

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.33/.34; 539.193/196

**В.И. Перевалов, Ж.-Л. Теффо, О.М. Люлин, Е.И. Лободенко,
О.Н. Сулакшина, С.А. Ташкун, Вл.Г. Тютерев**

ГЛОБАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ МИКРОВОЛНОВЫХ, ИНФРАКРАСНЫХ И ВИДИМЫХ СПЕКТРОВ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ CO₂ И N₂O В РАМКАХ МЕТОДА ЭФФЕКТИВНЫХ ОПЕРАТОРОВ

Метод эффективных операторов применен для глобального описания колебательно-вращательных спектров линейных трехатомных молекул CO₂ и N₂O. Рассмотрены проблемы расчетов центров и интенсивностей линий. Для этих целей предложены модели редуцированных эффективных гамильтонианов и соответствующих им операторов эффективных дипольных моментов. Параметры этих моделей восстановлены подгонкой с помощью метода наименьших квадратов к экспериментальным значениям центров и интенсивностей линий соответственно. Продемонстрированы хорошие экстраполяционные свойства предложенных моделей.

I. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к проблеме глобального описания колебательно-вращательных спектров трехатомных молекул, обусловленных переходами внутри основного электронного состояния. В подтверждение этого тезиса приведем лишь ряд последних публикаций [1–20]. Все возрастающий интерес к этой проблеме обусловлен тем обстоятельством, что модели, глобально описывающие колебательно-вращательные спектры молекулы в основном электронном состоянии, могут быть использованы для получения новой спектроскопической информации о переходах между высоковозбужденными колебательно-вращательными состояниями на базе экспериментальной спектроскопической информации о переходах между низковозбужденными колебательно-вращательными состояниями. Такая возможность находит широкое применение в проблеме высокотемпературных спектров молекул.

В настоящее время в литературе существуют два подхода к проблеме глобального описания колебательно-вращательных спектров молекул. Первый подход основан на определении потенциального поля и функции дипольного момента молекулы из экспериментальных спектров. Второй подход базируется на методе эффективных операторов, суть которого заключается в построении эффективного гамильтониана и соответствующего ему оператора эффективного дипольного момента и в восстановлении параметров этих эффективных операторов из экспериментальных спектров.

В рамках первого подхода развито несколько методов. Прежде всего упомянем так называемые вариационные методы: DVR (метод точного представления оператора кинетической энергии) [1–4], MORBID (метод представления координат в виде функций Морзе) [5–7], DND (метод прямой численной диагонализации) [10, 21–23]. Среди перечисленных методов метод DVR является потенциально наиболее точным, поскольку не использует никаких приближений для оператора кинетической энергии. Однако в вычислительном плане он является самым громоздким. Метод MORBID, в рамках которого делается ряд приближений для оператора кинетической энергии, менее громоздок в вычислительном плане. Поэтому в работах [8, 9] для расчетов колебательно-вращательных уровней энергии молекул H₂O и H₂S использовалась комбинация этих двух методов. И наконец, метод DND заключается в прямой численной диагонализации матрицы колебательно-вращательного гамильтониана в базе собственных функций гармонического осциллятора и жесткого симметричного волчка. Этот метод использует разложения по нормальным координатам как потенциальной функции и функции дипольного момента, так и обратного тензора инерции, который входит в выражение для кинетической энергии. Этот метод был успешно использован Воттсоном и Ротманом [10] для глобального описания как центров, так и интенсивностей линий молекулы CO₂.

В методе, использованном Шеденом [11] и Шеденом–Тэффо [12] для глобального описания уровней энергии молекулы CO_2 и Тэффо–Шеденом [13] для глобального описания уровней энергии молекулы N_2O , колебательно-вращательный гамильтониан молекулы предварительно подвергается контактными преобразованиями. Преобразованный гамильтониан имеет блочно-диагональный вид, что позволяет легко найти собственные значения, диагонализуя его по блокам. С целью облегчения расчетов для построения промежуточного эффективного гамильтониана Шеденом [11] была специально разработана система аналитических вычислений на ЭВМ, которая позволяет устанавливать аналитические соотношения между параметрами эффективного гамильтониана и молекулярными постоянными, характеризующими геометрию и силовое поле молекулы.

