы 3×3 . Матричные элементы $H_{nm} = \langle n | H | m \rangle$ 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 [8, 9]:

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

которая определена соотношением [9–11]

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

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

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

$$\alpha^{(n)} = \alpha_0^{(n)} + \alpha_1^{(n)} J^2 + \alpha_2^{(n)} J^4 + \dots \quad (3)$$

$$\beta^{(n)} = \beta_0^{(n)} + \beta_1^{(n)} J^2 + \beta_2^{(n)} J^4 + \dots, \quad (4)$$

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:

$$H_{12} = \sum_{ij} f_{2i2j0} J_z^{2i} J_z^{2j} + \{J_+^2 \Psi_2(J_z+1) + \Psi_2(J_z+1) J_-^2\} + \{J_+^4 \Psi_4(J_z+2) + \Psi_4(J_z+2) J_-^4\}, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

В этой формуле f_{2i2j0} – численные коэффициенты, а $\Psi_{2l}(l = 1, 2)$ – функции операторов J^2 и J_z . В [7] при анализе экспериментальных данных для первой триады H_2O использовались следующие представления для Ψ_{2l} -функций. Во-первых, разложение этих функций в ряд по G -функциям, т.е. представление

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

(параметры $\alpha_0, \alpha_1, \dots$ в G -функции фиксировались к параметрам для основного состояния [12]). Во-вторых, разложение этих функций в ряд по степеням $(J_z + l)$:

$$\Psi_{2l}(J_z + l) = \sum_{ij, l} f_{2i2j2l} J_z^{2i} (J_z + l)^{2j}, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 1, 2. \quad (8)$$

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

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

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

$$C_{1+2l}^{(n)}(J_z + l + 1/2) = \sum_{ij} g_{ij1+2l}^{(n)} J_z^{2i} G^j(J_z + l + 1/2); \quad i, j = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 1, 2 \quad (10)$$

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

$$C_{1+2l}^{(n)}(J_z + l + 1/2) = \sum_{ij} C_{2ij1+2l}^{(n)} J_z^{2i} (J_z + l + 1/2)^j, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1 \quad (11)$$

(при нечетном j знак $(-)$ во втором и третьем слагаемых 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 базе вращательных волновых функций $|J, K, \Gamma\rangle$, обычно используемом для молекул типа асимметричного волчка (см., например, [13]). Из сравнения вычисленных (полученных в результате численной диагонализации матрицы гамильтониана H) $E^{\text{выч}}$ и экспериментальных $E^{\text{экс}}$ колебательно-вращательных уровней энергии находится оптимальный набор параметров $g_{ij}^{(n)}$, $u_{ij}^{(n)}$, f_{2f2j2i} , ... , дающий наилучшее качество описания экспериментальных данных, которое в настоящей статье характеризуется величиной

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

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

Результаты решения обратной задачи

В качестве экспериментальных данных использовались следующие экспериментальные вращательные уровни энергии: для колебательного состояния (1, 1, 0) – из [1], для состояния (0, 3, 0) – из [2], и для колебательного состояния (0, 1, 1) – из [4] (для вращательного квантового числа $J > 15$ существуют экспериментальные данные только для одного состояния (0, 1, 1)). Было проведено несколько серий обработок для вращательных квантовых чисел $J = 10$, $J = 15$ и $J = 20$. Значения величины σ , полученной в результате лучших обработок, представлены в табл. 1. Здесь же приведены максимальные значения K_a^{max} квантового числа K_a у используемых экспериментальных уровней энергии, общее число уровней энергии I и число варьируемых параметров L . Значения σ в таблице получены с использованием представлений (8) и (11) для операторов взаимодействия H_{12} и H_{n3} (представления (7) и (10) использовались для анализа экспериментальных данных для первой триады молекулы, при этом было выяснено, что они хотя и позволяют улучшить качество описания экспериментальных данных по сравнению с представлениями (8) и (11), но несущественно). Остановимся на результатах отдельных обработок.

Таблица 1

Качество σ (в см^{-1}) восстановления вращательных уровней энергии второй триады колебательных состояний молекулы H_2O^*

	$J \leq 10$	$J \leq 15$	$J \leq 20$
	(0, 3, 0) (1, 1, 0) (0, 1, 1)	(0, 3, 0) (1, 1, 0) (0, 1, 1)	(0, 3, 0) (1, 1, 0) (0, 1, 1)
K_a^{max}	6 8 10	6 8 14	6 8 14
σ	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
I	295	445	541
L	74	90	98

* K_a^{max} – максимальное значение вращательного квантового числа K_a у уровней энергии, используемых в подгонке, I – общее число этих уровней энергии, L – число варьируемых параметров.

