

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 539.534.539.194

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ
И RKR-ПОТЕНЦИАЛОВ МОЛЕКУЛЫ HBr¹

© 2024 г. Т. И. Величко^{a, *}, С. Н. Михайленко^{b, **}

^aТюменский индустриальный университет, 625000, Тюмень, Россия

^bИнститут оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, 634055, Томск, Россия

*e-mail: tivel@list.ru

**e-mail: semen@iao.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

На основе анализа экспериментальных частот переходов шести изотопических модификаций определены изотопически независимые параметры U_{mj} , Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Br} молекулы HBr. Полученные значения параметров использованы для расчета как колебательно-вращательных энергий и частот переходов вплоть до колебательного состояния $v = 8$, так и RKR-потенциалов шести изотопологов. Проведено сравнение рассчитанных частот переходов с данными базы HITRAN.

Ключевые слова: молекула бромоводорода, колебательно-вращательные уровни энергии, частоты переходов, изотопологи

DOI: 10.31857/S0044453724050128, EDN: PJHWDR

ВВЕДЕНИЕ

Бромоводород (HBr) используется в химической и фармацевтической промышленности, а также при производстве полупроводниковых материалов. Наряду с другими гидридами галогенов (HF, HCl и HI), молекула HBr играет важную роль в атмосферной химии Земли [1, 2] и других планет солнечной системы [3]. Присутствие этой молекулы обнаружено в межзвездной среде [4]. Как и другие гидриды галогенов, бромоводород используется в качестве активной среды для мощных лазеров [5–7]. Спектральные параметры молекулы бромоводорода включены в базы данных HITRAN [8] и GEISA [9]. Поскольку требования к точности спектроскопической информации, используемой в различных приложениях, постоянно растут, то остается актуальной задача уточнения расчетных значений как положений колебательно-вращательных (КВ) линий и их интенсивностей, так и других параметров контура линии.

В настоящее время известны экспериментальные значения частот КВ-переходов четырех изотопических модификаций HBr: H⁷⁹Br и H⁸¹Br (в диапазоне 2024–17942 см⁻¹), D⁷⁹Br и D⁸¹Br (в диапазоне 1595–8780 см⁻¹). Для изотопологов T⁷⁹Br и T⁸¹Br зарегистрированы частоты только одной чисто вращательной линии R(0).

Сохон и Hajigeorgiou [10] использовали центры линий изотопологов HBr для определения, методом «прямой подгонки потенциала», параметров смоделированной потенциальной функции и неадиабатической поправки к вращательной части гамильтониана. Этот метод дает возможность получить вид потенциальной функции, близкий к реалистичному, вне области экспериментальных данных. Колебательно-вращательные частоты, рассчитанные Сохон и Hajigeorgiou [10] с применением полученных параметров, для четырех изотопологов HBr, приведены в последней версии базы HITRAN [8]. Максимальные колебательные состояния КВ-частот в базе [8] $v_{\max} = 7$ для H⁷⁹Br и H⁸¹Br и $v_{\max} = 5$ для D⁷⁹Br и D⁸¹Br.

Другой метод расчета КВ-частот основан на получении параметров Данхэма. В 2006 году Odashima [11] выполнил работу, в которой из обработки 692 экспериментальных частот КВ переходов четырех изотопологов были определены изотопически инвариантные параметры U_{mj} и Δ_{mj} молекулы HBr. Однако в его работе не были учтены связи между U_{mj} параметрами: U_{mj} с $j \geq 1$ выражаются через U_{m0} , U_{m1} уравнениями [12,13], которые делают процедуру определения параметров более последовательной.

Целью настоящей работы является определение, из анализа всех опубликованных к настоящему времени экспериментальных частот КВ-переходов,

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

изотопически инвариантных параметров U_{mj} и Δ_{mj} с учетом соотношений связи между U_{mj} и последующий расчет, на основе полученных параметров, КВ-энергий, частот переходов и RKR потенциалов шести изотопологов молекулы HBr . Заметим, что учет соотношений между параметрами U_{mj} приводит к усложнению задачи их определения из-за нелинейности соотношений между U_{mj} [12,13].

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для определения изотопически независимых спектроскопических параметров необходимы частоты КВ переходов хотя бы трех изотопических модификаций молекулы.