Все вышеперечисленные методы требуют значительных компьютерных ресурсов как по оперативной памяти, так и по быстродействию. Рассматриваемый подход, основанный на восстановлении потенциальной функции молекулы, нацелен на одновременное описание всех изотопических модификаций молекулы. С одной стороны, это является преимуществом перед методом эффективных операторов, поскольку в этом случае предоставляется возможность расчета спектров одной изотопической модификации молекулы на основе экспериментальной информации, полученной по другим изотопическим модификациям. С другой стороны, такой подход ограничивает точность расчета центров линий величиной порядка $\lambda = \sqrt{2 \bar{B}/\bar{\omega}}$ вследствие неучета адиабатических поправок и эффекта неадиабатичности. Здесь \bar{B} и $\bar{\omega}$ – средние значения вращательных постоянных и гармонических частот молекулы.

Во втором подходе, который используется в настоящей работе, исходят сразу из эффективного гамильтониана, глобально описывающего все колебательно-вращательные уровни энергии в основном электронном состоянии и учитывающего все резонансные взаимодействия в явном виде. Такой эффективный гамильтониан в виде ряда по элементарным колебательным и вращательным операторам можно построить *a priori* с помощью методов теории групп без выполнения сложных аналитических расчетов в рамках какого-либо метода теории возмущений. Параметры эффективного гамильтониана и соответствующего ему оператора эффективного дипольного момента уже не являются коэффициентами разложения потенциальной функции и функции дипольного момента. Они непосредственно подгоняются к экспериментальным данным. Операторный вид рядов для эффективного гамильтониана и оператора эффективного дипольного момента зависит от используемого нулевого приближения. В настоящей работе в качестве нулевого приближения используется оператор энергии гармонических колебаний, что приводит к степенным рядам для эффективного гамильтониана и оператора эффективного дипольного момента. Требование блочной диагональности эффективного гамильтониана относительно полиад взаимодействующих колебательных состояний, как мы уже отмечали, значительно уменьшает громоздкость расчетов. Это обстоятельство позволило нам реализовать обсуждаемый подход для молекул CO_2 и N_2O на персональном компьютере с процессором Pentium. Хорошо известно, что адиабатические поправки и поправки на неадиабатичность имеют ту же самую функциональную зависимость от колебательных и вращательных операторов, что и основные вклады в колебательно-вращательный гамильтониан, следовательно, они могут быть учтены параметрами эффективного гамильтониана. Поэтому подгонка параметров эффективного гамильтониана дает лучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями, чем подгонка параметров силового поля молекулы под экспериментальные данные по различным изотопическим модификациям.

II. Центры линий

Молекула CO_2

Между частотами нормальных колебаний этой молекулы приближенно выполняются следующие соотношения:

$$\omega_1 \approx 2\omega_2, \quad \omega_3 \approx 3\omega_2. \quad (1)$$

Вследствие этих соотношений колебательные уровни энергии образуют полиады, которые можно нумеровать числом

$$P = 2v_1 + v_2 + 3v_3, \quad (2)$$

где v_1, v_2 и v_3 – колебательные квантовые числа.

Эффективный гамильтониан этой молекулы до членов четвертого порядка в рамках схемы упорядочивания Амата–Нильсена, глобально описывающий все колебательно-вращательные уровни энергии в основном электронном состоянии и учитывающий резонансные взаимодействия внутри полиад в явном виде, был предложен Шеденом [11] и использован Шеденом [11] и Шеденом и Теффо [12] в качестве промежуточного для подгонки ангармонического силового поля молекулы к экспериментальным значениям спектроскопических постоянных G_v, B_v и D_v . В нашей работе [14] к этому гамильтониану были добавлены все допускаемые симметрией члены до четвертого порядка и проведена редукция этого гамильтониана с помощью унитарных преобразований.

Эффективный гамильтониан может быть представлен его матричными элементами в базисе собственных функций гармонического осциллятора и жесткого симметричного волчка

$$|v_1 v_2 \ell_2 v_3 J\rangle = |v_1 v_2 \ell_2 v_3\rangle |JK = \ell_2\rangle. \quad (3)$$

В соотношении (3) использовано условие Хоугена [24] $K = \ell_2$.

Диагональные матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 v_2 \ell_2 v_3 J \rangle = & \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \sum_{ij} x_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + x_{\ell\ell} \ell_2^2 + \\ & + \sum_{ijk} y_{ijk} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_k + \frac{g_k}{2} \right) + \sum_i y_{i\ell\ell} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \ell_2^2 + \left\{ B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \right. \\ & + \sum_{ij} \gamma_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + \gamma_{\ell\ell} \ell_2^2 \left. \right\} [J(J+1) - \ell_2^2] - \left\{ D_e + \sum_i \beta_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \right\} [J(J+1) - \ell_2^2]^2 + \\ & + H_e [J(J+1) - \ell_2^2]^3. \end{aligned} \quad (4)$$