Подгонка до $J = 10$. 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 11 слагаемых, содержащих параметры f_{000} , f_{020} , f_{200} , f_{002} , f_{040} , f_{220} , f_{022} , f_{042} , f_{242} , f_{422} , f_{044} , в операторе H_{23} – 3 слагаемых с параметрами C_{001} , C_{023} и C_{033} ; и, наконец, в операторе H_{13} – 4 слагаемых с параметрами C_{011} , C_{021} , C_{031} и C_{211} .

Для безразмерного стандартного отклонения χ , определенного соотношением

$$\chi = \left\{ \left[\sum_i (E_i^{\text{выч}} - E_i^{\text{экс}}) / w_i \right]^2 / (I - L) \right\}^{1/2}, \quad (13)$$

в котором w_i – погрешности определения экспериментальных уровней энергии, эта модель дает значение $\chi = 1,3$. Следовательно, уровни энергии описываются практически с экспериментальной точностью. Заметим при этом, что используемая модель в блоках взаимодействия H_{nm} ($n \neq m$) со-

держит слагаемые, имеющие в базисе $|J, K\rangle$ матричные элементы $\langle J, K | H_{nm} | J, K + \Delta K \rangle$ с $\Delta K = \pm 4$ для оператора H_{12} и матричные элементы с $\Delta K = \pm 3$ для оператора H_{23} .

Т а б л и ц а 2

Спектроскопические параметры, полученные для второй триады колебательных состояний (0, 3, 0), (1, 1, 0) и (0, 1, 1) молекулы H_2O

	Состояние (0, 3, 0)	(1, 1, 0)	(0, 1, 1)
α_0	0,817370E-01 (0,569E-02)	0,117813E-01 (0,638E-04)	0,194231E-01 (0,110E-02)
α_1	-0,144195E-03 (0,251E-04)	0,297013E-05 (0,597E-06)	0,384398E-04 (0,482E-05)
α_2			0,366330E-07 (0,317E-08)
E	4673,042E-00 (0,163E+01)	5228,725E-00 (0,403E-02)	5331,274E-00 (0,231E-02)
β_0	0,776573E-02 (0,101E-02)		-0,713346E-02 (0,491E-03)
g_{10}	11,901781E-00 (0,318E-03)	11,712986E-00 (0,199E-03)	11,802349E-00 (0,176E-03)
g_{20}	-0,180177E-02 (0,788E-05)	-0,138096E-02 (0,432E-05)	-0,144532E-02 (0,169E-05)
g_{30}	0,169058E-05 (0,681E-07)	0,655906E-06 (0,299E-07)	0,448901E-06 (0,109E-07)
g_{01}	29,953801E-00 (0,134E-01)	18,749010E-00 (0,135E-01)	17,729842E-00 (0,883E-03)
g_{11}	0,170701E-01 (0,112E-03)	0,603275E-02 (0,603E-04)	0,778686E-02 (0,227E-04)
g_{21}	0,556362E-04 (0,165E-05)	0,922033E-05 (0,805E-06)	0,197472E-05 (0,176E-06)
g_{31}		-0,322549E-07 (0,499E-08)	
g_{32}		0,199077E-09 (0,620E-10)	
g_{02}	0,587242E-00 (0,717E-01)		-0,907904E-01 (0,126E-01)
g_{12}	-0,104371E-02 (0,152E-03)		0,100571E-03 (0,195E-04)
g_{22}	0,132563E-05 (0,112E-06)		0,457977E-07 (0,104E-07)
g_{03}	-0,835677E-03 (0,891E-04)	0,329293E-04 (0,198E-05)	-0,423934E-03 (0,470E-04)
g_{13}		-0,543644E-06 (0,612E-07)	-0,156141E-05 (0,257E-06)
g_{23}			-0,371603E-09 (0,894E-10)
g_{04}			0,128367E-05 (0,154E-06)
g_{14}	0,918488E-07 (0,953E-08)	0,7919367E-08 (0,669E-09)	0,279262E-08 (0,690E-09)
u_{00}	1,544290E-00 (0,188E-03)	1,379653E-00 (0,975E-04)	1,404858E-00 (0,669E-04)
u_{10}	-0,779820E-03 (0,503E-05)	-0,573701E-03 (0,198E-05)	-0,599548E-03 (0,121E-05)
u_{20}	0,103327E-05 (0,362E-07)		0,365178E-06 (0,806E-08)
u_{01}	-0,251154E-01 (0,145E-03)	-0,264993E-02 (0,451E-04)	-0,333743E-02 (0,126E-04)
u_{11}	0,102636E-04 (0,946E-06)		-0,191337E-05 (0,131E-06)
u_{02}	0,128665E-02 (0,184E-04)	0,836386E-04 (0,181E-05)	0,807749E-04 (0,199E-05)
u_{21}		-0,114805E-07 (0,952E-09)	
u_{22}			0,9139156E-10 (0,102E-10)
u_{03}	-0,157468E-04 (0,542E-06)		-0,805471E-06 (0,582E-07)
u_{04}			0,386822E-08 (0,443E-09)
	Ферми-взаимодействие	Параметры взаимодействия	Кориолисово взаимодействие
	H_{12}	H_{23}	H_{13}
f_{000}	59,269E-00 (0,146E-01)	C_{001} 0,413E-00 (0,380E-01)	C_{011} -0,313E-00 (0,956E-03)
f_{020}	-1,514E-00 (0,614E-01)	C_{011} -0,181E-01 (0,516E-02)	C_{201} 0,256E-02 (0,957E-04)
f_{040}	0,127E-01 (0,826E-03)	C_{033} 0,362E-05 (0,339E-06)	C_{031} -0,440E-03 (0,846E-04)
f_{220}	0,650E-02 (0,263E-03)	C_{025} 0,724E-07 (0,914E-08)	C_{211} -0,806E-03 (0,338E-04)
f_{022}	-0,384E-02 (0,132E-03)		C_{203} -0,534E-06 (0,548E-07)
f_{240}	-0,725E-04 (0,440E-05)		C_{231} 0,296E-05 (0,512E-06)
f_{402}	0,818E-06 (0,371E-07)		C_{033} -0,992E-05 (0,634E-06)
f_{242}	0,144E-06 (0,123E-07)		C_{025} 0,299E-07 (0,997E-08)
f_{224}	-0,306E-07 (0,287E-08)		