Центры спектральных линий двух самых распространенных изотопологов H^{79}Br и H^{81}Br (по данным HITRAN [8], распространенность составляет 0,507 и 0,497 для H^{79}Br и H^{81}Br соответственно), как правило, были зарегистрированы одновременно и приведены в одних и тех же публикациях. Центры линий КВ переходов фундаментальной полосы 1–0, а также полос 2–1 и 3–2 H^{79}Br и H^{81}Br опубликованы в работах James & Thibault [14], Rank et al. [15] и Braun & Bernath [16]. Нужно отметить, что частоты переходов в работе [14], зарегистрированные в эмиссионном спектре при электрическом разряде, имеет низкую экспериментальную точность ($\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$). Вследствие этого, к сожалению, значительная часть из них была в дальнейшем исключена из обработки. Центры линий поглощения 1-го обертона 2–0 и горячей полосы 3–1 взяты из работы Rank et al. [15]. Частоты переходов обертонов более высокого порядка, вплоть до 7–0, приведены в работах Nishimiya et al. [17] (полосы 3–0, 5–0 и 6–0) и Bernage et al. [18–20] (полосы 3–0, 4–0, 5–0, 6–0, 7–0). В работе Carlisle et al. [21] для H^{79}Br и H^{81}Br были опубликованы центры линий полос 6–0, 7–0 и 8–0 в диапазоне от $13\,789 \text{ см}^{-1}$ до $17\,940 \text{ см}^{-1}$. Однако, точность своих данных авторы работы [21] оценивают в 0.5 см^{-1} . Из-за низкой экспериментальной точности в файл данных для финальной обработки из этой работы были включены только несколько линий полосы 7–0. Центры линий чисто вращательных переходов полосы 0–0 были зарегистрированы в работах [16, 22–24]. Частоты переходов вращательной полосы 1–1 взяты из работы [25].

Основной массив экспериментальных данных по центрам линий дейтерированных изотопологов D^{79}Br и D^{81}Br (полосы 1–0, 2–0, 3–0 и 4–0) представлен в работе Fayt et al. [26]. Измерения полосы 1–0 также выполнены в работах [27] и [28], где достигнута высокая точность $\Delta v_{\text{эксп}} = 5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Центры линий полосы 5–0 взяты из [29]. Центры линий чисто вращательных переходов полосы 0–0 представлены в работах [30–32].

Частоты только одного перехода $R(0)$ в полосе 0–0 тритиевых изотопологов T^{79}Br и T^{81}Br опубликованы в [33] и [34] соответственно.

Таким образом, для колебательных уровней с $v > 5$ экспериментальные центры линий есть только для двух самых распространенных изотопологов H^{79}Br и H^{81}Br . Поэтому расчет частот переходов, выполненный на основе полученных нами параметров, представляется надежным вплоть до колебательного состояния $v = 5$.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Частоты ν колебательно-вращательных переходов двухатомных молекул в $^1\Sigma$ электронном состоянии связаны с коэффициентами Данхэма Y_{mj} хорошо известным соотношением [35]:

$$\nu = \sum Y_{mj} \{ (v' + 1/2)^m [J'(J' + 1)]^j - (v'' + 1/2)^m [J''(J'' + 1)]^j \}. \quad (1)$$

Коэффициенты Данхэма Y_{mj} в (1) выражаются через изотопически независимые параметры U_{mj} и Δ_{mj}^A и Δ_{mj}^B и массы атомов А (M_A) и В (M_B) следующим образом [12]:

$$Y_{mj} = \mu^{-(m+2j)/2} U_{mj} \left(1 + \frac{m_e}{M_A} \Delta_{mj}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{mj}^B \right),$$

где m_e – масса электрона и $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ – приведенная масса молекулы АВ.

Нелинейным методом наименьших квадратов, из сравнения экспериментальных ($\nu_{\text{эксп}}$) и подогнанных (ν_{fit}) частот переходов, были установлены значения U_{m0} , U_{m1} , Δ_{mj}^H и Δ_{mj}^{Br} . Вычисления зависимых параметров U_{mj} с $j > 1$, на основе соотношений из [12,13], были включены в процедуру подгонки. В качестве начальных значений определяемых параметров взяты параметры из [11].

