



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

С.П.Белов, В.М.Демкин, Н.Ф.Зобов,
Е.Н.Карякин, А.Ф.Крупнов, И.Н.Козин,
О.Л.Полянский, М.Ю.Третьяков .

МИКРОВОЛНОВОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА
МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$

ПРЕПРИНТ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

С.П.Белов, В.М.Демкин, Н.Ф.Зобов,
Е.Н.Карякин, А.Ф.Крупнов, И.Н.Козин,
О.Л.Полянский, М.Ю.Третьяков

МИКРОВОЛНОВОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА
МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$

П р е п р и н т № 192

Горький-1988

Описываются первые исследования субмиллиметрового вращательного спектра молекулярного комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ в равновесной газовой фазе в диапазоне 180–350 ГГц с помощью усовершенствованного автоматизированного микроволнового спектрометра с лампами обратной волны и акустическим детектором РАД-3. Приводятся результаты обработки наиболее интенсивных спектральных серий. Исправлена идентификация наблюдавшихся ранее спектральных серий, получены данные о кориолисовом взаимодействии основного и возбужденного колебательных состояний, значительно уточнены спектроскопические константы комплекса.

THE MICROWAVE INVESTIGATION OF SUBMILLIMETER
SPECTRUM OF MOLECULAR COMPLEX $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$

S.P. Belov, V.M. Demkin, N.F. Zobov, E.N. Karyakin,
A.F. Krupnov, I.N. Kozin, O.L. Polyansky, M.Yu. Tretyakov

The first investigation of submillimeter rotational spectrum of molecular complex $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ in an equilibrium gas phase in the region between 180 and 350 GHz by automated microwave spectrometer with Backward Wave oscillator as a source RAD-3 is described. The results of the treatment of most intense spectral series are presented. The assignment of some spectral series observed earlier is changed, the data on Coriolis interactions between ground and excited vibrational states are obtained and the spectroscopic constants were refined significantly.

Исследования молекулярных комплексов представляют значительный интерес с точки зрения изучения природы и количественных характеристик водородной связи и прочих межмолекулярных взаимодействий. Относительная слабость связи между мономерами в комплексе приводит к движениям большой амплитуды – аномальным центробежным искажениям, инверсиям и низкочастотным колебаниям. Все эти характеристики комплексов наиболее полно и точно исследуются методами молекулярной спектроскопии высокого разрешения в газовой фазе. Большая и наиболее интенсивная часть вращательного спектра комплексов, в том числе переходы с высокими вращательными квантовыми числами J и K , особо ценные для определения характеристик жесткости связи, а также низкочастотные колебательно-вращательные и инверсионно-вращательные спектры комплексов, характеризующие особенности движений с большой амплитудой, попадают преимущественно в субмиллиметровый и дальний инфракрасный участки спектра. Все это обуславливает тенденцию переноса наиболее точных – микроволновых – исследований спектров комплексов из радиочастотного и сантиметрового диапазонов, где они были начаты в 1970-е годы в охлажденных сверхзвуковых пучках группой Клемпера в Гарвардском университете и в равновесной газовой фазе группой Миллена в Лондонском университете (см. напр. обзоры [1–4]), во все более коротковолновые диапазоны. В особенности это относится к исследованиям в равновесной газовой фазе, когда бывают заселены энергетические уровни с высокими вращательными числами J и K уровни возбужденных колебательных состояний комплексов. Среди зарубежных исследований в настоящее время далее всего в этом направлении продвинулась группа Национального бюро стандартов США, исследовавшая в 1987 г. в равновесной газовой фазе спектр комплекса $\text{HF} \dots \text{HF}$ до частот около 126 ГГц [5].

В настоящее время в Институте прикладной физики АН СССР достигнуто [6] дальнейшее продвижение исследований спектров молекулярных комплексов в равновесной газовой фазе в субмиллиметровый диапазон длин волн до частот около 350 ГГц, причем со значительным (до двух порядков) увеличением отношения сигнал/шум наблюдающихся линий ком-