Параметры получены для уровней энергии с $J \leq 15$.

Подгонка до $J = 15$. Решение обратной задачи для такого набора экспериментальных данных представлено в табл. 2; полученные параметры соответствуют стандартному отклонению $\sigma = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ – в табл. 1. Вычисленные уровни энергий для трех рассматриваемых состояний приведены в табл. 3; в этой же таблице представлены погрешности восстановления $DE = (E^{\text{экс}} - E^{\text{выч}})$ отдельных уровней энергий (в 10^{-3} см^{-1}). При анализе были опущены 12 уровней энергий $[J, K_a, K_c]$ для состояния (1, 1, 0) и 3 уровня энергий для состояния (0, 1, 1), так как они дают большую погрешность восстановления DE . Для состояния (1, 1, 0) это уровни [8 2 6],

[8 7 2], [8 7 1], [9 6 4], [10 1 10], [10 3 7], [11 2 10], [11 2 9], [11 4 8], [11 6 6], [13 1 13] и [13 1 12], для состояния (0, 1, 1) – уровни [14 1 14], [15 3 13] и [15 5 10].

Большая погрешность восстановления этих уровней энергий, по нашему мнению, обусловлена ошибками в определении их экспериментальных значений. Для «взвешенного» стандартного отклонения χ (13) используемая модель для эффективного гамильтониана H дает значение $\chi = 2,5$. Это значит, что уровни энергий восстанавливаются с точностью, близкой к экспериментальной.

