

В.И. Перевалов¹, С.А. Ташкун¹, Вл.Г. Тютерев², О.М. Люлин¹

Глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекул атмосферных газов

¹ *Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия*

² *Реймский университет, г. Реймс, Франция*

Поступила в редакцию 15.02.2007 г.

Дан сравнительный анализ вариационного метода и метода эффективных операторов, используемых для глобального описания спектров высокого разрешения молекул. Кратко представлены основные результаты по глобальному моделированию спектров высокого разрешения молекул CO₂, N₂O, C₂H₂, H₂O, O₃ и H₂S, полученные сотрудниками лаборатории теоретической спектроскопии ИОА СО РАН при участии коллег из CNRS (Франция) и NASA (США).

Введение

Многочисленные приложения молекулярной спектроскопии высокого разрешения в атмосферной физике, астрофизике и в различных технологических исследованиях требуют расширения спектральных интервалов, более точного моделирования спектров высокого разрешения молекул и более надежного предсказания этих спектров для различных изотопических модификаций и внешних условий. В связи с этим в последние годы значительно возрос интерес к проблеме глобального описания колебательно-вращательных спектров молекул в диапазоне длин волн от микроволнового до видимого. Все возрастающий интерес к этой проблеме обусловлен и тем обстоятельством, что модели, глобально описывающие спектры в основном электронном состоянии, могут быть использованы для получения новой информации о высоковозбужденных колебательно-вращательных состояниях. Такая возможность находит широкое применение в проблеме высокотемпературных спектров молекул.

В настоящее время используются два подхода к проблеме глобального описания колебательно-вращательных спектров молекул. Первый подход исходит из функции потенциальной энергии, функции дипольного момента и оператора полной кинетической энергии ядер и базируется на решении уравнения Шредингера вариационными или другими численными методами. В основе второго подхода лежит метод эффективных операторов, использующий алгебраическую технику. Суть метода заключается в построении с помощью теории возмущений эффективного гамильтониана и соответствующего ему оператора эффективного дипольного момента и в восстановлении параметров этих эффективных операторов из экспериментальных спектров. Оба подхода в настоящее время активно используются в лаборатории теоретической спектроскопии ИОА СО РАН. В настоящей статье пред-

ставлены некоторые результаты по глобальному описанию спектров высокого разрешения молекул, полученные в лаборатории в рамках обоих подходов в сотрудничестве с коллегами из CNRS Франции и NASA США.

1. Метод эффективных операторов

Метод эффективных операторов широко используется авторским коллективом для глобального описания спектров высокого разрешения линейных полужестких молекул, таких как CO₂, N₂O и C₂H₂. В рамках этого метода исходный колебательно-вращательный гамильтониан H_{VR} с помощью малых унитарных преобразований $\exp(-iS)$ приводится к эффективному гамильтониану

$$H^{eff} = \exp(iS)H_{VR}\exp(-iS), \quad (1)$$

матрица которого в базисе собственных функций операторов энергии гармонических колебаний и жесткого симметричного волчка значительно проще, чем матрица исходного колебательно-вращательного гамильтониана. Такие преобразования, например, могут быть выполнены с помощью метода контактных преобразований [1, 2], который является одной из разновидностей вырожденной теории возмущений.

При использовании нормальных координат матричные элементы эффективного гамильтониана выражаются с помощью простых аналитических соотношений через параметры и квантовые числа. Обычно стремятся выделить в молекуле группы резонансно-взаимодействующих колебательных состояний и преобразовать колебательно-вращательный гамильтониан в эффективный гамильтониан, матрица которого имеет блочно-диагональный вид в базисе колебательных функций нулевого приближения. Однако при глобальном описании спектров высокого разрешения молекул это не всегда воз-

можно из-за резонансных возмущений, связанных с перекрывающимися полиадами, что будет продемонстрировано ниже на примере молекулы N_2O .

Упрощение расчетов в рамках метода эффективных операторов связано с возможностью диагонализации каждого блока матрицы эффективного гамильтониана отдельно для нахождения его собственных значений и собственных функций. И даже в тех случаях, когда невозможно разбить все колебательные состояния на конечные по размерам группы резонансно-взаимодействующих колебательных состояний, «изолированные» друг от друга, матрица эффективного гамильтониана все равно будет более простой, чем матрица исходного колебательно-вращательного гамильтониана.

Расчет интенсивностей спектральных линий поглощения в рамках метода эффективных операторов может быть выполнен с использованием собственных функций эффективного гамильтониана, но при этом необходимо использовать оператор эффективного дипольного момента, который получается из оператора дипольного момента μ теми же самыми унитарными преобразованиями:

$$\mu^{eff} = \exp(iS)\mu\exp(-iS), \quad (2)$$

что и эффективный гамильтониан из колебательно-вращательного гамильтониана.

В практических приложениях этого метода к моделированию спектров высокого разрешения молекул в большинстве работ не проводят выкладок, связанных с теорией возмущений, а, базируясь на том, что в результате этих выкладок эффективный гамильтониан и оператор эффективного дипольного момента представляют собой определенные ряды по колебательным и вращательным операторам, выписывают операторные члены этих рядов, исходя из требований симметрии. Параметры этих операторов объявляют эмпирическими параметрами и находят их подгонкой к экспериментальным значениям частот переходов (в случае эффективного гамильтониана) или к экспериментальным значениям интенсивностей линий (в случае оператора эффективного дипольного момента).

В недавних работах [3, 4] реализованы алгоритмы расчета параметров высокого порядка, позволяющие строить неэмпирические эффективные модели из потенциальных функций и функций дипольного момента.

1.1. Молекула CO_2

Серия работ [5–21] посвящена глобальному моделированию спектров высокого разрешения молекулы углекислого газа и ее изотопических модификаций. Во всех работах использовалась полиадная модель эффективного гамильтониана [5, 8, 10, 22], содержащая вклады вплоть до шестого порядка по теории возмущений. Эта модель учитывает все резонансные взаимодействия, возникающие вследствие приближенного соотношения между гармоническими частотами: $\omega_1 \approx 2\omega_2$ и $\omega_3 \approx 3\omega_2$. Параметры этого эффективного гамильтониана были эмпириче-

ски определены с помощью метода наименьших квадратов из экспериментальных значений центров спектральных линий, взятых из различных публикаций. Каждая изотопическая модификация молекулы рассматривалась отдельно. В тех случаях, когда это было необходимо, с помощью принципа Ритца проводилась перекалибровка входных экспериментальных частот переходов относительно высокоточных микроволновых и лазерно-гетеродинамических данных. Для всех рассмотренных изотопов была достигнута точность моделирования частот переходов, которая близка к погрешности экспериментальных данных. В табл. 1 просуммированы результаты моделирования центров линий различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа.

Таблица 1

Результаты моделирования центров спектральных линий различных изотопических модификаций молекулы CO_2

Изотоп	$^{12}C^{16}O_2$	$^{13}C^{16}O_2$	$^{16}O^{12}C^{18}O$	$^{16}O^{12}C^{17}O$	$^{16}O^{13}C^{18}O$
Число линий	29000	14650	6600	1800	6411
Число полос	364	181	72	30	58
СКО, cm^{-1}	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002
χ	1,69	2,00	2,15	1,63	1,77
Число параметров	130	96	73	45	61

Примечание. СКО — среднеквадратическое отклонение; χ — взвешенное стандартное отклонение.