плексов по сравнению, например, с [5], благодаря применению спектрометра РАД [7]. В настоящей работе описывается исследование субмиллиметрового спектра молекулярного комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$. Ранее спектр $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ исследовался в диапазоне до 75 ГГц в работе [8]. Проведенное нами исследование расширило этот диапазон более чем в четыре раза и позволило наблюдать как продолжения в область более высоких квантовых чисел] уже наблюдавшихся в [8] последовательностей, так и ряд новых спектральных серий. В настоящей работе дается описание эксперимента и проводится анализ наиболее интенсивных спектральных серий. Анализ менее интенсивных спектральных серий будет опубликован в следующей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Комплексы $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ наблюдались нами в охлаждаемой ячейке РАД при давлениях от 0,3 до 1 Торр и температурах около 250 К. Пары HF получались при термическом разложении KFHF по методике, описанной, например, в [9]. Состав смеси в ячейке регулировался добавлением паров H_2O из отдельной колбы. Ячейка, как и в [5,6], была выполнена из нержавеющей стали и подвергалась некоторое время тренировке парами HF. Наблюдение и измерение частот линии спектра комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ проводилось на автоматизированном спектрометре РАД-3 [10-12], в котором частотные измерения осуществлялись в конечном счете относительно линий опорного спектра. Частота источника излучения - субмиллиметровой лампы обратной волны (ЛОВ) - стабилизировалась схемой частотной автоподстройки по резонатору Фабри-Перо, и сканирование частоты ЛОВ осуществлялось механической перестройкой резонатора Фабри-Перо мотором. Для стабилизации частоты ЛОВ и для записи спектральных линий использовалась модуляция частоты ЛОВ с частотой 180 Гц. Излучение ЛОВ пропускать последовательно через ячейки с исследуемым и опорным газами и получавшиеся в процессе сканирования исследуемый и опорный спектры записывались в память ЭВМ через цифровой синхронный детектор, время интегрирования и дискретность опроса которого выбиралось равным 0,6 с. Для точной интерполяции между линиями опорного спектра положение сканируемого зеркала резонатора Фабри-Перо контролировалось с помощью оптического лазерного интерферометра, и интерферограмма, представляющая собой, в сущности, точную интерполяционную шкалу между опорными линиями, также непрерывно записывалась вместе со спектрами в память ЭВМ. В качестве опорного использовался спектр сернистого га-

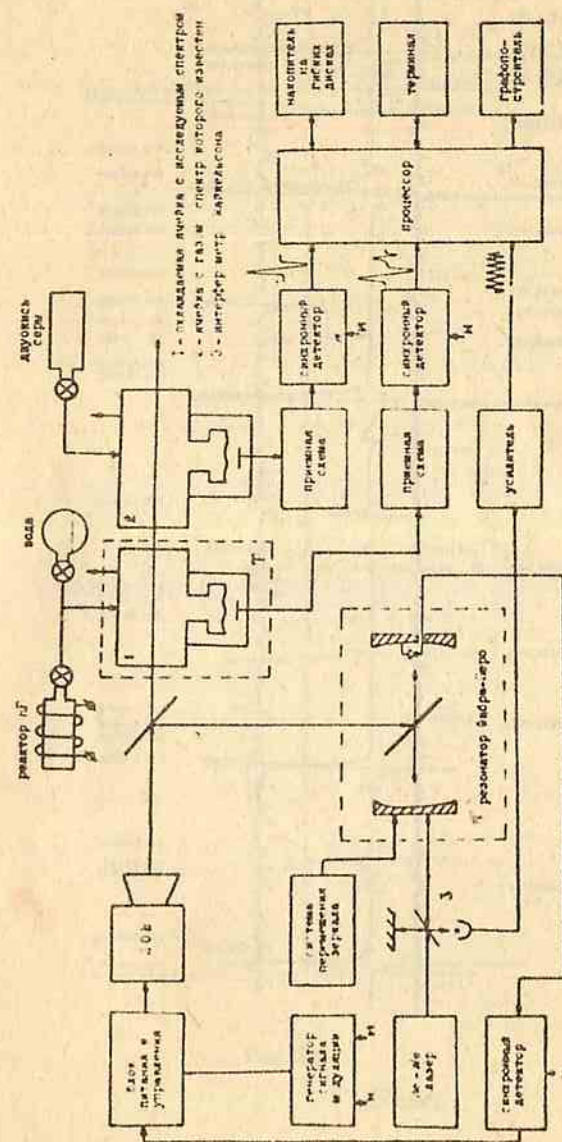
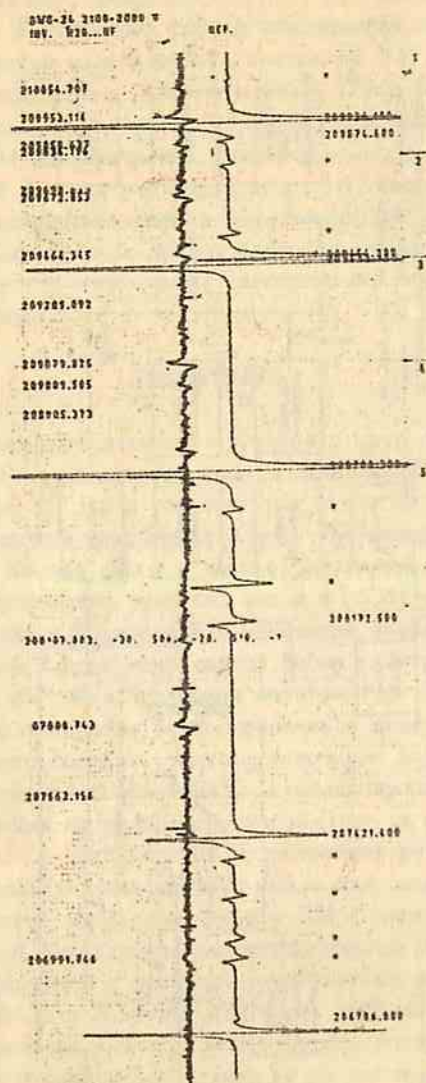