Таблица 3

Вычисленные (в см^{-1}) уровни энергий и разности DE (в 10^{-3}см^{-1}) для второй триады колебательных состояний H_2O

J	K_a	K_c	(0, 3, 0)		(1, 1, 0)		(0, 1, 1)	
			$E^{\text{выч}}$	DE	$E^{\text{выч}}$	DE	$E^{\text{выч}}$	DE
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	0	4666,7908	2,30	5234,9765	1,04	5331,2743	-5,23
1	0	1	4690,5820	-1,21	5258,4006	0,06	5354,8763	-3,03
1	1	1	4717,4719	-1,63	5274,1611	-1,34	5369,7691	-5,49
1	1	0	4723,5441	0,59	5279,6733	-1,35	5375,3693	-4,31
2	0	2	4737,2057	-2,16	5304,0078	0,68	5400,7397	-0,61
2	1	2	4759,0201	2,78	5315,5033	-1,44	5411,4160	-1,92
2	1	1	4777,2000	0,59	5332,0110	2,12	5428,1740	0,22
2	2	1	4855,3022	-1,89	5378,7491	-2,29	5472,3572	-4,20
2	2	0	4856,2181	-1,42	5379,9432	-2,09	5473,6620	-4,62
3	0	3	4804,9165	-3,64	5369,6946	-1,08	5466,6352	1,51
3	1	3	4820,7582	4,81	5376,7882	-1,27	5473,1468	-0,83
3	1	2	4856,9177	-0,89	5409,5466	2,47	5506,3096	4,73
3	2	2	4926,8636	1,09	5449,0320	-1,56	5544,2508	0,23
3	2	1	4931,2722	-0,49	5454,5978	0,07	5549,7031	1,51
3	3	1	5065,3641	-0,80	5539,2560	-2,32	5629,9488	-4,22
3	3	0	5065,4557	0,70	5538,8069	-2,87	5630,1483	-2,77
4	0	4	4891,7460	-4,35	5453,5738	-3,00	5550,6712	1,73
4	1	4	4902,1260	3,70	5457,3734	-1,74	5552,9805	-1,99
4	1	3	4961,6860	-2,58	5510,9193	3,39	5608,2814	5,39
4	2	3	5021,3927	-1,02	5541,6642	0,88	5633,3945	-0,19
4	2	2	5033,7075	1,79	5557,8490	5,22	5653,0244	3,68
4	3	2	5162,6435	-1,54	5635,0148	1,88	5726,2573	-0,01
4	3	1	5163,2643	-0,11	5639,7288	3,80	5727,5732	-0,08
4	4	1	5342,1889	1,88	5756,6610	-1,66	5842,0060	-1,99
4	4	0	5342,1971	-2,21	5756,6692	0,30	5842,0319	-1,96
5	0	5	4996,2863	-1,78	5554,8380	-2,79	5652,1393	3,37
5	1	5	5002,5650	3,08	5556,6882	-0,69	5653,5643	1,56
5	1	4	5090,0367	2,00	5634,1212	2,00	5731,9112	7,99
5	2	4	5138,1900	-4,03	5655,7968	4,55	5749,6636	1,64
5	2	3	5164,0267	3,54	5686,1813	0,01	5783,4007	4,46
5	3	3	5284,1983	4,44	5754,7426	2,56	5846,5119	1,73
5	3	2	5286,5604	2,47	5761,0281	1,98	5851,2690	1,68
5	4	2	5464,2656	2,83	5877,3269	0,13	5962,9654	-0,32
5	4	1	5464,3363	-2,13	5877,3929	1,52	5963,1861	-0,07
5	5	1	5678,7256	8,57	6026,5801	-5,17	6106,2978	0,13
5	5	0	5678,7273	1,67	6026,5818	-4,67	6106,3009	-0,02
6	0	6	5117,9890	-0,44	5673,4608	-10,03	5771,0740	2,26
6	1	6	5121,5988	2,27	5674,3122	0,18	5771,7168	1,76
6	1	5	5240,0666	2,85	5776,7909	1,89	5874,7426	5,59
6	2	5	5276,4681	-2,16	5790,5091	4,06	5885,7345	4,24
6	2	4	5321,6518	6,05	5840,9503	3,61	5939,3360	2,75
6	3	4	5429,6934	0,38	5897,8022	2,19	5990,1794	2,41
6	3	3	5436,2718	4,21	5910,3253	-4,28	6002,2918	2,06
6	4	3	5610,7659	0,17	6022,5477	1,13	6108,3149	1,88
6	4	2	5611,1013	-13,10	6022,7866	-0,29	6109,3376	0,03
6	5	2	5825,6322	-3,03	6171,3353	0,03	6251,6831	1,21
6	5	1	5825,6483	-2,33	6171,3529		6251,7156	-0,29
6	6	1	6068,4970	-2,45	6347,2492	-1,30	6420,0557	3,49
6	6	0	6068,4973	-2,79	6347,2494	-1,51	6420,0561	3,21