При моделировании интенсивностей линий использовались собственные функции эффективных гамильтонианов, которые были получены ранее в результате моделирования центров линий. Параметры операторов эффективного дипольного момента определялись из экспериментальных значений интенсивностей спектральных линий, собранных из литературы, а также полученных в результате проведения ряда экспериментов нашими коллегами [11, 13, 14, 18–20]. При этом использовался серийный подход, поскольку интенсивности линий каждой серии переходов ΔP , где $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ — номер полиады, определяются своим собственным набором параметров эффективного дипольного момента. На рис. 1 представлены изотопы и серии переходов (спектральные области), для которых проведено моделирование интенсивностей спектральных линий.

Отметим, что во всех случаях полученные наборы параметров эффективного дипольного момента воспроизводят экспериментальные интенсивности с точностью, лежащей внутри экспериментальной неопределенности.

Проведенное моделирование спектров высокого разрешения молекулы углекислого газа позволило создать две версии банка параметров спектральных линий: версию для атмосферных приложений CDSD-296 [23] и версию для высокотемпературных приложений CDSD-1000 [24]. Обе этих версии размещены на сайте Института оптики атмосферы

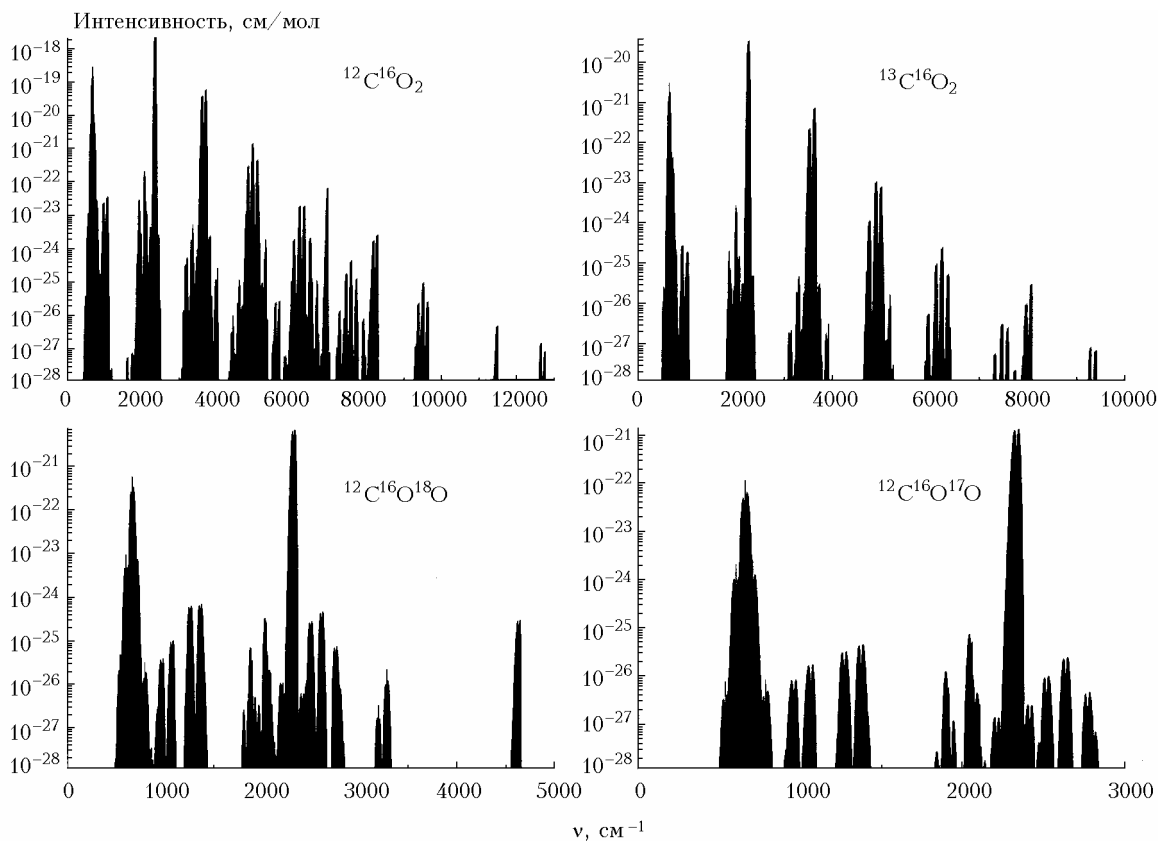


Рис. 1. Спектральные области изотопов углекислого газа, для которых проведено моделирование спектров высокого разрешения

и находятся в свободном доступе по следующим адресам: <http://cdsd.iao.ru> (<http://cdsd.lpm.a.jussieu.fr>), <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-296> и <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-1000>.

1.2. Молекула N₂O

На первом этапе при глобальном моделировании спектров высокого разрешения молекулы закиси азота была использована полиадная модель эффективного гамильтониана [25]. Возникновение полиад колебательных состояний в этой молекуле обусловлено следующим приближенным соотношением между гармоническими частотами: $\omega_3 \approx 2\omega_1 \approx 4\omega_2$. Полиадная модель эффективного гамильтониана учитывает в явном виде ангармонические и ангармонические + ℓ -тип резонансные взаимодействия. Результат моделирования центров линий с использованием этой модели представлен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты моделирования центров спектральных линий молекулы N₂O

Модель	Число параметров	Число полос	Число линий	J_{\max}	χ	СКО, 10^{-3} см^{-1}
Полиадная	155	250	25000	104	3,16	2,2
Неполиадная	145	339	28500	104	6,53	12,0

См. примечание к табл. 1.

Полученный набор параметров эффективного гамильтониана очень хорошо воспроизводит центры спектральных линий большинства полос, однако невязки между рассчитанными и экспериментальными значениями центров линий для некоторых полос, лежащих в высокочастотной области спектра, оказались очень большими (до $1,2 \text{ см}^{-1}$). Анализ этой ситуации показал, что соответствующие полосы возмущены межполиадными кориолисовыми и ангармоническими резонансными взаимодействиями [26–28].

На втором этапе была предложена новая неполиадная модель эффективного гамильтониана [29], которая учитывает межполиадные кориолисовы и ангармонические резонансные взаимодействия. Матрица этого гамильтониана не имеет полиадной структуры. При диагонализации необходимо обрывать эту матрицу. Для получения результатов, близких по точности современному эксперименту, в цикле обратной задачи приходится диагонализировать матрицы большой размерности, что требует достаточно много компьютерных ресурсов. Предварительные результаты моделирования центров спектральных линий в рамках неполиадной модели эффективного гамильтониана также представлены в табл. 2. Обе модели эффективного гамильтониана успешно использованы для анализа экспериментальных спектров высокого разрешения молекулы N₂O [26–31].