Первоначально, файл собранных экспериментальных данных включал 1393 частоты КВ переходов (все измеренные частоты в работах [14–34]). На первом этапе, после анализа результатов предварительной подгонки, 376 значений частот были исключены из файла экспериментальных данных из-за низкой экспериментальной точности, либо явных ошибок их представления в публикациях. Таким образом, окончательный набор экспериментальных данных для подгонки включал 1017 частот, из них 306 частот для H^{79}Br ($\nu_{\text{max}} = 7$, $J_{\text{max}} = 26$), 342 частоты для H^{81}Br ($\nu_{\text{max}} = 7$, $J_{\text{max}} = 26$), 187 частот для D^{79}Br ($\nu_{\text{max}} = 5$, $J_{\text{max}} = 36$), 178 частот для D^{81}Br ($\nu_{\text{max}} = 5$, $J_{\text{max}} = 36$), две частоты для T^{79}Br ($\nu_{\text{max}} = 0$, $J_{\text{max}} = 1$) и две частоты для T^{81}Br ($\nu_{\text{max}} = 0$, $J_{\text{max}} = 1$). Также, с целью уменьшения дисперсии определяемых параметров, некоторые экспериментальные

Таблица 1. Вращательные частоты молекулы HBr, включенные в обработку

Полоса, диапазон, см ⁻¹	Источник	$\Delta v_{\text{эксп}} \times 10^{-3}$, см ⁻¹	<i>N</i>	<i>N</i> _{excl}	<i>rms</i> × 10 ⁻³ , см ⁻¹	<i>N</i>	<i>N</i> _{excl}	<i>rms</i> × 10 ⁻³ , см ⁻¹
			H ⁷⁹ Br			H ⁸¹ Br		
0–0 16.7–490.8	[22]	0.33–0.83	7	0	0.0043	6	0	0.0014
	[16]	0.5	7	0	0.42	7	0	0.21
	[23]	0.0087–0.017	1	1		1	0	0.0093
	[24]	0.0005	1	0	0.00038	1	0	0.00044
1–1 48.6–161.0	[25]	0.0015–0.33	8	0	0.0069	7	0	0.0062
0–0 8.4–25.4	[30]	0.0017	1	0	0.00058	1	0	0.00057
	[32]	0.001	1	0	0.00002	1	0	0.0000057
	[31]	0.33	2	0	0.14	2	0	0.12
0–0 5.75	[33]	0.013	1	0	0.0022	1	0	0.0015
	[34]	0.013	1	0	0.0039	1	0	0.0069

данные, в результате анализа результатов подгонки, были скорректированы на величину Δv_{corr} , где Δv_{corr} была определена для каждой полосы изотополога как среднее значение $\Sigma(v_{\text{exp}} - v_{\text{fit}})/n$, *n* – число обрабатываемых частот в полосе. Величины корректирующих поправок Δv_{corr} , как правило, не превышают экспериментальную погрешность Δv_{exp} , однако влияют на доверительные интервалы варьируемых параметров. Таким образом, финальная подгонка была проведена по файлу данных, в которых часть частот была скорректирована и содержала частоты $v_{\text{corr}} = v_{\text{exp}} - \Delta v_{\text{corr}}$.

Сводка использованных экспериментальных данных приведена в табл. 1 и 2. В них для каждого изотополога указаны источники данных, диапазон частот, экспериментальная погрешность Δv_{exp} , количество линий *N*, число исключенных из подгонки линий *N*_{excl}, корректирующий сдвиг Δv_{corr} и среднее квадратичное отклонение $rms = (\Sigma(v_{\text{exp } i} - v_{\text{fit } i})^2 / (N - N_{\text{excl}}))^{1/2}$ (в единицах 10⁻³ см⁻¹).

Полученные в результате подгонки изотопически независимые параметры представлены в табл. 3, значения всех параметров статистически значимы. Взвешенное стандартное отклонение подгонки (*St. Dev.* = $[\Sigma((v_{\text{exp } i} - v_{\text{fit } i}) / \Delta v_{\text{exp } i})^2 / (N - N_{\text{excl}})]^{1/2}$) составило *St. Dev.* = 0.66. Для повышения точности расчета частот переходов для каждого параметра приведены 12 значащих цифр. По установленным значениям параметров были рассчитаны коэффициенты *Y_{mj}* Данхэма и КВ энергии шести изотопологов HBr вплоть до колебательного состояния *v* = 8 и вращательного числа *J* = 35. Рассчитанные частоты переходов, ввиду большого объема, размещены на FTP сервере Института оптики

атмосферы СО РАН (г. Томск) <ftp://ftp.iao.ru/pub/HBr/>. Здесь в табл. 4 мы приводим рассчитанные нами частоты D⁷⁹Br и D⁸¹Br для полос 6–0 и 7–0.