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	0	7	5256,8452	1,00	5809,6113	4,44	5907,6374	1,99
7	1	7	5258,8687	-0,97	5809,9762	0,84	5907,9174	0,24
7	1	6	5409,6954	-0,54	5937,0351	5,25	6034,9868	5,19
7	2	6	5435,4171	-10,57	5944,9235	4,24	6041,0698	4,04
7	2	5	5505,2157	-11,31	6019,3885	1,85	6118,6371	0,39
7	3	5	5598,5763	3,52	6063,3849	2,84	6156,5031	1,47
7	3	4	5613,3677	2,74	6087,8627	-10,85	6179,8394	0,07
7	4	4	5781,5738		6193,3675	-2,77	6277,8635	2,57
7	4	3	5782,7157	-12,96	6193,3728	-3,80	6281,2363	-0,50
7	5	3	5996,7629		6340,2387	13,41	6421,3610	0,06
7	5	2	5996,8420	0,76	6340,3369	11,05	6421,5410	-1,80
7	6	2	6240,4825		6516,4062	7,76	6589,9708	0,61
7	6	1	6240,4864	5,48	6516,4087	5,28	6589,9753	-2,72
7	7	1	6505,8218		6716,1783	-4,82	6780,4212	-0,90
7	7	0	6505,8218		6716,1783		6780,4212	-0,94
8	0	8	5413,0021	1,31	5963,2701	-9,45	6061,9229	-0,88
8	1	8	5414,1290	-0,75	5963,5199	2,10	6062,0445	-1,28
8	1	7	5597,1806	4,54	6114,0505	8,94	6212,0378	4,19
8	2	7	5614,2756	8,68	6118,3045	8,75	6215,1620	2,61
8	2	6	5712,9075		6219,0519		6318,7221	-2,72
8	3	6	5790,1133	-0,77	6250,5546	3,01	6344,5403	1,27
8	3	5	5818,3561		6292,7250	-10,97	6394,2542	-7,72
8	4	5	5976,4371	18,16	6378,0241	-2,56	6471,1667	-1,29
8	4	4	5976,7229		6389,9978	-12,96	6479,8981	-3,12
8	5	4	6191,9619	8,60	6533,2615	-3,85	6615,2651	1,08
8	5	3	6192,2419		6533,6465	-4,35	6615,9712	0,82
8	6	3	6436,5374		6709,4444	4,82	6783,9266	6,52
8	6	2	6436,5615		6709,4604	-5,35	6783,9554	-7,31
8	7	2	6702,8929		6910,0389		6974,9885	0,51
8	7	1	6702,8931		6910,0393		6974,9891	0,89
8	8	1			7131,9214	1,18	7184,6054	-4,71
8	8	0			7131,9214	0,48	7184,6054	-4,71
9	0	9	5586,5903	1,18	6134,7266	-4,10	6233,9552	-4,63
9	1	9	5587,2218	1,89	6134,8494	-0,63	6234,0121	-5,15
9	1	8	5801,5498	0,37	6307,8587	3,09	6406,0223	4,19
9	2	8	5812,3901	-6,19	6310,1123	4,12	6407,5020	4,64
9	2	7	5942,6468		6437,4757	-0,58	6537,0987	-11,22
9	3	7	6003,4537		6458,3738	-7,51	6553,1996	1,04
9	3	6	6050,8493		6523,0634	4,23	6624,5630	-9,78
9	4	6	6194,9285		6594,7801	-3,31	6687,5335	0,17
9	4	5	6202,4841		6613,6082	11,23	6706,1048	-7,01
9	5	5	6410,9886		6750,3492	1,93	6833,2059	0,53
9	5	4	6411,8868	-10,92	6751,5228	1,13	6835,3918	-2,33
9	6	4	6656,4768		6926,2563		7001,8177	-0,26
9	6	3	6656,5843		6926,3283	-11,31	7001,9468	3,12
9	7	3	6923,8309		7127,4897	-1,86	7193,3259	0,93
9	7	2	6923,8323		7127,4920	-3,27	7193,3303	5,41
9	8	2			7350,9137		7404,0398	-1,74
9	8	1			7350,9137		7404,0399	-1,83
9	9	1			7595,4783		7629,9617	-2,37
9	9	0			7595,4783		7629,9617	-2,37
10	0	10	5777,6899	2,17	6323,8139	2,29	6423,7186	-8,82
10	1	10	5778,0484	-8,49	6323,9150		6423,7339	-9,66
10	1	9	6022,5794	-1,99	6518,7266	-3,60	6617,2093	2,30
10	2	9	6029,2498	-6,53	6520,0090		6617,9292	1,76
10	2	8	6192,2421		6672,8071	-21,11	6772,1085	0,63
10	3	8	6237,6952		6686,1218	10,13	6781,4054	3,74
10	3	7	6309,5637		6776,5293		6878,4803	-7,31
10	4	7	6436,4183		6832,5099	-6,32	6926,0915	-5,14
10	4	6	6451,9340		6864,4862	14,71	6959,4322	-10,39
10	4	6	6653,3836		6991,5659	1,32	7074,8146	0,28
10	5	5	6655,6969		6994,4154	-10,38	7080,4464	-3,25