При расчете интенсивностей линий этой молекулы использовались собственные функции обеих

моделей эффективного гамильтониана. Интенсивности были промоделированы в широком диапазоне длин волн от 20 до 0,98 мкм [32–35]. Результаты моделирования представлены в табл. 3, в которой весь вышеуказанный диапазон разбит на поддиапазоны, соответствующие сериям переходов ΔP , где $P = 2V_1 + V_2 + 4V_3$ – номер полиады. Для $\Delta P = 1, 3, 5, 6$ проведено моделирование только интегральных интенсивностей полос [36].

Таблица 3

Результаты моделирования интенсивностей спектральных линий молекулы N_2O

ΔP	Число параметров	Число линий	Число полос	χ	СКО, %
2	11	1136	11	1,3	4,2
4	12	652	10	0,4	
7–9	47	3788	69	1,0	2,9
10	22	4501	26	0,9	12,2
11	2	56	1	1,1	9,5
12	14	832	13	0,6	5,8
13	2	18	1	0,5	11,8
14	8	434	10	0,6	14,5
16	10	568	10	0,6	9,1
18	4	130	3	0,5	9,2

См. примечание к табл. 1.

1.3. Молекула C_2H_2

Глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекулы ацетилена проводилось в рамках полиадной модели эффективного гамильтониана [37]. Полиадная структура колебательных уровней энергии в этой молекуле возникает вследствие следующих приближенных соотношений между гармоническими частотами:

$$\omega_1 \approx \omega_3 \approx 5\omega_4 \approx 5\omega_5, \quad \omega_2 \approx 3\omega_4 \approx 3\omega_5.$$

С использованием эффективного гамильтониана, предложенного в [37], была произведена подгонка 9046 центров линий 142 полос, лежащих в диапазоне 50–10120 cm^{-1} . В результате был эмпирически определен набор из 150 параметров эффективного гамильтониана, который воспроизводит входные данные со среднеквадратическим отклонением, равным 0,005 cm^{-1} [38]. На рис. 2 представлены средние (для каждой полосы) и среднеквадратические (также для каждой полосы) отклонения рассчитанных значений центров линий от их экспериментальных значений.

Несмотря на то что точность воспроизведения входных экспериментальных данных с помощью восстановленного набора параметров весьма высока, экстраполяционные и интерполяционные расчеты с этим гамильтонианом пока уступают по точности аналогичным расчетам и для молекулы углекислого газа, и для молекулы закиси азота. Причина заключается в том, что несколько важных параметров этого гамильтониана в нашем наборе отсутствуют, поскольку в литературе нет соответствующей экспериментальной спектроскопической информации для их определения. В настоящее время пла-

нируется эксперимент для восполнения этой недостающей информации.

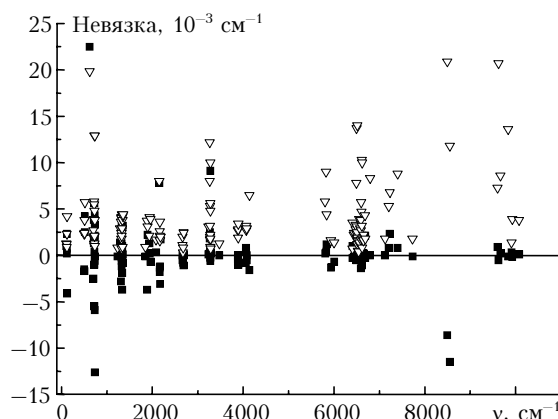


Рис. 2. Сравнение рассчитанных значений центров линий молекулы C_2H_2 с их экспериментальными значениями. Представлены средние (квадраты) и среднеквадратические (треугольники) отклонения для каждой полосы, участвовавшей в подгонке

Интенсивности линий очень хорошо моделируются с помощью собственных функций полученного эффективного гамильтониана. Поскольку ацетилен является четырехатомной линейной молекулой, то формулы, используемые для расчета интенсивностей линий, должны быть значительно модифицированы по сравнению с соответствующими формулами для трехатомных молекул, что и было сделано в работах [39, 40]. Интенсивности промоделированы в широком диапазоне длин волн, а именно для серий переходов $\Delta P = 1 \div 8$ и 10 [40–45]. Здесь номер полиады P определен следующим соотношением через колебательные квантовые числа V_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$):

$$P = 5V_1 + 3V_2 + 5V_3 + V_4 + V_5.$$

В табл. 4 представлены результаты этого моделирования.

Таблица 4

Результаты моделирования интенсивностей спектральных линий молекулы C_2H_2

Серия ΔP	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Район, мкм	13,6	7,8	5,0	3,8	3,0	2,5	2,2	1,9	1,5
Число полос	6	3	15	5	20	9	8	7	4
Число линий	431	115	535	245	591	665	444	300	269
Число параметров	4	3	18	8	6	10	11	17	4
СКО, %	3,6	4,4	4,7	1,4	4,2	3,5	3,6	3,5	1,3
χ	0,8	1,0	1,0	0,5	0,6	0,6	0,9	0,5	0,7

См. примечание к табл. 1.

2. Глобальные расчеты вариационного типа

Расчеты колебательно-вращательных спектров из функций потенциальной энергии и функций дипольного момента осуществляются, как правило, с использованием вариационного подхода или близких

к нему по постановке задачи методов. Большинство из них имеют общую черту, а именно: квантово-механическая задача нахождения собственных значений оператора энергии, зависящего от $3N - 3$ специальным образом выбранных колебательно-вращательных координат, решается численно. Для уменьшения размера матрицы колебательно-вращательного гамильтониана используются различные стратегии ее сжатия и обрыва [46–50]. Отметим, что в литературе широко используются метод дискретного представления переменных (DVR) [51], а также метод фильтровой диагонализации, хорошо приспособленный для улучшения сходимости собственных значений высоковозбужденных состояний [52].

В отличие от алгебраического метода эффективных операторов, представленного в предыдущих разделах, вариационный и родственные ему методы используют интегродифференциальную технику при расчете матричных элементов. Эти два теоретических подхода используют, как правило, существенно различные координаты и молекулярно-фиксированные оси и обладают различными экстраполяционными возможностями. Детальное сравнение этих двух подходов дано в обзоре [53].

Одним из преимуществ вариационного подхода является концептуальная простота в предсказании спектров изотопических модификаций молекулы. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера поверхность потенциальной энергии и поверхность дипольного момента являются изотопически инвариантными, а оператор кинетической энергии для трехатомных молекул является точно определенным [46, 47, 50]. Эти утверждения остаются справедливыми и при учете релятивистских поправок [54, 62].

Таким образом, в рамках приближения Борна–Оппенгеймера в вариационном подходе для расчета спектров изотопической модификации молекулы достаточно только заменить массы в операторе кинетической энергии, сохраняя процедуру последующих вычислений практически неизменной, в то время как в рамках метода эффективных операторов, который использует массово-зависимые нормальные координаты, необходимо переопределить параметры как эффективного гамильтониана, так и оператора эффективного дипольного момента, а в ряде случаев (чаще всего при понижении симметрии молекулы) необходимо изменить схему и характер возмущений.