Рис. 1



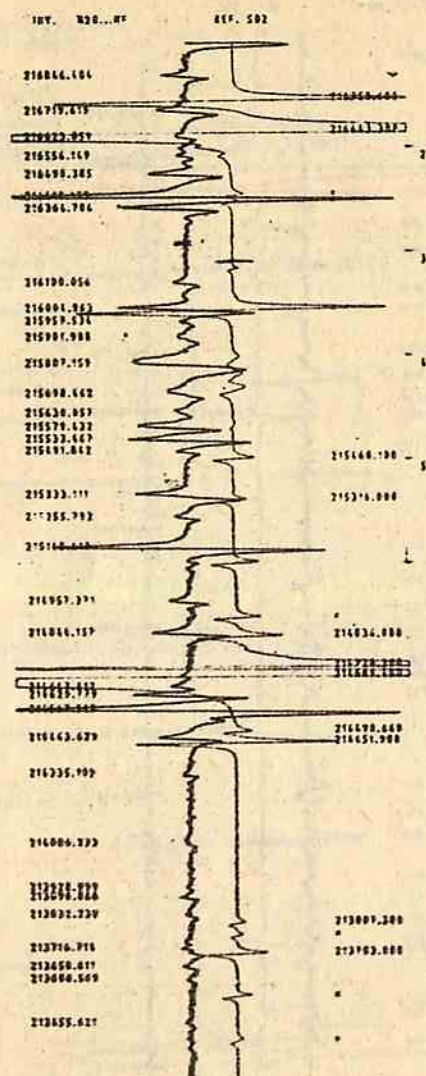


Рис. 2в.

за SO_2 при давлениях $0,6 \pm 1,5$ Торр; за реперные линии выбирались интенсивные недублетные линии основного колебательного состояния и основной изотопической комбинации молекулы SO_2 , частоты которых рассчитаны [13] наиболее точно. Определение частот исследуемых спектральных линий осуществлялось интерполяцией между линиями опорного спектра с помощью ЭВМ. Точность отсчета частот контролировалась по линиям опорного спектра, не использовавшимся в качестве реперных. Контрольный эксперимент показал, что ошибка измерения, определяемая как отклонение измеренных вышеописанным образом частот контрольных линий от их известных значений, не превышала ± 500 кГц. Однако реальная точность измерения частот линий $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ было несколько хуже, как показано в следующем разделе, из-за густоты спектра $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ и взаимного наложения линий, а также (для слабых линий) из-за недостаточного отношения сигнал/шум при значительной (порядка 40 МГц) ширине линий комплекса. Использование спектрометра РАД-3 позволило измерять частоты спектральных линий исследуемого комплекса непосредственно в режиме записи спектра, что весьма удобно для описываемых исследований комплексов как по причине богатства спектров комплексов в субмиллиметровой области, так и с точки зрения сокращения времени поддержания необходимых экспериментальных условий в ячейке. Образец вывода записанного спектра на графопостроитель вместе со значениями определенных частот спектральных линий приведен на рис. 2. На рисунке, в частности, видны, кроме линий основного и первых возбужденных колебательных состояний комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$, еще и много спектральных линий меньшей интенсивности, принадлежащих высшим возбужденным состояниям и, возможно, другим конфигурациям комплекса. Всего нами было измерено в диапазоне от 180 до 350 ГГц несколько сот значений частот спектральных линий $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$. Анализ части наблюдавшихся линий описан в следующем разделе.

АНАЛИЗ СПЕКТРА

В диапазон частот от 180 ГГц до 350 ГГц, исследовавшийся в настоящей работе, попадают частоты переходов R -ветки чисто вращательного спектра $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ с $\Delta K = 0$ и вращательными квантовыми числами J от $J = 12$ до $J = 25$. Переходы R -ветви чисто вращательного спектра $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ с квантовыми числами $J \leq 4$ и $K_a \leq 3$ наблюдались в работе [8] для колебательных состояний (000), (100),

(010) и (001)[±]). Нами наблюдались продолжения на более высокие значения вращательных чисел J всех спектральных серий, наблюдавшихся в [8], т.е., переходы R-ветви квантовых чисел $K_a = 0, 1, 2$ и 3 основного (000) состояния, $K_a = 0, 1, 2$ и 3 состояния (100), $K_a = 0, 1$ и 2 состояния (010) и $K_a = 0, 1$ состояния (001). Кроме этого, нами наблюдались переходы с $K_a = 4$ основного (000) состояния и $K_a = 3$ и 4 состояния (100) и переходы более высоких состояний. Отождествление переходов с $K_a \geq 3$ производилось как по интенсивностям, так и по предсказаниям их частот, исходя из меньших значений K_a . В обработку включались линии указанных выше конкретных состояний, экспериментальные значения частот которых приведены в табл. I и 2.