Полученные коэффициенты Данхэма позволяют по известному методу Ритца–Клейна–Ридберга (*RKR*) [36–38] вычислить поворотные точки (минимальное (*r_{min}*) и максимальное (*r_{max}*) межъядерные расстояния) и колебательные термы *G(v)* в данном колебательном состоянии *v* шести изотопологов. Наборы значений *G(v)*, *r_{min}*, *r_{max}* и представляют собой *RKR*-потенциалы изотопических модификаций молекулы. Они также представлены на сайте <ftp://ftp.iao.ru/pub/HBr/>, наряду с полученными коэффициентами Данхэма *Y_{mj}*. На рис. 1 показаны рассчитанные поточечные потенциалы изотопологов H⁷⁹Br, D⁷⁹Br и T⁷⁹Br до колебательного состояния *v* = 12. Для наглядности, потенциалы D⁷⁹Br и T⁷⁹Br сдвинуты относительно потенциала H⁷⁹Br на величины 0.03 Å и 0.06 Å соответственно.

Сравнение рассчитанных нами частот переходов (*v_{calc}*) со значениями, приведенными в базе HITRAN2020 [8] (*v_{HIT}*), показывает, что, в большинстве случаев, в области экспериментальных данных расхождение не превышает экспериментальных погрешностей. В качестве примера, на рис. 2, панели 1–4, представлены разности частот $\delta v = v_{\text{HIT}} - v_{\text{calc}}$ для полос 1–0, 2–0, 3–0 и 4–0 изотопической модификации H⁷⁹Br. На правой нижней панели видно, что центры полосы 4–0 в нашем расчете и в базе HITRAN различаются на величину 0,0035 см⁻¹. Однако сделать вывод о предпочтительности того или иного расчета не представляется возможным, потому что точность экспериментальных данных по полосе 4–0 составляет

Таблица 2. Колебательно-вращательные частоты молекулы HBr, включенные в обработку

Полоса, диапазон, см^{-1}	Источник	$\Delta\nu_{\text{эксп}}, 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	N	N_{excl}	$\Delta\nu_{\text{corr}} \times 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$rms \times 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	H^{79}Br		H^{81}Br	
							N	N_{excl}	$\Delta\nu_{\text{corr}} \times 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$rms \times 10^{-3}, \text{см}^{-1}$
1–0	[16]	0.5–3.5	38	0		0.49	38	0		0.94
2024–2810	[15]	3					39	8	–0.58	2.02
2–1	[16]	0.5–4.0	25	2	0.34	0.74	26	1	0.31	1.31
2066–2706	[14]	10	37	19	4.24	2.23	36	21	2.89	1.69
3–2	[14]	10					16	12	2.41	1.60
2–0	[15]	5	37	3	1.1	2.76	43	4		3.02
4425–5162										
3–1	[15]	5	25	9		3.17	27	10		3.17
4450–4973										
3–0	[17]	1	14	0	–1.64	1.21	13	0	–0.79	1.31
7146–7496	[18]	4	23	0		0.79	23	0		0.55
4–0	[18]	5	19	1	–1.99	2.20	19	1	–2.01	3.65
9475–9759										
5–0	[18]	20	19	5	2.81	5.16	19	6	1.54	5.45
11492–11939	[17]	1	27	0		0.68	26	0	0.43	0.62
	[17]	1	12	0		1.00	10	0		0.51
6–0	[19]	50–100	14	4	34.21	10.7	14	3	10.49	14.7
13697–14032	[20]	50–100	16	3	24.68	8.96	16	0	16.2	14.0
7–0	[21]	500	19	6	416.1	227.8	19	8	527.5	214.7
15730–16034	[20]	50–100	10	0	–22.8	27.3	10	0	–24.1	20.1
					D^{79}Br				D^{81}Br	
1–0	[27]	0.20–1.17	7	0		0.75	6	0		0.18
1595–2020	[28]	0.5	16	0	0.25	0.23	16	0	0.18	0.26
	[26]	5	61	6	1.48	2.21	58	13	0.53	1.95
2–0	[26]	5	48	10	–3.66	3.51	44	7	–1.22	3.15
3342–3733										
3–0	[26]	2	28	1	–1.88	0.81	29	0	–2.03	0.94
5232–5449										
4–0	[26]	2	22	0	0.86	1.67	22	0	1.01	1.61
6968–7134										
5–0	[29]	10	20	2	2.97	4.63	21	2	2.43	4.38
8633–8780										

$0,005 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2). Аналогично, измерения частот обертоновых полос 2–0, 3–0 и 4–0 D^{79}Br и D^{81}Br , выполненные Fayt et al. [26] с погрешностью $0,002\text{--}0,005 \text{ см}^{-1}$, остаются единственным источником экспериментальных центров линий для этих редких изотопологов в диапазоне $3340\text{--}7140 \text{ см}^{-1}$. Новые более точные измерения в области полосы 2–0 могли бы прояснить несоответствие рассчитанных нами частот их значениям из базы HITRAN.