Отметим, что для применения вариационных расчетов в спектроскопии высокого разрешения необходимы очень точные поверхности как потенциальной энергии, так и дипольного момента. Такие поверхности недавно были определены с помощью *ab initio* расчетов и эмпирической оптимизации для нескольких трехатомных молекул, таких как молекула водяного пара [54–57], озона [58–61], сероводорода [62–66], а также для ряда других молекул. При учете более высоких приближений разделение электронных состояний приводит к массово-зависимым поправкам в поверхность потенци-

альной энергии, основными из которых являются так называемые «диагональные поправки Борна–Оппенгеймера» [54, 62], а также к неадиабатическим поправкам к оператору кинетической энергии молекулы [67, 68].

В последние годы глобальные вариационные, DVR и родственные им расчеты достигли такой точности, что они реально стали полезными для анализа спектров высокого разрешения молекул и предсказания высоковозбужденных состояний. Тем не менее для малых и средних значений квантовых чисел они еще значительно уступают по точности расчетам в рамках метода эффективных операторов, который остается основным поставщиком данных для банков спектроскопической информации. Но этот подход имеет неоспоримые преимущества в тех случаях, когда ряды возмущений являются плохо сходящимися, например для нежестких молекул, для которых метод эффективных операторов требует существенной переработки, связанной с суммированием рядов и неполиномиальными представлениями [4]. Таким образом, метод эффективных операторов и вариационный подход следует рассматривать как взаимно дополнительные.

2.1. Молекула H_2O

Первые впечатляющие достижения по глобальному расчету спектров высокого разрешения молекул в рамках вариационного подхода были достигнуты Партриджем и Швенке для молекулы воды [54, 56]. Эти расчеты базировались на *ab initio* поверхностях потенциальной энергии и дипольного момента. Первая затем оптимизировалась с использованием экспериментальных значений центров линий с $J \leq 5$ и содержала массово-зависимые поправки для изотопов с замещением атома водорода на атом дейтерия. Банк данных, сформированный в результате этих расчетов [54, 56] и содержащий около $3 \cdot 10^8$ спектральных линий, широко используется для идентификации спектров, полученных с помощью кювет, дающих большой оптический путь [69–71], для интерпретации высокотемпературных спектров, полученных в лабораторных условиях, а также от солнечных пятен [72], и спектров изотопических модификаций [73–75]. Недавно в работах ИПФ РАН из Нижнего Новгорода и группы Теннисона [55, 57, 76] удалось уточнить *ab initio* поверхность потенциальной энергии молекулы воды в области высоких энергий благодаря использованию более обширного электронного базиса и учету релятивистских и радиационных поправок, а также учету адиабатических и неадиабатических поправок, рассчитанных Швенке [68]. Обзор этих исследований представлен в [76].

Вариационный расчет интенсивностей из *ab initio* поверхности дипольного момента [54, 56] дает глобально приемлемое согласие с экспериментом, однако расхождение $\sim 20\%$ для некоторых сильных полос (в том числе ν_1) делает точность этого расчета еще недостаточной для атмосферных и метрологических приложений в ряде частотных диапазонов. В начатой недавно работе [77] пред-

принята оптимизация функции дипольного момента с одновременным использованием результатов *ab initio* расчетов и широкого массива экспериментальных данных по силам линий. Это дало возможность улучшить описание интенсивностей линий фундаментальных и ряда других полос в низко- и среднечастотном диапазонах. Пример полосы $3\nu_2$ основного изотомера представлен на рис. 3, где можно сравнить экспериментальные значения интенсивностей, полученные в более поздней работе Женувриера с соавт. [78], со значениями, рассчитанными с использованием *ab initio* функции дипольного момента Партриджа и Швенке [56] и новой оптимизированной функции дипольного момента [77].

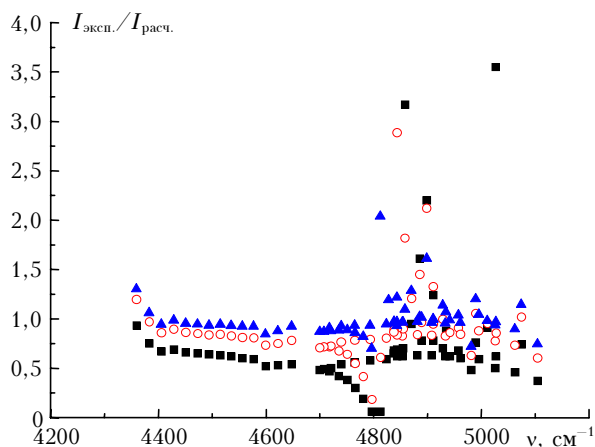


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений интенсивностей линий $3\nu_2$ полосы (серия $K_a'' = 0$) основной изотопической модификации молекулы водяного пара H_2^{16}O . Эксперимент: Женувриер и др. [78]; расчеты: темные квадраты – [54]; кружочки – [56]; треугольники – [77]

Вопрос об эмпирической оптимизации поверхности дипольного момента для моделирования интенсивностей в высокочастотном диапазоне спектра остается пока открытым вследствие недостаточности экспериментальной информации и противоречивости экспериментальных данных разных авторов. Дополнительные более полные и точные измерения на длинных оптических трассах необходимы для достижения прогресса в этом направлении.

2.2. Молекула O_3

Развитие программ реализации вариационного подхода позволило достичь достаточно хорошей сходимости энергий и волновых функций по колебательно-вращательному базису. В лучших случаях погрешности сходимости по центрам спектральных линий составляют $\sim 0,01$ – $0,001$ cm^{-1} . Однако типичные погрешности в *ab initio* поверхности потенциальной энергии дают гораздо большую ошибку в расчете центров спектральных линий. Для повышения точности расчетов параметры потенциальной энергии и поверхности дипольного момента оптимизируются с учетом экспериментальных центров и

интенсивностей спектральных линий. Такая постановка обратной задачи оказывается более сложной по сравнению с эмпирическим определением параметров эффективных гамильтонианов и операторов эффективных дипольных моментов. Эти поверхности должны обеспечивать и другие правильные физические свойства молекулы, проявляющиеся в различных типах экспериментов, например в химии и кинетике (предел диссоциации, асимптотики, потенциальные барьеры и т.д.).

Улучшение, достигнутое в глобальном моделировании спектров высокого разрешения молекулы озона [58–61], связано с использованием специфического метода эмпирической оптимизации поверхности потенциальной энергии. А именно: использовался метод наименьших квадратов с гибкими дополнительными условиями, которые играют роль штрафных функций при нефизическом поведении поверхности потенциальной энергии в процессе оптимизации. Эти условия позволили отсечь те градиенты в пространстве параметров, которые ведут к нефизическому поведению поверхности потенциальной энергии, т.е. избежать ложных минимумов, нереалистичных асимптотик, преодолеть скатывание процедуры метода наименьших квадратов к неприемлемым локальным минимумам взвешенного стандартного отклонения. Комбинирование различных стратегий выбора штрафных функций позволило проводить оптимизацию с соблюдением физически оправданных условий [59].