В процессе обработки выяснилась необходимость пересмотра идентификации части уже наблюдавшихся в [8] спектральных серий $H_2O \dots HF$. Как отмечалось выше, нами были наблюдаемы, в частности, линии с $K_a = 2$ и 3 наиболее низкочастотного колебательного состояния (100). При рассмотрении записей спектров оказалось, что ветвь спектральных переходов, продолжающая по частотам R-ветвь с $K_a = 2$ работы [8], существенно меньше по интенсивности, а ветвь, продолжающая по частотам R-ветвь с $K_a = 3$ работы [8], существенно больше по интенсивности, чем это следовало бы из сравнительных статистических весов этих состояний. Несовпадение наблюдающихся интенсивностей расчетным привело нас к предположению, что ветвь, отождествленная в [8] $K_a = 3$, является на самом деле ветвью с $K_a = 2$. Независимой проверкой этого предположения могло бы явиться наблюдение, например, расщепления на дублет линий с $K_a = 2$. В исследовавшемся вначале диапазоне до 250 ГГц такое расщепление еще не наблюдалось, так как при J = 17 расстояние между составляющими дублета, оцененное по асимметрии комплекса, должно было составлять около 15 МГц при B-C порядка 100 МГц. Поэтому исследования были распространены на диапазон до 350 ГГц, где, в соответствии с нашими предположениями было наблюденно расщепление линий ветви, идентифицированной нами по интенсивности как $K_a = 2$, и величина расщепления совпала с предсказанной на основе известной разности констант B-C этого гетеродимера. Таким образом, в пользу новой идентификации свидетельствовали уже два обстоятельства - интенсивность линий и характерное для линий с $K_a = 2$ дублетное расщепление линий. Улучшение описания в результате переработки окончательно подтвердило правильность переидентификации

Учитывая, что из девяти колебательных мод комплекса низкочастотными до 200 см⁻¹ являются лишь три межмолекулярные моды - изгибная вне плоскости димера $\nu_{1(0)}$, изгибная в плоскости димера $\nu_{1(1)}$ и мода, соответствующая растяжению комплекса ν_2 , будем обозначать идентификацию колебательных состояний в виде $(\nu_{1(0)}, \nu_{1(1)}, \nu_2)$, считая квантовые числа более высокочастотных мод всегда равными нулю в этой работе.

Table I. Observed transition frequencies (MHz) from ref. [1] and present work, differences between observed and calculated transition frequencies (MHz) for (000) state $H_2O \dots HF$

Upper J K- K+	Lower J K- K+	Observed frequencies	Dif. betw. obs. and calc. fr.			
			I	II	III	IV
1	2	3	4	5	6	7
1 0 1	0 0 0	14403.1	-0.2	0.2	0.7	0.2
2 0 2	1 0 1	28804.9	-0.7	-0.1	1.0	0.1
2 1 2	1 1 1	28873.4	0.6	0.0	-0.4	0.1
2 1 1	1 1 0	28920.5	0.3	-0.2	-0.7	-0.3
3 0 3	2 0 2	43205.5	-0.7	0.3	1.9	0.5
3 1 3	2 1 2	43007.7	0.6	-0.2	-0.8	-0.1
3 1 2	2 1 1	43379.0	0.9	0.1	-0.6	0.0
3 2 2	2 2 1	43159.2 *	-0.9	-0.9	-6.6	-1.4
3 2 1	2 2 0	43159.2 *				
4 0 4	3 0 3	57602.7	-1.5	-0.1	2.2	0.3
4 1 4	3 1 3	57340.0	1.3	0.2	-0.6	0.3
4 1 3	3 1 2	57834.7	1.3	0.2	-0.5	0.2
4 2 3	3 2 2	57542.5 *	-0.4	-0.3	-7.9	-0.9
4 2 2	3 2 1	57542.5 *				
4 3 2	3 3 1	57491.6	0.4	0.1	1.1	-0.7
5 0 5	4 0 4	71996.3	-2.3	-0.5	2.5	0.1
5 1 5	4 1 4	71658.5	1.6	0.3	-0.6	0.4
5 1 4	4 1 3	72286.8	1.5	0.2	-0.4	0.4
5 2 4	4 2 3	71921.6 *	-0.6	-0.5	-9.8	-1.2
5 2 3	4 2 2	71921.6 *				
5 3 3	4 3 2	71858.0	0.0	0.0	1.4	-0.9
13 0 13	12 0 12	186305.0			6.9	-0.9
13 1 13	12 1 12	186062.7			-2.7	-1.7
13 1 12	12 1 11	187664.1			0.1	0.7
13 2 12	12 2 11	186728.0 *			-21.7	-1.3
13 2 11	12 2 10	186728.0 *				
13 3 11	12 3 10	186564.0			8.8	-0.4
13 4 10	12 4 9	186300.8			-5.3	-0.1
14 0 14	13 0 13	201225.3			8.7	0.1
14 1 14	13 1 13	200322.3			-0.5	0.4
14 1 13	13 1 12	202043.1			0.5	1.0
14 2 13	13 2 12	201033.6 *			-26.6	-4.9
14 2 12	13 2 11	201033.6 *				
14 3 12	13 3 11	200864.9			14.2	3.8
14 4 11	13 4 10	200581.0			-1.8	3.2
15 0 15	14 0 14	215533.2			9.7	4.0
15 1 15	14 1 14	214569.2			1.4	2.1
15 1 14	14 1 13	216410.1			1.5	2.0
15 2 14	14 2 13	215333.0 *			-25.4	-2.3
15 2 13	14 2 12	215333.0 *				
15 3 13	14 3 12	215148.5			14.6	2.8
15 4 12	14 4 11	214843.8			-3.7	1.1
16 0 16	15 0 15	229426.2			10.1	0.1
16 1 16	15 1 15	228802.5			2.8	3.5
16 1 15	15 1 14	230760.7			-0.2	0.2
16 2 15	15 2 14	229513.0 *			-30.1	-6.1
16 2 14	15 2 13	229513.0 *				
16 3 14	15 3 13	229420.3			16.2	3.1
16 4 13	15 4 12	229099.8			0.1	5.2