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	6	5	6900,1072		7166,7091	4,89	7243,4981	3,32
10	6	4	6900,4996		7166,9644		7243,9533	1,23
10	7	4	7168,4332		7368,3542		7435,2359	0,14
10	7	3	7168,4404		7368,3657		7435,2579	-2,10
10	8	3			7593,1830		7646,8921	1,26
10	8	2			7593,1833		7646,8928	0,59
10	9	2			7840,0482		7874,3941	-3,72
10	9	1			7840,0482		7874,3941	-3,72
10	10	1					8114,0223	9,33
10	10	0					8114,0223	9,33
11	0	11	5986,3401	-6,36	6530,5786	-3,95	6631,1758	-1,79
11	1	11	5986,5453	9,11	6530,7775	8,49	6631,1822	-6,87
11	1	10	6260,4532	8,48	6746,8764	-22,60	6845,7818	1,95
11	2	10	6264,4944		6747,9063		6846,1125	-3,01
11	2	9	6459,6742		6924,2526		7023,2246	-1,22
11	3	9	6491,8713		6934,3595		7028,2924	3,75
11	3	8	6592,6223		7050,5767	-9,65	7152,4395	6,50
11	4	8	6700,0011		7091,0992		7185,8574	-5,05
11	4	7	6728,4721		7141,4978	0,15	7236,8823	2,67
11	5	7	6917,4547		7258,0828	-1,79	7339,5162	1,15
11	5	6	6924,0349		7263,0026	9,40	7351,9321	-0,54
11	6	6	7167,2301		7430,6327		7508,7493	1,34
11	6	5	7168,5173		7431,3857	6,48	7510,0886	7,93
11	7	5	7436,5290		7632,4387		7700,5145	-1,66
11	7	4	7436,5579		7632,4838		7700,6006	-7,12
11	8	4			7858,5019		7912,9089	3,72
11	8	3			7858,5035		7912,9125	4,47
11	9	3			8107,6332		8141,8717	1,65
11	9	2			8107,6332		8141,8718	1,55
11	10	2					8383,6021	0,08
11	10	1					8383,6021	0,08
11	11	1					8634,5135	-1,01
11	11	0					8634,5135	-1,01
12	0	12	6212,5520		6755,7892		6856,2807	-1,52
12	1	12	6212,6672	-0,29	6753,5275		6856,2791	0,13
12	1	11	6515,4658		6992,4621		7091,8276	0,00
12	2	11	6517,8995		6995,9806		7091,9608	-5,12
12	2	10	6742,7477		7191,8408	34,23	7290,6204	7,52
12	3	10	6767,0821		7192,2326		7293,2579	7,41
12	3	9	6897,7993		7342,7763		7443,8810	0,43
12	4	9	6982,4693		7369,7994		7465,7909	-5,08
12	4	8	7031,9914		7441,8313		7554,3015	-4,31
12	5	8	7212,9773		7531,1440	-13,61	7626,5489	-4,06
12	5	7	7217,3020		7557,9883		7650,3455	3,12
12	6	7	7457,5471		7717,8169	-0,91	7797,2398	4,52
12	6	6	7461,5888		7719,7271		7800,6433	6,27
12	7	6			7919,5216		7988,9367	4,39
12	7	5			7919,6679		7989,2172	-3,12
12	8	5			8146,6272		8201,8264	-1,87
12	8	4			8146,6341		8201,8419	-1,36
12	9	4					8432,0802	2,82
12	9	3					8432,0808	3,22
12	10	3					8675,7997	-5,54
12	10	2					8675,7998	-5,55
12	11	2					8929,3767	-1,60
12	11	1					8929,3767	-1,60
12	12	1					9189,3464	-2,08
12	12	0					9189,3464	-2,08
13	0	13	6456,3141		6996,1815	7,76	7099,0100	15,56
13	1	13	6456,3719		6996,2621		7098,9853	13,87
13	1	12	6787,8907		7255,9578		7355,3924	-8,22