Предсказания энергий высоковозбужденных состояний, полученные с эмпирически восстановленной поверхностью потенциальной энергии молекулы озона [58–60], оказались очень полезными при идентификации полос поглощения в случае основной изотопической модификации, а также при идентификации спектра озона, обогащенного изотопом кислорода ^{18}O [79]. В последнем случае спектр состоит из перекрывающихся полос шести изотопических модификаций и плотность линий в этом спектре составляет 200–300 линий на 1 cm^{-1} . Глобальные расчеты способствуют идентификации и локализации резонансных возмущений «темными» (экспериментально не наблюдаемыми) состояниями, что позволило в конечном счете проанализировать и промоделировать с экспериментальной точностью около 35 новых полос в спектрах озона [79, 80]. Для сравнения в табл. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные значения центров полос для асимметричной изотопической модификации $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ молекулы озона.

Центры линий молекулы озона, предсказанные с помощью вариационных расчетов при использовании поверхности потенциальной энергии [58, 59], оказались очень полезными для идентификации и анализа CRDS-спектра этой молекулы в районе $1,5$ μm [80]. Очень чувствительный CRDS-метод обеспечивает наблюдение полос, обусловленных переходами между высоковозбужденными колебательно-вращательными состояниями, энергии которых для молекулы озона лишь на 20% ниже энергии диссоциации. Эти измерения подтвердили

хорошее согласие рассчитанных и наблюдаемых значений центров линий.

Таблица 5

Экспериментальные [79] и рассчитанные [60] значения центров полос для асимметричной изотопической модификации $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ молекулы озона

Полоса	Эксперимент, см^{-1}	Эксперимент – расчет, см^{-1}	Полоса	Эксперимент, см^{-1}	Эксперимент – расчет, см^{-1}
ν_2	684,6134	0,00	$3\nu_3$	2998,8751	0,04
ν_3	1028,1118	0,00	$\nu_1 + 2\nu_3$	3060,5647	0,12
ν_1	1090,3538	0,00	$2\nu_1 + \nu_3$	3148,1456	0,09
$2\nu_2$	1366,7375	0,00	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	3403,6700	0,05
$\nu_2 + \nu_3$	1696,8848	0,00	$\nu_2 + 3\nu_3$	3636,9341	0,02
$\nu_1 + \nu_2$	1767,2256	0,00	$4\nu_3$	3932,992	-0,10
$2\nu_3$	2028,7169	0,01	$\nu_1 + 3\nu_3$	4002,4123	0,42
$\nu_1 + \nu_3$	2090,3394	0,00	$2\nu_1 + 2\nu_3$	4092,4675	-0,06
$2\nu_1$	2172,5182	-0,21	$5\nu_3$	4824,3836	0,14

2.3. Молекула H_2S

Наиболее точная в настоящее время поверхность потенциальной энергии для молекулы H_2S [63] была получена в рамках того же подхода, что и для молекулы O_3 . В подгонке было использовано 4175 колебательно-вращательных уровней энергии с $J_{\max} = 15$ и $K_{d\max} = 15$ семи изотопических модификаций (H_2^{32}S , H_2^{33}S , H_2^{34}S , D_2^{32}S , D_2^{34}S , HD^{32}S и HD^{34}S). В результате было достигнуто среднеквадратическое отклонение рассчитанных значений центров линий от их экспериментальных значений, равное $0,05 \text{ см}^{-1}$. Среднеквадратическое отклонение для центров всех 73 полос рассматриваемых изотопических модификаций составило $0,03 \text{ см}^{-1}$.

Молекула сероводорода известна своим аномальным поведением интенсивностей линий при переходе от основных полос к обертоном и комбинационным полосам (см. [81, 64] и ссылки в них). До недавнего времени все попытки объяснить эти аномалии на основе неэмпирических расчетов не имели успеха. Предыдущие *ab initio* расчеты дали интенсивность полосы ν_3 , на порядок превышающую ее экспериментальное значение. Более того, распределение интенсивности по колебательно-вращательным линиям разительно отличалось от наблюдаемого распределения, в частности расчет давал неправильную форму Q-ветви. Величины первых производных от дипольного момента по нормальным координатам, полученные из *ab initio* расчетов, существенно отличались от величин, определенных из эксперимента. Новые *ab initio* исследования [64, 65] показали, что для описания аномального поведения интенсивности линий в молекуле H_2S необходима очень точная поверхность дипольного момента, поскольку последняя в окрестности равновесной конфигурации почти плоская, и поэтому результаты расчета интенсивностей линий основных полос поглощения ν_3 и ν_1 очень чув-

ствительны к точности определения и форме этой поверхности.

Недавние вариационные расчеты [66] с использованием улучшенной поверхности дипольного момента для молекулы сероводорода позволили объяснить аномалии в поведении интенсивностей полос не только для наиболее распространенных изотопических модификаций, но и для дейтерированных изотопических модификаций HDS и D_2S . Для проверки качества изотопической экстраполяции как потенциальной поверхности [63], так и поверхности дипольного момента [66] молекулы сероводорода в Реймском университете был инициирован экспериментальный проект [82]. Полученные в рамках этого проекта экспериментальные результаты оказались в хорошем согласии с предсказаниями, что позволило понять причину аномалий интенсивностей.

На рис. 4 в качестве примера представлено сравнение фрагмента глобальных предсказаний спектра [66] (рис. 4,а) с более поздней экспериментальной регистрацией (рис. 4,б). При построении предсказанного спектра (рис. 4,а) использовались поправки к центрам линий (рис. 4,в).

Заключение

В настоящей обзорной статье дан краткий сравнительный анализ вариационного метода и метода эффективных операторов, используемых лабораторией теоретической спектроскопии ИОА СО РАН в сотрудничестве с коллегами из CNRS Франции и NASA США, для глобального моделирования спектров высокого разрешения молекул. В этой статье представлены также основные результаты по глобальному моделированию спектров высокого разрешения молекул CO_2 , N_2O , C_2H_2 , H_2O , O_3 и H_2S , полученные авторским коллективом в течение последних десяти лет. Одна из практических целей этих исследований – создание банков параметров спектральных линий с точностными ориентирами по интенсивностям спектральных линий порядка 1–10%, по центрам спектральных линий порядка $0,01 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ (при использовании эффективных моделей) и $0,1 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ (при использовании потенциальных функций). К настоящему времени на основе глобального моделирования уже созданы две версии банка параметров спектральных линий для молекулы углекислого газа: версия для атмосферных приложений CDSD-296 [23] и версия для высокотемпературных приложений CDSD-1000 [24]. Как следует из текста статьи, наши исследования близки к созданию банков параметров спектральных линий с вышезаданными точностными характеристиками для молекул закиси азота и ацетилена.

С точки зрения фундаментальных исследований глобальные расчеты способствуют пониманию структуры высоковозбужденных состояний, исследованию их качественных изменений и динамических процессов, связанных с внутримолекулярным переносом энергии и диссоциацией.