За исключением полосы 7–0, в области экспериментальных данных максимальная разность $\nu_{\text{HIT}} - \nu_{\text{calc}}$ составила $0,0058 \text{ см}^{-1}$ (полоса 5–0 изотополога D^{81}Br). Для полосы 7–0, экспериментальные центры линий которой известны только для двух изотопологов, H^{79}Br и H^{81}Br , максимальное отклонение $\delta\nu = \nu_{\text{HIT}} - \nu_{\text{calc}}$ достигает значения $0,018 \text{ см}^{-1}$, но, тем не менее, не превышает погрешности эксперимента [20]. Вне экспериментальных данных разности $\delta\nu$ для всех полос

Таблица 3. Значения изотопически независимых параметров и их погрешностей молекулы HBr, определенные из подгонки экспериментальных частот переходов. Значения U_{m0} и U_{m1} в $(\text{см}^{-1} \times (\text{a.m.u.})^{m/2+j})$, Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Br} безразмерны

Параметр	Значение	Погрешность
U_{10}	2643.24472316	1.10×10^{-3}
U_{01}	8.42558775240	2.25×10^{-6}
U_{20}	-45.2454585675	7.44×10^{-4}
U_{11}	-0.231354487228	1.68×10^{-6}
U_{30}	$6.92263399121 \times 10^{-2}$	3.24×10^{-4}
U_{21}	$7.16258017029 \times 10^{-4}$	1.15×10^{-6}
U_{40}	$-5.82221086020 \times 10^{-3}$	5.49×10^{-5}
U_{31}	$-9.02614736232 \times 10^{-5}$	2.43×10^{-7}
U_{50}	$-5.66757006259 \times 10^{-4}$	3.29×10^{-6}
U_{51}	$-3.89889510417 \times 10^{-7}$	2.66×10^{-9}
Δ_{10}^H	$-7.46668181972 \times 10^{-2}$	2.97×10^{-4}
Δ_{10}^{Br}	0.329831034270	5.19×10^{-2}
Δ_{01}^H	0.106592224281	2.14×10^{-4}
Δ_{01}^{Br}	-0.125596305520	3.53×10^{-2}
Δ_{20}^H	-0.711452910138	5.10×10^{-3}
Δ_{11}^H	0.402984086157	1.00×10^{-2}
Δ_{02}^H	0.953765638279	3.81×10^{-3}

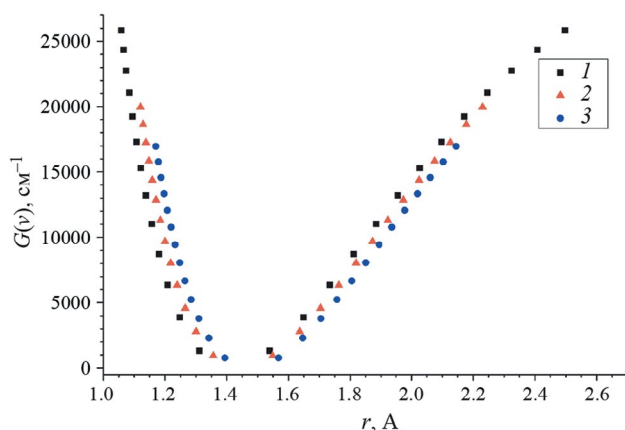


Рис. 1. RKR-потенциалы изотопологов H⁷⁹Br (1), D⁷⁹Br (2) и T⁷⁹Br (3).

достаточно быстро возрастают с ростом вращательного числа m . Например, как видно из рис. 2, для полос 2–0, 3–0 и 4–0 абсолютное значение $\delta\nu$ возрастает в три и более раз при изменении $|m|$ от 30 до 40. Аналогичная картина наблюдается и для остальных высоковозбужденных полос и других