Table I. /continued/

1	2	3	4	5	6	7
17 0 17	16 0 16	244102.3			8.3	-2.4
17 1 17	16 1 16	243013.6			-3.9	-3.3
17 1 16	16 1 15	245097.1			-1.7	-1.3
17 2 16	16 2 15	243885.0 *			-28.7	-2.9
17 2 15	16 2 14	243866.0 *				
17 3 15	16 3 13	243579.8			19.4	5.1
17 4 14	16 4 12	243332.4			-4.7	-0.3
18 0 18	17 0 17	258370.7			14.2	3.1
18 1 18	17 1 17	257219.3			-1.1	-0.4
18 1 17	17 1 16	259417.9			-3.4	-2.8
18 2 17	17 2 16	258138.3 *			-32.3	-5.1
18 2 16	17 2 15	258138.3 *				
18 3 16	17 3 15	257918.1			16.2	-0.6
18 4 15	17 4 14	257554.9			-5.3	-1.3
19 0 19	18 0 18	272610.3			7.9	-3.7
19 1 19	18 1 18	271405.8			-1.7	-0.8
19 1 18	18 1 17	273727.4			0.0	0.7
19 2 18	18 2 17	272365.4			-29.9	-1.1
19 2 17	18 2 16	272388.2			-40.1	-11.3
19 3 17	18 3 16	272148.7			21.1	4.2
19 4 16	18 4 15	271765.1			-1.7	2.0
20 0 20	19 0 19	286841.3			10.2	-1.5
20 1 20	19 1 19	285574.9			-3.0	-1.8
20 1 19	19 1 18	288017.5			1.1	2.3
20 2 19	19 2 18	286583.2			-33.5	-3.0
20 2 18	19 2 17	286614.7			-40.4	10.0
20 3 18	19 3 17	286356.5			19.7	1.6
20 4 17	19 4 16	285951.7			-7.3	-3.8
21 0 21	20 0 20	301055.9			14.5	2.8
21 1 21	20 1 20	299728.9			-1.9	-0.1
21 1 20	20 1 19	302288.2			0.9	2.8
21 2 20	20 2 19	300787.6			-32.8	-0.5
21 2 19	20 2 18	300826.9			-37.9	-5.5
21 3 19	20 3 18	300553.4			24.8	5.6
21 4 18	20 4 17	300129.9			-3.0	0.4
22 0 22	21 0 21	315244.8			12.2	0.8
22 1 22	21 1 21	313863.2			-2.0	0.5
22 1 21	21 1 20	316537.9			-1.3	1.5
22 2 21	21 2 20	314966.5			-39.1	-4.6
22 2 20	21 2 19	315014.5			-42.0	-7.5
22 3 20	21 3 19	314726.9			24.8	4.7
22 4 19	21 4 18	314284.0			-4.7	-1.2
23 0 23	22 0 22	329411.1			7.4	-3.4
23 1 23	22 1 22	327980.6			0.3	3.9
23 1 22	22 1 21	330767.2			-4.0	0.1
23 2 22	22 2 21	329127.3			-43.9	-7.0
23 2 21	22 2 20	329179.7			-43.6	-12.7
23 3 21	22 3 20	328875.7			19.3	-1.5
23 4 20	22 4 19	328415.5			-10.0	-6.2
24 0 24	23 0 23	343564.6			10.8	1.0
24 1 24	23 1 23	342071.3			-3.9	1.2
24 1 23	23 1 22	344979.6			-2.8	2.9
24 2 23	23 2 22	343277.8			-38.7	1.0
24 2 22	23 2 21	343335.1			-47.2	-7.6
24 3 22	23 3 21	343017.4			26.7	5.3
24 4 21	23 4 20	342536.9			-5.5	-1.2

* - центр неразрешенного дублета и разности между экспериментальным его значением и вычисленным.