Авторы выражают благодарность Ж.-Л. Теффо за сотрудничество в области моделирования спектров высокого разрешения линейных молекул, а также Д. Швенке и М. Рэю за сотрудничество в области глобальных вариационных расчетов. Авторы признательны А. Барбу, А. Кампаргу, С. Михайленко, М.Р. Де Бакер-Барийи, Ж. Вандер Овере, Л. Регалия-Шарло, Л. Домону, Д. Бэйи, А. Женувриеру, Ж.-И. Мандэну, В. Дана, Д. Жакемару, К. Клаво, А. Валентэну, Ш. Ху, Ю. Дингу, Л. Вонгу, А. Лиу и Ю. Боркову, в соавторстве с которыми было получено большинство результатов, представленных в данной статье.

1. *Aliev M.R., Watson J.K.G.* Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules // *Mol. Spectrosc.: Modern Res.* Orlando: Academic Press, 1985. V. 3. P. 1–67.
2. *Tyuterev V.I., Perevalov V.I.* Generalized contact transformations for quasi-degenerate levels // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 74. N 3. P. 494–502.
3. *Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Seghir H.* High-order contact transformations: general algorithm, computer implementation and triatomic tests // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5311. P. 164–175.
4. *Стариков В.И., Тютерев В.Г.* Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 232 с.
5. *Teffo J.-L., Sulakhshina O.N., Perevalov V.I.* Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 156. N 1. P. 48–64.
6. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L.* Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171. N 2. P. 435–452.
7. *Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I.* Application of the effective operator approach to the calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187. N 1. P. 28–41.
8. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.I.* Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line positions using the effective operator approach // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60. N 5. P. 785–801.
9. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Tyuterev V.I.* Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1999. V. 62. N 5. P. 571–598.
10. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Lecoutre M., Huet T.R., Campargue A., Bailly D., Esplin M.P.* $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global treatment of vibration-rotation spectra and first observation of the $2\nu_1 + 5\nu_3$ and $\nu_1 + 2\nu_2 + 5\nu_3$ absorption bands // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 200. N 2. P. 162–176.
11. *Teffo J.-L., Claveau C., Kou Q., Guelachvili G., Ubelmann A., Perevalov V.I., Tashkun S.* Line intensities of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 1,2–1,4 μm spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201. N 2. P. 249–255.
12. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L.* Global fitting of the vibration-rotation line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. N 1. P. 137–145.
13. *Teffo J.-L., Daumont L., Claveau C., Valentin A., Tashkun S.A., Perevalov V.I.* Infrared spectra of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ species of carbon dioxide: The region 500–1500 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 213. N 1. P. 145–152.
14. *Teffo J.-L., Daumont L., Claveau C., Valentin A., Tashkun S.A., Perevalov V.I.* Infrared spectra of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ species of carbon dioxide: II. The 1500–3000 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 219. N 2. P. 271–281.
15. *Ding Y., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Liu A.-W., Hu S.-M.* $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: high-resolution absorption spectrum between 4000 and 9500 cm^{-1} and global fitting of vibration-rotational line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 222. N 2. P. 276–283.
16. *Ding Y., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Hu S.-M., Campargue A.* High sensitivity CW-cavity ring down and Fourier transform absorption spectroscopies of $^{13}\text{CO}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 226. N 2. P. 146–160.
17. *Majcherova Z., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Campargue A.* High-sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1,5 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 230. N 1. P. 1–21.
18. *Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Liu A.-W., Hu S.-M.* Absorption spectra of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ near 1,05 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 233. N 2. P. 297–300.
19. *Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Ding Y., Hu S.-M.* Absolute line intensities of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 4200–8500 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 234. N 1. P. 84–92.
20. *Vander Auwera J., Claveau C., Teffo J.-L., Tashkun S.A., Perevalov V.I.* Absolute line intensities of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 3090–3920 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 235. N 1. P. 77–83.
21. *Perevalov B.V., Kassi S., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A.* Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the 5900–7000 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 241. N 1. P. 90–100.
22. *Chedin A.* The carbon dioxide molecule. Potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 76. N 1–3. P. 430–491.
23. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L.* CDS-296, the high-precision carbon dioxide spectroscopic databank: version for atmospheric application: Proc. the NATO advanced research workshop on Remote sensing of the atmosphere for environmental security. Rabat, Morocco, November, 2005. Eds.: A. Perrin, N. Ben Sari-Zizi, J. Demaison. Springer-Verlag, 2006. P. 161–170.
24. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N.* CDS-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2003. V. 82. N 1–4. P. 165–196.
25. *Teffo J.-L., Perevalov V.I., Lyulin O.M.* Reduced effective Hamiltonian for a global treatment of rovibrational energy levels of nitrous oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 168. N 2. P. 390–403.
26. *Campargue A., Weirauch G., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L.* Overtone spectroscopy of N_2O between 10000 and 12500 cm^{-1} : a test of the polyad approach // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209. N 2. P. 198–206.
27. *Ding Y., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Hu S., Bertseva E., Campargue A.* Weak overtone transitions of N_2O around 1,05 μm by ICLAS-VECSEL // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 220. N 1. P. 80–86.