Таблица 4. Рассчитанные центры линий полос 6–0 и 7–0 изотопологов D⁷⁹Br и D⁸¹Br

Полоса 6–0				
J''	D ⁷⁹ Br		D ⁸¹ Br	
	R-ветвь	P-ветвь	R-ветвь	P-ветвь
0	10359.5600		10356.7109	
1	10366.0875	10343.6111	10363.1951	10340.7315
2	10371.5678	10334.1140	10368.6730	10331.2405
3	10376.0388	10323.6180	10373.1425	10320.7515
4	10379.4986	10312.1253	10376.6018	10309.2668
5	10381.9454	10299.6382	10379.0490	10296.7886
6	10383.3774	10286.1590	10380.4823	10283.3192
7	10383.7928	10271.6901	10380.9000	10268.8610
8	10383.1899	10256.2339	10380.3003	10253.4164
9	10381.5670	10239.7929	10378.6816	10236.9879
10	10378.9226	10222.3695	10376.0424	10219.5779
11	10375.2552	10203.9664	10372.3810	10201.1890
12	10370.5631	10184.5860	10367.6960	10181.8239
13	10364.8450	10164.2310	10361.9858	10161.4850
14	10358.0994	10142.9040	10355.2492	10140.1750
15	10350.3250	10120.6077	10347.4847	10117.8965

Полоса 7–0				
0	11923.4017		11920.1324	
1	11929.5518	11907.5816	11926.2795	11904.3216
2	11934.5258	11897.9158	11931.2515	11894.6620
3	11938.3219	11887.0823	11935.0467	11883.8359
4	11940.9380	11875.0833	11937.6631	11871.8454
5	11942.3723	11861.9213	11939.0987	11858.6928
6	11942.6230	11847.5983	11939.3519	11844.3805
7	11941.6884	11832.1170	11938.4208	11828.9107
8	11939.5666	11815.4795	11936.3037	11812.2860
9	11936.2562	11797.6885	11932.9990	11794.5087
9	11936.2562	11797.6885	11932.9990	11794.5087
10	11931.7553	11778.7463	11928.5051	11775.5813
11	11926.0626	11758.6555	11922.8203	11755.5064
12	11919.1763	11737.4187	11915.9431	11734.2865
13	11911.0951	11715.0384	11907.8721	11711.9242
14	11901.8175	11691.5172	11898.6058	11688.4221
15	11891.3420	11666.8578	11888.1428	11663.7828

изотопических модификаций. Причем для полос, включающих уровни $\nu < 7$, рассчитанные нами частоты превышают значения из базы HITRAN, а для полос, включающих переходы с уровня $\nu = 7$, наши значения лежат ниже значений из базы HITRAN.