Table II. Observed transition frequencies(MHz) from ref./1/ and present work, differences between observed and calculated transition frequencies(MHz) for (100) state H2O...HF

Upper J K- K+	Lower J K- K+	Observed Frequencies ^a	Dif. betw. obs. and calc. fr.			
			I	II	III	IV
1	2	3	4	5	6	7
1 0 1	0 0 0	14517.2	0.2	-0.1	-0.4	-0.4
2 0 2	1 0 1	29033.3	0.1	-0.4	-1.1	-1.0
2 1 2	1 1 1	28930.5	0.8	0.6	1.1	1.0
2 1 1	1 1 0	29121.0	-1.1	-1.3	-0.9	-0.9
3 0 3	2 0 2	43548.2	0.5	0.0	-1.1	-0.9
3 1 3	2 1 2	43392.0	-0.5	-0.6	0.1	0.0
3 1 2	2 1 1	43682.6	1.6	1.5	2.1	2.0
4 0 4	3 0 3	58060.3	0.7	0.3	-1.3	0.9
4 1 4	3 1 3	57853.1	0.4	0.5	1.3	1.2
4 1 3	3 1 2	58235.7	-0.7	-0.6	0.2	0.1
4 2 3	3 2 2	57982.2 *			-11.4	0.2
4 2 2	3 2 1	57932.2 *				
5 0 5	4 0 4	72568.0	-0.2	-0.1	-2.2	-1.7
5 1 5	4 1 4	72308.7	-0.9	-0.3	0.5	0.4
5 1 4	4 1 3	72789.9	-0.5	0.1	1.0	1.0
13 0 13	12 0 12	188387.5			13.6	-13.2
13 1 13	12 1 12	187734.8			6.0	8.0
13 1 12	12 1 11	188568.7			-1.0	0.9
13 2 12	12 2 11	188148.1 *			-40.4	0.3
13 2 11	12 2 10	188148.1 *				
13 3 11	12 3 10	187931.5			-18.5	-5.6
13 4 10	12 4 9	187619.9			-2.5	-2.3
14 0 14	13 0 13	202827.4			-9.1	-5.1
14 1 14	13 1 13	202115.2			0.9	3.4
14 1 13	13 1 12	203447.6			-1.3	1.1
14 2 13	13 2 12	202565.2 *			-44.0	-0.5
14 2 12	13 2 11	202565.2 *				
14 3 12	13 3 11	202328.7			-5.4	-9.3
14 4 11	13 4 10	202000.4			1.3	1.4
15 0 15	14 0 14	217249.8			-9.5	-4.8
15 1 15	14 1 14	216490.3			2.8	5.8
15 1 14	14 1 13	217914.4			-1.0	1.9
15 2 14	14 2 13	216970.6 *			-46.9	0.2
15 2 13	14 2 12	216970.6 *				
15 3 13	14 3 12	216718.9			-3.6	-7.7
15 4 12	14 4 11	216364.6			1.1	1.2
16 0 16	15 0 15	231665.0			-3.5	2.0
16 1 16	15 1 15	230849.7			2.1	5.8
16 1 15	15 1 14	232371.7			3.4	6.9
16 2 15	15 2 14	231363.2 *			-49.4	1.3
16 2 14	15 2 13	231363.2 *				
16 3 14	15 3 13	231095.0			-2.6	-6.7
16 4 13	15 4 12	230714.0			-0.5	-0.5

^a - в таблице не приведены данные работы [8] с неверной идентификацией, дающие наибольшие величины разностей между экспериментом и расчетом в [8].