28. Bertseva E., Campargue A., Perevalov V.I., Tashkun S.A. New observations of weak overtone transitions of N₂O by ICLAS-VECSEL near 1,07 μm // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 226. N 2. P. 196–200.
29. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L. Global fitting of vibration-rotation line positions of N₂O using an interpolatory model of effective Hamiltonian: Abstracts // Int. workshop «Atmospheric Spectroscopy Application». Moscow, August, 2002. Tomsk: Institute of atmospheric optics, 2002. P. 41.
30. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Gao B., Hao L.-Y., Hu S.-M. Fourier transform spectroscopy of N₂O weak overtone transitions in the 1–2 μm region // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 237. N 2. P. 129–136.
31. Liu A.W., Kassi S., Malara P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Hu S.-M., Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of N₂O near 1,5 μm // J. Mol. Spectrosc. (в печати).
32. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Teffo J.-L. Fitting of line intensities using the effective operator approach: the 4 μm region of ¹⁴N₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180. N 1. P. 72–74.
33. Daumont L., Vander Auwera J., Teffo J.-L., Perevalov V.I., Tashkun S.A. Line intensity measurements in ¹⁴N₂¹⁶O and their treatment using the effective dipole moment approach // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 208. N 2. P. 281–291.
34. Daumont L., Claveau C., De Backer-Barilly M.-R., Hamdouni A., Regalia-Jarlot L., Teffo J.-L., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Line intensities of ¹⁴N₂¹⁶O: the 10 micrometers region revisited // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 72. N 1. P. 37–55.
35. Daumont L., Vander Auwera J., Teffo J.-L., Perevalov V.I., Tashkun S.A. Line intensity measurements in ¹⁴N₂¹⁶O and their treatment using the effective dipole moment approach. II. The 5400–11000 cm⁻¹ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 104. N 3. P. 342–356.
36. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Teffo J.-L. Effective dipole moment and band intensities of nitrous oxide // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 174. N 2. P. 566–580.
37. Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Teffo J.-L. Reduced effective Hamiltonian for global fitting of C₂H₂ rovibrational lines // Proc. SPIE. 1997. V. 3090. P. 143–149.
38. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Teffo J.-L. Global fitting of vibration-rotation line positions of acetylene molecule in the far and middle infrared regions // Proc. SPIE. 2004. V. 5311. P. 134–143.
39. Перевалов В.И., Люлин О.М., Теффо Ж.-Л. Глобальное описание интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена. Подход и расчетные формулы // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 800–808.
40. Perevalov V.I., Lyulin O.M., Jacquemart D., Claveau C., Teffo J.-L., Dana V., Mandin J.-Y., Valentin A. Global fitting of line intensities of acetylene molecule in the infrared using the effective operator approach // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 218. N 2. P. 180–189.
41. Люлин О.М., Перевалов В.И. Интенсивности линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена в районе 1,5 мкм // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 7. С. 543–546.
42. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Mandin J.-Y., Dana V., Jacquemart D., Regalia-Jarlot L., Barbe A. Line intensities of acetylene in the 3-μm region: New measurements of weak hot bands and global fitting // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2006. V. 97. N 1. P. 81–98.
43. Jacquemart D., Lacombe N., Mandin J.-Y., Dana V., Lyulin O.M., Perevalov V.I. Multispectrum fitting of line parameters for ¹²C₂H₂ in the 3,8-μm spectral region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 103. N 3. P. 478–495.
44. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Mandin J.-Y., Dana V., Gueye F., Thomas X., Von der Heyden P., Décautoire D., Regalia-Jarlot L., Jacquemart D., Lacombe N. Line intensities of acetylene: Measurements in the 2,5-μm spectral region and global modeling in the ΔP = 4 and 6 series // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 103. N 3. P. 496–523.
45. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Gueye F., Mandin J.-Y., Dana V., Thomas X., Von der Heyden P., Regalia-Jarlot L., Barbe A. Line positions and intensities of acetylene in the 2,2-μm region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 104. N 1. P. 133–154.
46. Carter S., Handy N.C. A theoretical determination of the rovibrational energy levels of the water molecule // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 7. P. 4294–4301.
47. Tennyson J., Miller S., Henderson J.R. Methods in Computational Chemistry. New York: Plenum, 1992. V. 4.
48. Jensen P. The potential energy surface for the electronic ground state of the water molecule determined from experimental data using a variational approach // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128. N 2. P. 478–501.
49. Schwenke D.W. Variational calculations of rovibrational energy levels and transition intensities for tetraatomic molecules. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 8. P. 2867–2884.
50. Computational Molecular Spectroscopy / Eds. P. Jensen, P.R. Bunker. Chichester: Wiley & Sons, 2000. 670 p.
51. Choi S.E., Light J.C. Highly excited vibrational eigenstates of nonlinear triatomic molecules. Application to H₂O // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. N 10. P. 7031–7054.
52. Mandelstam V.A., Taylor H.S. A low-storage filter diagonalization method for quantum eigenenergy calculation or for spectral analysis of time signals // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 12. P. 5085–5090.
53. Тютерев В.Г. Глобальные вариационные и эффективные методы расчетов положений и интенсивностей спектральных линий трехатомных молекул: некоторые тенденции и особенности нового поколения спектроскопических информационных систем // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 3. С. 245–255.
54. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 11. P. 4618–4639.
55. Polyansky O.L., Csaszar O.L., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D.W., Knowles P.J. High-Accuracy *ab initio* Rotation-Vibration Transitions for Water // Science. 2003. V. 299. P. 539–542.
56. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 16. P. 6592–6597.
57. Shirin S.V., Polyansky O.L., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J. Spectroscopically determined potential energy surface of H₂¹⁶O up to 25000 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. N 5. P. 2124–2129.
58. Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Jensen P., Barbe A., Cours T. Determination of the effective ground state potential energy function of ozone from high-resolution

- infrared spectra // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 198. N 1. P. 57–76.
59. *Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Schwenke D.W., Jensen P., Cours T., Barbe A., Jacou M.* Variational EKE-calculations of rovibrational energies of the ozone molecule from an empirical potential function // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 316. N 3–4. P. 271–279.
 60. *Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Schwenke D.W., Barbe A.* Variational calculations of high J rovibrational states of the ozone molecule from empirically determined isotopically invariant potential energy surface // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5311. P. 176–184.
 61. *Siebert R., Fleurat-Lessard P., Schinke R., Bittererova M., Farantos S.C.* The vibrational energies of ozone up to the dissociation threshold: Dynamics calculations on an accurate potential energy surface // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. N 22. P. 9749–9776.
 62. *Tarczay G., Csaszar A.G., Polyanskii O.L., Tennyson J.* *Ab initio* rovibrational spectroscopy of hydrogen sulfide // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. N 11. P. 1229–1242.
 63. *Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Schwenke D.W.* An accurate isotopically invariant potential function of the hydrogen sulphide molecule // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 348. N 3–4. P. 223–234.
 64. *Cours T., Rosmus P., Tyuterev V.I.G.* *Ab initio* dipole moment function of H₂S // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 331. N 2–4. P. 317–322.
 65. *Cours T., Rosmus P., Tyuterev V.I.G.* *Ab initio* dipole moment functions of H₂S and intensity anomalies in rovibrational spectra // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. N 11. P. 5192–5208.
 66. *Tyuterev V.I.G., Regalia-Jarlot L., Schwenke D.W., Tashkun S.A., Borkov Yu.G.* Global variational calculations of high-resolution rovibrational spectra: isotopic effects, intensity anomalies and experimental confirmations for H₂S, HDS, D₂S molecules // *Comptes Rendus. Phys.* 2004. V. 5. P. 189–199.
 67. *Bunker P.R., Moss R.E.* The effect of the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation on the rotation-vibration Hamiltonian of a triatomic molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. N 1. P. 217–228.
 68. *Schwenke D.W.* Beyond the potential energy surface: *Ab initio* corrections to the Born–Oppenheimer approximation for H₂O⁺ // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. N 11. P. 2352–2360.
 69. *Giver L.P., Chackerian C., Jr., Varanasi P.* Visible and near-infrared H₂¹⁶O line intensity corrections for HITRAN-96 // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2000. V. 66. N 1. P. 101–105.
 70. *Schwenke D.W.* New H₂O rovibrational line assignments // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. N 2. P. 397–402.
 71. *Carleer M., Jenouvrier M., Vandaele A.C., Bernath P., Mérienne M.-F., Colin R., Zobov N.F., Polyanskii O.L., Tennyson J., Savin V.A.* The near infrared, visible, and near ultraviolet overtone spectrum of water // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. N 6. P. 2444–2450.
 72. *Zobov N.F., Polyanskii O.L., Tennyson J., Shirin S.V., Nassar R., Hirao T., Bernath P.F., Wallace L.* Using laboratory spectroscopy to identify lines in the K- and L-band spectrum of water in a sunspot // *Astrophys. J.* 2000. V. 530. N 2. P. 994–998.
 73. *Naumenko O., Campargue A., Bertseva E., Schwenke D.* Experimental and *ab initio* studies of the HDO absorption spectrum in the 13165–13500 cm⁻¹ spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201. N 2. P. 297–309.
 74. *Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Mellau G.* (0 0 0) and (0 1 0) states of H₂¹⁸O: analysis of rotational transitions in hot emission spectrum in the 400–850 cm⁻¹ region // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 217. N 2. P. 195–211.
 75. *Mellau G., Mikhailenko S.N., Starikova E.N., Tashkun S.A., Over H., Tyuterev V.I.G.* Rotational levels of the (0 0 0) and (0 1 0) states of D₂¹⁶O from hot emission spectra in the 320–860 cm⁻¹ region // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 224. N 1. P. 32–60.
 76. *Tennyson J.* Calculating the vibration-rotation spectrum of water // *Phys. scr.* 2006. V. 73. N 1. P. C53–C56.
 77. *Tashkun S.A., Schwenke D.W., Tyuterev V.I.G.* Empirically optimized isotopically invariant dipole moment surface of the water molecule: Abstracts // The nineteenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Salamanca: Universidad de Salamanca, 2005. P. 412.
 78. *Jenouvrier A., Daumont L., Regalia-Jarlot L., Tyuterev V.G., Carleer M., Vandaele A.C., Mikhailenko S., Fally S.* Fourier transform measurements of water vapour line parameters in the 4200–6600 cm⁻¹ region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* (In press).
 79. *Barbe A., De Backer-Barilly M.R., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A.* New observations of infrared bands of asymmetrical ozone isotopomers ¹⁶O¹⁶O¹⁸O and ¹⁶O¹⁸O¹⁸O // *Appl. Opt.* 2003. V. 42. N 25. P. 5136–5139.
 80. *Campargue A., Kassi S., Romanini D., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G.* CW-cavity ring down spectroscopy of the ozone molecule in the 6625–6830 cm⁻¹ region // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 240. N 1. P. 1–13.
 81. *Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitsa L.N., Perrin A.* The absorption spectrum of H₂S between 2150 and 4260 cm⁻¹: Analysis of the positions and intensities in the first (2v₂, v₁, and v₃) and second (3v₂, v₁ + v₂, and v₂ + v₃) triad regions // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 188. N 2. P. 148–162.
 82. *Regalia-Jarlot L., Tyuterev V.I.G., Borkov Yu., Malicet J., Thomas X., Von der Heyden P.* FTS spectra of isotopomers of the hydrogen sulfide in the infrared region: Abstracts // The eighteenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Dijon: Université de Bourgogne, 2003. P. 133.