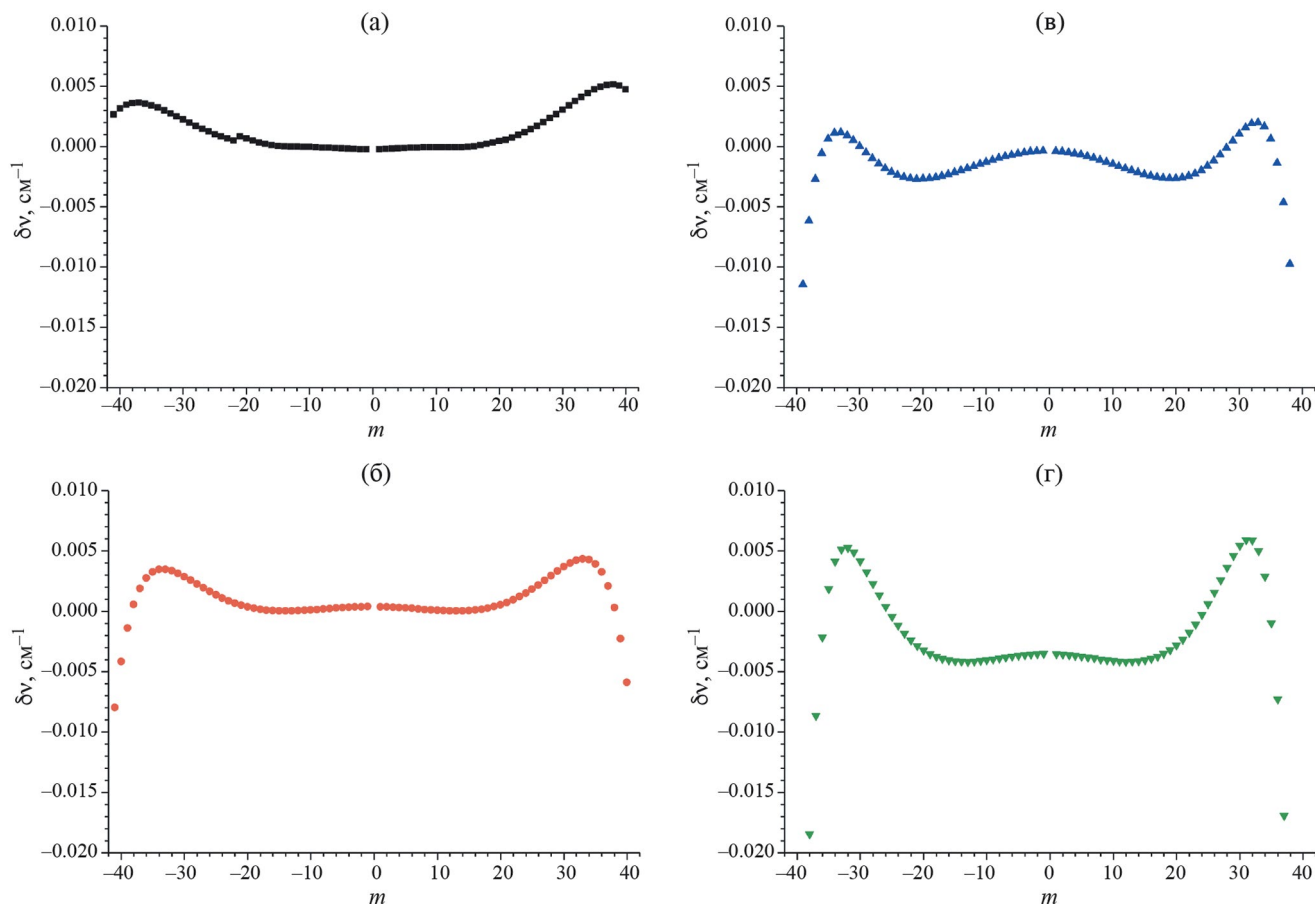


Рис. 2. Разности частот $\delta\nu = \nu_{\text{НГТ}} - \nu_{\text{calc}}$ для полос 1–0 (а), 2–0 (б), 3–0 (в) и 4–0 (г) изотопической модификации H^{79}Br в зависимости от числа m .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа экспериментальных центров линий шести изотопологов определены изотопически независимые параметры U_{mj} , Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Br} молекулы HBr . По полученным значениям параметров рассчитаны колебательно–вращательные энергии и частоты переходов вплоть до колебательного состояния $v = 8$. Также рассчитаны RKR -потенциалы шести изотопологов.

В области вращательных и колебательных чисел, для которых имеются экспериментальные данные, значения рассчитанных частот находятся в удовлетворительном согласии с данными базы HITRAN2020, однако вне этой области расхождения значительно увеличиваются с ростом вращательного числа J . В целом, объем экспериментальных данных по частотам HBr не является таким обширным, как для молекул CO или HCl , с неоднократными измерениями одних и тех же полос в разных лабораториях. Как правило, значения частот приведены в единственном источнике, что затрудняет проведение их качественного анализа.

Также отметим, что частоты переходов, включающих уровни с $v = 6$ и $v = 7$, экспериментально определены только для двух наиболее распространенных изотопологов H^{79}Br и H^{81}Br . Измерения полос, включающих эти уровни для D^{79}Br и D^{81}Br , позволили бы получить более надежные значения параметров для описания высоковозбужденных колебательных состояний. Ранее, на необходимость более точного определения экспериментальных частот КВ переходов в области первого обертона H^{79}Br и D^{79}Br указывали Асфин с соавторами [39].

Активность С. Н. Михайленко поддержана финансированием в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Traub W.A., Johnson D.G., Jucks K.W., Chance K.V. // Geophys. Res. Lett. 1992. V. 19. № 16. P. 1651. <https://doi.org/10.1029/92GL01800>.
2. Carlotti M., Ade P.A.R., Carli B. et al. // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 22. № 23. P. 3207. <https://doi.org/10.1029/95GL03264>.