Матричный элемент ℓ -удвоения:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 v_2 \ell_2 \pm 2 v_3 J \rangle = & \sqrt{(v_2 \pm \ell_2 + 2)(v_2 \mp \ell_2)} \times \\ & \times \sqrt{[J(J+1) - \ell_2(\ell_2 \pm 1)][J(J+1) - (\ell_2 \pm 1)(\ell_2 \pm 2)]} \times \\ & \times \left\{ L_e + \sum_i L_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + L_J J(J+1) + L_K (\ell_2 \pm 1)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Матричные элементы Ферми-взаимодействия:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 - 1 v_2 + 2 \ell_2 v_3 J \rangle = & \sqrt{v_1(v_2 + \ell_2 + 2)(v_2 - \ell_2 + 2)} \times \\ & \times \left\{ F_e + \sum_i F_i \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + F_J [J(J+1) - \ell_2^2] \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 - 2 v_2 + 4 \ell_2 v_3 J \rangle = & \\ = F^{\text{IV}} \sqrt{v_1(v_1 - 1)(v_2 + \ell_2 + 2)(v_2 + \ell_2 + 4)(v_2 - \ell_2 + 2)(v_2 - \ell_2 + 4)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Матричный элемент Ферми + ℓ -типа взаимодействия:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 - 1 v_2 + 2 \ell_2 \pm 2 v_3 J \rangle = & \sqrt{v_1(v_2 \pm \ell_2 + 2)} \times \\ & \sqrt{(v_2 \pm \ell_2 + 4)[J(J+1) - \ell_2(\ell_2 \pm 1)][J(J+1) - (\ell_2 \pm 1)(\ell_2 \pm 2)]} \{ F^L \pm F_1^L(\ell_2 \pm 1) \}. \end{aligned} \quad (8)$$

Матричные элементы резонансного взаимодействия Кориолиса:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 - 1 v_2 - 1 \ell_2 \pm 1 v_3 + 1 J \rangle = & \sqrt{v_1 (v_2 \mp \ell_2) (v_3 + 1) [J(J+1) - \ell_2 (\ell_2 \pm 1)]} \times \\ & \times \left\{ C_e \pm C_\ell \left(\ell_2 \pm \frac{1}{2} \right) + \sum_i C_i \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + C_J J(J+1) + C_K \left[\ell_2 (\ell_2 \pm 1) + \frac{1}{2} \right] \right\}; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 v_2 - 3 \ell_2 \pm 1 v_3 + 1 J \rangle = & -\sqrt{(v_3 + 1) (v_2^2 - \ell_2^2)} \times \\ & \times \sqrt{(v_2 \mp \ell_2 - 2) [J(J+1) - \ell_2 (\ell_2 \pm 1)]} \left\{ C_{e1} \pm C_{l1} \left(\ell_2 \pm \frac{1}{2} \right) \right\}; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | \mathbf{H}^{\text{ef}} | v_1 + 2 v_2 - 1 \ell_2 \pm 1 v_3 - 1 J \rangle = & -\sqrt{v_3 (v_1 + 1)} \times \\ & \times \sqrt{(v_1 + 2)(v_2 \mp \ell_2) [J(J+1) - \ell_2 (\ell_2 \pm 1)]} \left\{ C_{e2} \pm C_{l2} \left(\ell_2 \pm \frac{1}{2} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Выбор фаз вращательных волновых функций произведен таким образом, что матричные элементы оператора J_x в молекулярно-фиксированной системе координат действительны и положительны, а выбор фаз колебательных волновых функций произведен так, что собственные функции дважды вырожденного гармонического осциллятора при отражении в плоскости yz молекулярно-фиксированной системы координат преобразуются следующим образом:

$$\sigma_{yz} |v_2 \ell_2 \rangle = |v_2 - \ell_2 \rangle. \quad (12)$$

Ось z является осью симметрии молекулы, а вырожденные нормальные координаты q_{2a} и q_{2b} направлены вдоль осей x и y соответственно. Более подробно выбор фаз волновых функций рассмотрен в нашей работе [25].