V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, V.I.G. Tyuterev, O.M. Lyulin. Global modeling of high-resolution spectra of the atmospheric molecules.

A comparison of global calculations of rovibrational molecular spectra using variational approach and effective operators method is performed. Some recent results on the global modeling of high-resolution spectra of CO₂, N₂O, C₂H₂, H₂O, O₃ and H₂S molecules, obtained at the Laboratory of Theoretical Spectroscopy IAO SB RAS in collaboration with colleagues from CNRS (France) and NASA (USA) are briefly presented.

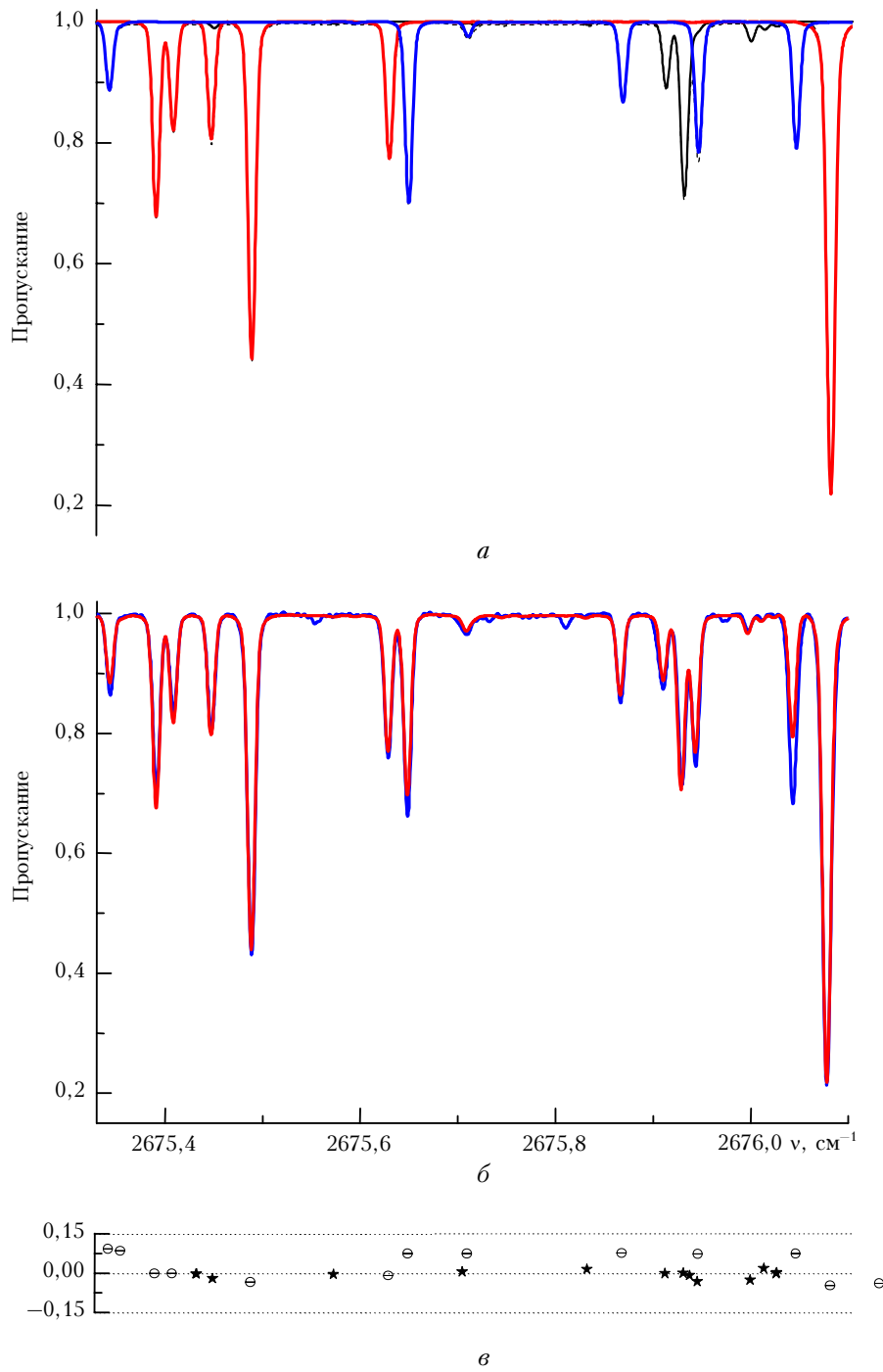


Рис. 4. Сравнение предсказанного спектра пропускания смеси H₂S, HDS и D₂S (*a*) с экспериментальным спектром [82] (*б*); *a*: черная линия – H₂S, красная линия – D₂S, синяя – HDS; *б*: красная линия – расчет, синяя – эксперимент; *в*: вертикальная шкала – поправки к центрам линий, см⁻¹