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	2	12	6789,3523		7254,0931		7355,3928	-11,71
13	2	11	7044,0462		7475,8927	-7,67	7574,6526	-0,25
13	3	11	7058,5329		7476,0293		7575,9094	2,93
13	3	10	7222,3262		7651,2896		7751,3439	2,45
13	4	10	7292,8915		7667,8021		7764,8774	-1,92
13	4	9	7361,4929		7761,9566		7878,2077	4,47
13	5	9	7522,5893		7840,7907		7935,0209	4,10
13	5	8	7536,1133		7879,6015		7975,1828	18,08
13	6	8			8028,0658		8108,4911	-1,37
13	6	7			8032,2958		8116,1151	0,17
13	7	7					8300,2376	-2,77
13	7	6					8301,0275	-1,95
13	8	6					8513,3687	0,22
13	8	5					8513,4234	-21,59
13	9	5					8744,6958	4,07
13	9	4					8744,6986	4,44
13	10	4					8990,2484	1,98
13	10	3					8990,2485	1,88
13	11	3					9246,3652	-6,50
13	11	2					9246,3652	-6,50
13	12	2					9509,6006	-2,61
13	12	1					9509,6006	-2,61
13	13	1					9776,5815	0,32
13	13	0					9776,5815	0,32
14	0	14	6717,5852		7255,6749	-4,86	7358,6210	8,65
14	2	13	6717,6021		7255,7147		7357,2406	
14	1	13	7077,9524		7533,9497		7636,7906	11,70
14	2	13	7078,8217		7534,6753		7636,3766	-7,96
14	2	12	7361,6104	-3,34	7776,7791		7875,8604	-1,73
14	3	12	7369,6788		7776,0680		7875,9984	-6,79
14	3	11	7567,3171		7975,1772		8074,2159	-4,36
14	4	11	7617,4862		7984,3275		8082,2463	2,42
14	4	10	7715,1206		8124,5219		8222,8386	2,89
14	5	10			8169,2010		8263,9757	-3,78
14	5	9			8227,1535		8324,3505	3,44
14	6	9			8361,5109		8441,8670	-0,80
14	6	8			8369,5849		8457,0949	8,67
14	7	8					8634,0881	-0,41
14	7	7					8636,0597	-10,63
14	8	7					8847,2450	-3,19
14	8	6					8847,4120	-3,88
14	9	6					9079,3877	6,43
14	9	5					9079,3980	1,13
14	10	5					9326,5784	2,11
14	10	4					9326,5789	1,63
14	11	4					9585,0733	2,79
14	11	3					9585,0733	2,77
14	12	3					9851,4289	7,26
14	12	2					9851,4289	7,26
14	13	2					10122,3496	-1,02
14	13	1					10122,3496	-1,02
14	14	1					10394,4420	-0,98
14	14	0					10394,4420	-0,98
15	0	15	6996,2718		7532,5822		7636,6240	-6,11
15	1	15	6996,2571		7532,6291		7636,6256	-7,70
15	1	14	7385,8234		7831,9153		7934,0484	3,42
15	2	14	7386,3229		7832,1022		7935,8114	2,68
15	2	13	7691,7879		8085,8387		8191,8117	1,11
15	3	13	7697,8974		8092,9032		8193,3768	-14,53
15	3	12	7924,4569		8314,2228		8412,5320	-1,71
15	4	12	7962,8811		8318,5737		8417,2411	4,51