Нами показано [14], что эффективный гамильтониан, представленный матричными элементами (4)–(11), неоднозначен. Эта неоднозначность связана с существованием унитарных преобразований

$$\tilde{\mathbf{H}}^{\text{ef}} = e^{iS} \mathbf{H}^{\text{ef}} e^{-iS}, \quad (13)$$

которые не меняют операторного вида гамильтониана и его собственных значений, однако существенно изменяют его параметры. Выявленная неоднозначность ведет к корреляционным связям между параметрами эффективного гамильтониана, что затрудняет их подгонку к экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов. В этой же работе [14] проведена редукция эффективного гамильтониана с помощью унитарных преобразований (13). Редуцированный эффективный гамильтониан уже не обладает неоднозначностью. Одна из редуцированных форм эффективного гамильтониана может быть получена, если положить

$$x_{\ell\ell}, y_{1\ell\ell}, y_{2\ell\ell}, y_{3\ell\ell}, \gamma_{\ell\ell}, F_1^L, C_\ell, C_{\ell 1}, C_{\ell 2} = 0, \quad (14)$$

а на параметры L_K и C_K наложить следующие условия [14]:

$$L_K = -L_J, \quad C_K = -C_J. \quad (15)$$

Параметры вышепредставленного редуцированного эффективного гамильтониана были подогнаны нами [14] с помощью метода наименьших квадратов под экспериментальные значения спектроскопических постоянных молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, определяющих колебательно-вращательные уровни энергии согласно выражению

$$E_{vJ} = G_v + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2. \quad (16)$$

В подгонке участвовало 73 колебательных постоянных G_v , 119 вращательных постоянных B_v и 111 постоянных центробежного искажения D_v из работы [26]. Результаты подгонки представлены в табл. 1.

Взвешенные стандартные отклонения для спектроскопических параметров молекулы CO₂

Число параметров гамильтониана	Взвешенные стандартные отклонения		
	G_v	B_v	D_v
52	0,690	0,483	1,077

Наиболее впечатляющие результаты были достигнуты при подгонке параметров эффективного гамильтониана непосредственно под экспериментальные частоты колебательно-вращательных переходов [27]. Файл экспериментальных данных был любезно предоставлен нам Ротманом. Этот файл содержит более 15000 линий, взятых из [28–48]. Отметим, что использовалась экспериментальная информация о переходах между колебательно-вращательными уровнями энергии, лежащими вплоть до 24000 см⁻¹. Расчеты были проведены с помощью программы GIP [49], специально адаптированной на случай молекулы CO₂. Для улучшения качества подгонки эффективный гамильтониан был расширен на шестой порядок. Однако в процессе подгонки мы пренебрегли целым рядом параметров пятого и шестого порядков. В процессе подгонки было установлено также, что наибольшее улучшение вносят диагональные параметры шестого порядка z_{ijkl} , которые определяются выражением

$$\sum_{ijkl} z_{ijkl} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_l + \frac{g_l}{2} \right) \left(v_k + \frac{g_k}{2} \right), \quad (17)$$

и параметры пятого порядка, описывающие квадратичную зависимость константы Ферми-взаимодействия от колебательных квантовых чисел и кватичную зависимость этой константы от квантового числа углового момента J , т.е.

$$F_{11} v_1^2 + F_{12} v_1 (v_2 + 2) + F_{13} v_1 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + F_{22} (v_2 + 2)^2 + F_{23} (v_2 + 2) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + F_{33} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + F_{JJ} [J(J+1) - \ell_2^2]. \quad (18)$$

Результат подгонки представлен в табл. 2.

Таблица 2

Результат подгонки волновых чисел молекулы CO₂

Число параметров гамильтониана	Число линий	Число полос	RMS*, см ⁻¹
130	15038	166	0,00105

*RMS – среднеквадратичное отклонение.

С целью демонстрации экстраполяционных возможностей полученных параметров эффективного гамильтониана были произведены расчет и сравнение с экспериментом [50] центров линий полосы 20033 ← 00001, лежащей в районе 9400 см⁻¹, т.е. на границе видимого и инфракрасного диапазонов длин волн. Следует отметить, что использованные для восстановления параметров эффективного гамильтониана экспериментальные данные принадлежат микроволновому, дальнему и среднему инфракрасным диапазонам длин волн. Предсказанные и экспериментальные значения центров линий полосы 20033 ← 00001 представлены в табл. 3. Авторы работы [50] дают точность определения центров линий порядка 0,05 см⁻¹. Как следует из табл. 3, все предсказанные значения центров линий в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными значениями.

В табл. 4 дано сравнение предсказательных возможностей нашей модели эффективного гамильтониана и метода DND [10]. Сравнение проведено с экспериментальными значениями центров линий полосы 05511 ← 05501, зарегистрированной недавно Бэйи и др. [51]. Как следует из этой таблицы, точность наших предсказаний на порядок лучше точности предсказаний методом DND.