Table II. continued/

1	2	3	4	5	6	7
17 0 17	16 0 16	246052.0			-11.2	-4.9
17 1 17	16 1 16	245202.0			8.4	12.8
17 1 16	16 1 15	245808.2			1.5	5.6
17 2 16	16 2 15	245744.6 *			-48.9	5.5
17 2 15	16 2 14	245744.6 *				
17 3 15	16 3 13	245457.6			-0.8	-5.1
17 4 14	16 4 12	245060.0			8.8	8.6
18 0 18	17 0 17	260431.5			-10.9	-3.7
18 1 18	17 1 17	259522.7			-1.9	3.2
18 1 17	17 1 16	261231.3			1.7	6.5
18 2 17	17 2 16	260103.2 *			-56.2	1.9
18 2 16	17 2 15	260103.2 *				
18 3 16	17 3 15	259811.3			7.1	2.7
18 4 15	17 4 14	259369.9			-2.9	-3.3
19 0 19	18 0 18	274793.3			-11.9	-3.8
19 1 19	18 1 18	273840.5			0.8	6.7
19 1 18	18 1 17	275641.6			5.4	11.0
19 2 18	18 2 17	274452.7 *			-56.7	5.2
19 2 17	18 2 16	274452.7 *				
19 3 17	18 3 16	274128.7			-5.2	-9.8
19 4 16	18 4 15	273681.8			3.4	2.8
20 0 20	19 0 19	289135.9			-13.9	-4.8
20 1 20	19 1 19	288132.9			-5.1	1.6
20 1 19	19 1 18	290026.7			1.3	7.6
20 2 19	19 2 18	288769.1			-60.9	4.8
20 2 18	19 2 17	288790.9			-64.1	1.6
20 3 18	19 3 17	288442.9			-3.8	-8.6
20 4 17	19 4 16	287972.4			5.4	4.4
21 0 21	20 0 20	303461.5			-16.6	-6.5
21 1 21	20 1 20	302421.1			2.4	9.9
21 1 20	20 1 19	304394.0			-2.4	4.7
21 2 20	20 2 19	303078.1			-65.3	4.3
21 2 19	20 2 18	303106.7			-65.6	4.0
21 3 19	20 3 18	302744.6			2.9	-2.1
21 4 18	20 4 17	302243.8			6.0	4.6
22 0 22	21 0 21	317767.2			-19.1	-7.9
22 1 22	21 1 21	316678.1			-2.7	5.7
22 1 21	21 1 20	318740.7			-7.5	0.4
22 2 21	21 2 20	317369.0			-68.9	4.5
22 2 20	21 2 19	317403.7			-67.4	6.1
22 3 20	21 3 19	317016.8			-1.0	-6.3
22 4 19	21 4 18	316496.3			6.6	4.6
23 0 23	22 0 22	332052.0			-22.3	-10.2
23 1 23	22 1 22	330917.7			-5.6	3.6
23 1 22	22 1 21	333073.7			-6.1	2.6
23 2 22	22 2 21	331643.1			-69.6	7.8
23 2 21	22 2 20	331680.2			-70.2	7.1
23 3 21	22 3 20	331275.6			1.3	-4.4
24 0 24	23 0 23	346319.1			-22.3	-9.1
24 1 24	23 1 23	345139.4			-6.1	4.0
24 1 23	23 1 22	347385.8			-4.6	4.8
24 2 23	23 2 22	345891.5			-75.2	6.0
24 2 22	23 2 21	345937.1			-72.4	8.8
24 3 22	23 3 21	345511.7			1.5	-4.7

* - центр неразрешенного дублета и разности между экспериментальным его значением и вычисленными.

Table IIIa. Fitting constants of (000) states of H₂O...HF.

	I	II	III
(B+C)/2 (MHz)	7201.54(2)	7201.283(8)	7201.510(8)
(B-C)/2 (MHz)	61.84(2)	61.87(2)	69.89(2)
Dj (kHz)	35.9(5)	36.95(3)	36.63(3)
Djk (MHz)	2.02(1)	1.620(2)	1.976(2)
dj (kHz)		0.56(1)	0.58(1)
Hj (mHz)		21(34)	-366(34)
Hjk (Hz)		52(2)	68(2)
Hkj (kHz)	32(1)	9.5(1)	29.5(1)
a1 (MHz)	1.6		1.57
a2 (kHz)			0.08

Table IIIb. Fitting constants of (100) states of H₂O...HF.

	I	II	III
(B+C)/2 (MHz)	7258.73(4)	7258.938(9)	7258.864(9)
(B-C)/2 (MHz)	48.09(3)	48.12(2)	48.12(2)
Dj (kHz)	37.6(8)	37.21(5)	37.04(5)
Djk (MHz)	1.85(3)	2.332(6)	2.160(6)
dj (kHz)		0.58(2)	0.58(2)
Hj (mHz)		-27(70)	-130(70)
Hjk (Hz)		58(5)	13(5)
Hkj (kHz)	-47(10)	26.4(3)	17.1(3)
a1 (MHz)	-1.6		-1.57
a2 (kHz)			-0.08

(Табл. I и 2).

Для полной обработки экспериментальных данных по (000) и (100) колебательным состояниям был использован эффективный вращательный гамильтониан Ватсона:

$$H = \left(A - \frac{B+C}{2} \right) J_z^2 + \frac{B+C}{2} J_z^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{B-C}{2} + 2d_J J_z^2 \right) (J_x^2 - J_y^2) + \frac{1}{2} (J_x^2 - J_y^2) \times \left(\frac{B-C}{2} + 2d_J J_z^2 \right) - D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_z^2 + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4. \quad (I)$$

Обработка в такой модели приведена в табл. I и 2, колонка III. Из анализа описания спектра видно, что модель неудовлетворительная и требует улучшения, что и было сделано.

В [8] была отмечена возможность кориолисова взаимодействия между основным и первым возбужденным (100) состояниями, благодаря очень малой колебательной частоте равной $64 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. Наиболее сильно оно должно сказаться на уровнях с $K_a = 3$ (000) и $K_a = 2$ (100). Однако учет кориолисова взаимодействия в [8] лишь ухудшил описание спектра и наличие взаимодействия осталось проблематичным.

Проведенное нами описание спектра с учетом эффекта Кориолиса дало улучшение описания почти в четыре раза. В отличие от работы [8] учет взаимодействия проводился не путем точной диагонализации колебательно-вращательной матрицы, а приближенно - учитывались только основные вклады в наиболее сильно взаимодействующие уровни. Поэтому при вычислении энергетических уровней с $K_a = 3$ (000) было добавлено выражение $q_1 J(J+1) + q_2 J^2(J+1)^2$ со знаком плюс и со знаком минус для $K_a = 2$, (100). Поскольку A - константы известны лишь из структурных соображений, то величины $A - (B+C)/2$ в этой, как и во всех других наших обработках, были фиксированы и равны 390 и 360 ГГц для основного и (100) колебательных состояний соответственно.