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	4	11	8099,3837		8487,8173		8584,5919	-6,27
15	5	11			8516,6218		8612,4404	10,02
15	5	10			8599,0835		8693,1216	
15	6	10			8719,9497		8796,5976	-14,79
15	6	9			8732,1763		8823,9061	-9,43
15	7	9					8990,0732	8,78
15	7	8					8994,5069	-2,38
15	8	8					9203,1470	16,69
15	8	7					9203,5993	4,09
15	9	7					9435,8228	5,85
15	9	6					9435,8564	-15,95
15	10	6					9684,4238	2,21
15	10	5					9684,4257	0,30
15	11	5					9945,1157	-3,81
15	11	4					9945,1158	-3,89
15	12	4					10214,4101	-0,24
15	12	3					10214,4101	-0,24
15	13	3					10489,0595	-1,17
15	13	2					10489,0595	-1,17
15	14	2					10765,8661	-1,04
15	14	1					10765,8661	-1,04
15	15	1					11037,6879	
15	15	0					11037,6879	

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 предоставлены всем заинтересованным лицам). Укажем лишь, что для получения стандартного отклонения $\sigma = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ из табл. 1 для оператора взаимодействия H_{12} использовалось 13 параметров, для $H_{23} - 5$, и для $H_{13} - 8$ параметров. Оператор H_{12} имел матричные элементы $\langle J, K | H_{12} | J, K + \Delta K \rangle$ с $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4$, операторы H_{n3} ($n = 1, 2$) – матричные элементы $\langle J, K | H_{n3} | J, K + \Delta K \rangle$ с $\Delta K = \pm 1, \pm 3, \pm 5$. Кроме того, 34 уровня энергий, приведенные в [1, 4], были исключены из обработки, так как эти уровни препятствуют хорошей сходимости обратной задачи, и их значения, по нашему мнению, должны быть уточнены.

Заключение

Использование новых представлений для эффективного гамильтониана молекулы позволило увеличить число обрабатываемых уровней энергий I ($I = 295$ для $J \leq 10$, $I = 445$ для $J \leq 15$, $I = 541$ для $J \leq 20$) по сравнению с предыдущим анализом (в [7] $I = 382$ для $J \leq 15$). Точность восстановления данных (для $J \leq 10$ и $J \leq 15$) близка к экспериментальной. Полученные при решении обратной задачи значения спектроскопических постоянных, а также приведенные в табл. 3 вычисленные уровни энергий для трех рассматриваемых состояний позволяют проводить расчеты слабых линий поглощения в полосах $\nu_1 + \nu_2$, $3\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$.

В заключение выражаю благодарность С.Н. Михайленко, написавшему программы расчета энергетических уровней энергий молекул типа асимметричного волчка с новыми моделями для эффективного гамильтониана.

Работа поддержана Международным фондом научных исследований (грант NY 3000).

1. Camy-Peyret C., Flaud J.M. // Thesis, University Pierre and Marie Curie, Paris, 1975.
2. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Maillard J.P., and Guelachvili G. // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 65. P. 219–228.
3. Pugh S.A., Narahari Rao K. // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 47. P. 403–408.
4. Flaud J.M., Camy-Peyret C., and Maillard J.P. // Mol. Physics. 1976. V. 2. P. 499–521.
5. Camy-Peyret C., and Flaud J.M. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 59. P. 327–337.
6. Стариков В.И. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 1. С. 109–118.
7. Стариков В.И. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 3. С. 291–302.
8. Стариков В.И., Михайленко С.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 947–955.
9. Starikov V.I., Tashkun S.A., and Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 130–147.
10. Тютереv Вл.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. // ДАН СССР. Физика. 1987. Т. 297. С. 345–349.
11. Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 97–129.

12. Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., and Mikhailenko S.N. // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. P. 38–58.
13. Kwan Y.Y. // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 260–280.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
13 ноября 1995 г.

V. I. Starikov. New Analysis of Experimental Data for the Second Triad of the H₂O Molecule Resonance States.

A new analysis of the experimental data for the second triad (1, 1, 0), (0, 3, 0), and (0, 1, 1) of interacting vibrational states of the H₂O molecule was performed. Therewith, the new models for the centrifugal distortion Hamiltonian of the molecule was used. It enabled one to increase the number of the fitted energy levels and to improve the quality of the fitting. The following values of the standard deviation σ were obtained for the experimental energy levels: at $J \leq 10$, $\sigma = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, at $J \leq 15$, $\sigma = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, and at $J \leq 20$, $\sigma = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.