3. *Noll K.S.* // *Icarus*. 1996. V. 124. № 2. P. 608.
<https://doi.org/10.1006/icar.1996.0234>.
4. *Ligterink N.F.W., Kama M.* // *Astron. Astrophys.* 2018. V. 614. Article A112.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201732325>.
5. *Arnolf S.J., Foster K.D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33. № 8. P. 716.
<https://doi.org/10.1063/1.90512>.
6. *Botha L.R., Bollig C., Esser M.J.D. et al.* // *Opt. Express*. 2009. V. 17. № 22. P. 20615.
<https://doi.org/10.1364/OE.17.020615>.
7. *Zhou Z., Huang W., Cui Y. et al.* // *Opt. Lett.* 2022. V. 47. № 22. P. 5785.
<https://doi.org/10.1364/OL.475690>.
8. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. V. 277. Article 107949.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>.
9. *Delahaye T., Armante R., Scott N.A.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. Article 111510.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111510>.
10. *Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2015. V. 151. N. 1. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.08.028>.
11. *Odashima H.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 240. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.08.010/>.
12. *Watson J.K.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. № 2. P. 411.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90152-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90152-6).
13. *Tyuterev V.I., Velichko T.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 104. № 6. P. 596.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80035-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80035-4).
14. *James T.C., Thibault R.J.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 4. P. 1450.
<https://doi.org/10.1063/1.1696135>.
15. *Rank D.H., Fink U., Wiggins T.A.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1965. V. 18. № 2. P. 170.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90073-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90073-1).
16. *Braun V., Bernath P.F.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 167. № 2. P. 282.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1235>.
17. *Nishimiya N., Yukiya T., Ohtsuka T., Suzuki M.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 182. № 2. P. 309.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1996.7206>.
18. *Bernage P., Niay P., Bocquet H., Houdart R.* // *Rev. Phys. Appl.* 1973. V. 8. № 4. P. 333.
<https://doi.org/10.1051/rphysap:0197300804033300>.
19. *Bernage P., Niay P., Houdart R.* // *C.R. Acad. Sci. Paris. Serie B*. 1974. V. 278. P. 235.
20. *Bernage P., Niay P.* // *C.R. Acad. Sci. Paris. Serie B*. 1976. V. 282. P. 243.
21. *Carlisle C.B., Riris H., Wang L.G. et al.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 130. № 2. P. 395.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(88\)90086-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(88)90086-0).
22. *DiLonardo G., Fusina L., DeNatale P. et al.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1991. V. 148. № 1. P. 86.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90037-B](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90037-B).
23. *Jones G., Gordy W.* // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. № 5A. P. A1229.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.A1229>.
24. *Van Dijk F.A., Dymanus A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1969. V. 4. № 4. P. 170.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)80089-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)80089-8).
25. *De Natale P., Lorini L., Inguscio M. et al.* // *Appl. Opt.* 1997. V. 36. № 24. P. 5822.
<https://doi.org/10.1364/AO.36.005822>.
26. *Fayt A., Van Lerberghe D., Guelachvili G.* // *Mol. Phys.* 1976. V. 32. № 4. P. 955.
<https://doi.org/10.1080/00268977600102371>.
27. *Wells J.S., Jennings D.A., Maki A.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 107. № 1. P. 48.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(84\)90264-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(84)90264-9).
28. *Herman M., Johns J.W.C., McKellar A.R.W.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 95. N. 2. P. 405.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(82\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90139-4).
29. *Bernage P., Niay P.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 63. № 2. P. 317.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90015-1).
30. *Cowan M., Gordy W.* // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. № 1. P. 209.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.209>.
31. *DeLucia F.C., Helminger P., Gordy W.* // *Phys. Rev. A*. 1971. V. 3. № 6. P. 1849.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.3.1849>.
32. *van Duk F.A., Dymanus A.* // *Chem. Phys.* 1974. V. 6. № 3. P. 474.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(74\)85032-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(74)85032-9).
33. *Rosenblum B., Nethercot A.H., Jr.* // *Phys. Rev.* 1955. V. 97. № 1. P. 84.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.84>.
34. *Burrus C.A., Gordy W., Benjamin B., Livingston R.* // *Phys. Rev.* 1955. V. 97. № 6. P. 1661.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1661>.
35. *Dunham J.L.* // *Phys. Rev.* 1932. V. 41. № 6. P. 721.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>.
36. *Rydberg R.* // *Zeit. für Physik*. 1932. V. 73. № 5–6. P. 376.
<https://doi.org/10.1007/BF01341147>.
37. *Klein O.* // *Zeit. für Physik*. 1932. V. 76. № 3–4. P. 226.
<https://doi.org/10.1007/BF01341814>.
38. *Rees A.L.G.* // *Proc. Phys. Soc.* 1947. V. 59. № 6. P. 998.
DOI: 10.1088/0959-5309/59/6/310.
39. *Асфин Р.Е., Доманская А., Мауль К.* // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 12. С. 1463.
DOI: 10.21883/OS.2021.12.51731.2383-21.
40. *Asfin R.E., Domanskaya A., Maul C.* // *Opt. Spectrosc.* 2022. V. 130. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X22010027>]