

Вращательная структура колебательных состояний 000, 010, 100, 020 и 100 H_2^{18}O : спектроскопическая идентификация до $J, K_a = 30$ и критический анализ опубликованных экспериментальных уровней энергии и списков линий

С.А. Ташкун, Т.А. Путилова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 16.12.2008 г.

Впервые представлена спектроскопическая идентификация пяти нижних колебательных состояний H_2^{18}O до $J, K_a = 30$, основанная на изотопически зависимой функции потенциальной энергии Партриджа—Швенке. На ее основе проведен анализ опубликованных экспериментальных уровней энергии для этих состояний. Проведено сравнение расчетных уровней энергий Партриджа—Швенке с уровнями Ширина и др. Результаты работы будут полезны для поиска и идентификации новых высоковозбужденных состояний H_2^{18}O .

Ключевые слова: молекула воды, колебательно-вращательные спектры, идентификация, приписывание, Партридж—Швенке.

Введение

В последние годы был достигнут значительный прогресс в теоретическом описании колебательно-вращательных состояний молекулы воды [1–5], что привело, в частности, к созданию ряда расчетных списков линий [1–7] для основных ее изотопических модификаций. Основной проблемой, связанной с использованием этих списков для целей идентификации новых колебательно-вращательных уровней энергии, является отсутствие для большей части переходов спектроскопической номенклатуры (СН) $v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c$, основанной на модели нормальных мод и жесткого волчка. Для уровней, энергии которых лежат в области применимости таких моделей, СН можно считать также спектроскопической идентификацией (СИ). СН и СИ широко используются спектроскопическим сообществом. СН, например, применяется в методе эффективных гамильтонианов, в основе которого лежит метод контактных преобразований [8].

Современные глобальные методы расчета уровней энергии, основанные на вариационном методе [9], а также на методе DVR [10], используют другой набор квантовых чисел для идентификации уровней. Этот набор, называемый далее глобальной номенклатурой (ГН), состоит из трех чисел: J, C, N .

Выбор ГН обусловлен алгоритмом построения матрицы молекулярного гамильтониана, представляющего собой сумму оператора точной кинетической энергии и функции потенциальной энергии. Матрица гамильтониана H , записанная в некотором базисе, является блочно-диагональной относительно вращательного квантового числа J и колебательно-вращательной симметрии C . Каждый J – C -блок гамильтониана H диагонализуются независимо от остальных. Упорядочивая собственные значения (уровни энергии) блока E в порядке возрастания с помощью индекса N , мы и получаем ГН.

ГН состоит из «хороших» квантовых чисел, в то время как квантовые числа $v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c$, входящие в СН, являются «приближенными» [11]. Необходимость определения СН обусловлена тем, что для ряда задач спектроскопии они являются необходимой информацией, используемой для экстраполяционных расчетов физических характеристик. Например, для большинства слабых линий H_2O прямое измерение полуширин затруднено. Поэтому, зная СН верхнего и нижнего состояний линии, можно рассчитать их, основываясь на теоретической параметрической модели, записанной в терминах СН, параметры которой были получены подгонкой к измеренным полуширинам сильных линий.

К сожалению, определение СН для каждого расчетного уровня J, C, N , а также установление взаимно однозначного соответствия между ГН и СН представляют собой трудную и до сих пор полностью не решенную задачу. Для ее решения был

* Сергей Анатольевич Ташкун (tashkun@rambler.ru);
Татьяна Александровна Путилова (ptabag@sibmail.com).