В табл. I и 2, наряду с экспериментальными значениями частот, приведены: в колонке I - разности расчетных и экспериментальных данных работы [8], в колонке II - разности, получающиеся при нашей обработке данных [8] в той же модели что и в [8] с учетом изменения идентификации, в колонке III - разности, получающиеся в результате полной обработки всех имеющихся данных без учета эффекта Кориолиса, в колонке IV - разности, получающиеся в результате полной обработки с учетом эффекта Кориолиса. В Табл. 3 приведены вращательные, центробежные и кориолисовы константы, полученные из описанных выше обработок.

Сделаем несколько замечаний о линиях, не включавшихся в обработку. Спектральные линии переходов с $K_a = 5$ оказались слившимися с линиями с $K_a = 1$; они начинают разрешаться лишь при $J \sim 20$, и мы не

приводим их значения и не включаем в обработку. Линии с еще более высокими значениями K_a имеют малую интенсивность благодаря большому фактору и их идентификация среди других слабых линий в настоящее время затруднена. Это же относится, вообще говоря, и к более высоким колебательным состояниям; однако нами в настоящее время отожествлены серии и измерены частоты линий в состояниях (200), (101), (011), не изучавшихся ранее. Их анализ проводится и будет опубликован в следующей работе. Отметим еще наблюдавшиеся нами последовательности, которые не принадлежат чисто вращательному спектру $H_2O \dots HF$ в изучавшейся конфигурации. Окончательное их отнесение, возможно, будет достигнуто при планируемом исследовании спектра $H_2O \dots HF$ в других областях субмиллиметрового диапазона.

Итак, в результате распространения исследований спектра комплекса $H_2O \dots HF$ на субмиллиметровый диапазон значительно расширен объем экспериментальных данных, в том числе о возбужденных состояниях комплекса, исправлена идентификация уже наблюдавшихся спектральных серий, получены данные о кориолисовом взаимодействии уровней основного и первого возбужденного колебательных состояний комплекса, значительно уточнены спектроскопические константы. Результаты работы свидетельствуют о перспективности исследований субмиллиметровых спектров молекулярных комплексов в равновесной газовой фазе, впервые начатых в ИГи АН СССР.

Л и т е р а т у р а

1. W. Klemperer, Journ. Mol. Structure, **59**, 161 (1980).
2. A. G. Legon, D. J. Millen, Chem. Rev., **86**, 635 (1986).
3. Смирнов Б. М. УФН, **142**, вып. I, с. 31-60 (1984).
4. Вигасин А. А. В кн. "Микроволновая спектроскопия и ее применения", сб. Совета АН СССР по спектроскопии, М., 1965, с. 6-64.
5. W. J. Lafferty, R. D. Suenram, F. J. Lovas, J. Mol. Spectrosc., **123**, 434 (1987).
6. Зобов Н. Ф., Карякин Е. Н., Изв. ВУЗов, Радиофизика, в печати.
7. Крупнов А. Ф. Вестник АН СССР, № 7, с. 18 (1978).
8. G. Gazzoli, P. G. Pavero, D. G. Lister, A. C. Legon, D. J. Millen, Z. Kisiel, Chem. Phys. Lett., **117**, 543 (1985).
9. Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, М. 1953.
10. Белов С. П., Третьяков М. Д. Авт. свид. № 1320723, опубл. 30.06.87 бюллетень № 24.
11. Белов С. П., Демкин В. М., Студеникин А. М., Третьяков М. Д., Шанин В. Н. В кн. "Применение вычислительной техники в физическом

- эксперименте". Сб. статей, ИФЭ АН СССР, Горький, 1987, с.120-131.
12. S.P.Belov, M.Yu.Tretyakov, Proc. IX Int.Conf.High Res.IR Spectroscopy, Prague, 1986, p.68.
13. G.Guelachvili, O.V.Naumenko, O.N.Ulenikov, J.Mol.Spectrosc., 125, 128 (1987).
14. J.K.G.Watson, J.Chem.Phys., 46, 1935 (1967).

Поступил в редакцию 14 апреля 1988г.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Сергей Павлович Белов
Валерий Матвеевич Демкин
Николай Федорович Зобов и др.

МИКРОВОЛНОВОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА
МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$

П р е п р и н т № 192

Ответственный за выпуск
Н.Ф.ЗОБОВ

МЦ 00800. Подписано к печати 25.05.88.
Формат 60х90 1/16. Бумага книжно-журнальная.
Усл.печ.л. 1,19. Усл.кр.-отт. 1,19. Уч.-изд.л. 1,11.
Тираж 170 экз. Заказ № 563. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте в Институте прикладной физики
АН СССР, 603600, г.Горький, ул.Ульянова, 46