Таблица 3

Экспериментальные и предсказанные значения волновых чисел, см^{-1} , для полосы 20033 ← 00001 молекулы CO_2

Линия	Эксперимент*	Расчет	Эксперимент – расчет
P2	9387,39	9387,41	-0,02
R2	9391,18	9391,24	-0,06
P4	9385,76	9385,77	-0,01
R4	9392,68	9392,66	0,02
P6	9384,08	9384,07	0,01
R6	9393,99	9394,01	-0,02
P8	9382,29	9382,31	-0,02
R8	9395,28	9395,31	-0,03
P10	9380,47	9380,48	-0,01
R10	9396,49	9396,54	-0,05
P12	9378,60	9378,59	0,01
R12	9397,67	9397,71	-0,04
P14	9376,61	9376,64	-0,03
R14	9398,79	9398,81	-0,02
P16	9374,62	9374,62	0,00
R16	9399,80	9399,85	-0,05
P18	9372,52	9372,54	-0,02
R18	9400,83	9400,83	0,00
P20	9370,40	9370,40	0,00
R20	9401,69	9401,74	-0,05
P22	9368,18	9368,19	-0,01
R22	9402,56	9402,59	-0,03
P24	9365,93	9365,92	0,01
R24	9403,36	9403,37	-0,01
P26	9363,61	9363,59	0,02
R26	9404,07	9404,09	-0,02
P28	9361,14	9361,19	-0,05
R28	9404,75	9404,75	0,00
P30	9358,73	9358,73	0,00
R30	9405,31	9405,34	-0,03
P32	9356,22	9356,21	0,01
R32	9405,85	9405,87	-0,02
P34	9353,65	9353,62	0,03
R34	9406,29	9406,33	-0,04
P36	9351,04	9350,96	0,08
R36	9406,69	9406,72	-0,03
P38	9348,31	9348,24	0,07
R38	9407,04	9407,05	-0,01
P40	9345,51	9345,46	0,05
R40	9407,33	9407,31	0,02
P42	9342,61	9342,61	0,00
P44	9339,74	9339,69	0,05
P46	9336,68	9336,71	-0,03

*[50].

Таблица 4

Сравнение предсказательных возможностей нашего подхода и метода DND (NITRAN 92).
Центры линий, см^{-1} , полосы 05511 ← 05501 молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Линия	Наш расчет	Расч.–эсп.	DND	DND-эсп.
P10	2278,6423	0,001	2278,66505	0,024
P20	2269,9238	0,002	2269,94472	0,023
P30	2260,6293	0,002	2260,64744	0,020
P40	2250,7640	0,003	2250,77907	0,018
P50	2240,3341	0,003	2240,34650	0,016
P59	2230,4704	0,004		
R10	2295,0569	0,001	2295,07937	0,023
R20	2301,9642	0,001	2301,98457	0,022
R30	2308,2814	0,001	2308,29894	0,019
R40	2314,0071	0,002	2314,02156	0,017
R50	2319,1404	0,002	2319,15247	0,014
R60	2323,6820	0,004		
R69	2327,2650	0,006		

В табл. 5 дано сравнение предсказанных нами значений центров линий для горячих полос $000(10)1 \leftarrow 00091$, $000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ и $000(12)1 \leftarrow 000(11)1$ молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ с экспериментальными значениями Бэйи и соавторов [35]. Как следует из этой таблицы, предсказания вполне удовлетворительны, если учесть, что речь идет о переходах между колебательно-вращательными состояниями, лежащими выше 20000 см^{-1} . Отметим, что наиболее высоковозбужденными колебательными состояниями, частоты переходов между которыми использовались для восстановления параметров эффективного гамильтониана, были колебательные состояния 00081 и 00091 . В последнем столбце табл. 5 представлены также значения энергий нижних состояний.

Таблица 5

Сравнение предсказанных и экспериментальных значений центров линий горячих полос $000(10)1 \leftarrow 00091$, $000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ и $000(12)1 \leftarrow 000(11)1$ молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Переход	Расчет, см^{-1}	Расчет-эксперимент, см^{-1} *	$E_{\text{нижн.}}, \text{см}^{-1}$
1	2	3	4
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P7	2120,9279	0,0026	22798,9541
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P9	2119,3862	0,0026	22811,2826
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P11	2117,8201	0,0025	22826,5116
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P13	2116,2302	0,0029	22844,6407
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P15	2114,6159	0,0030	22865,6697
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P19	2111,3147	0,0032	22916,4256
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P21	2109,6271	0,0026	22946,1517
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P23	2107,9161	0,0027	22978,7758
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P27	2104,4220	0,0029	23052,7160
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P31	2100,8313	0,0027	23138,2410
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P33	2098,9999	0,0025	23185,3460
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P35	2097,1444	0,0022	23235,3450
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P39	2093,3618	0,0018	23344,0210
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P41	2091,4351	0,0020	23402,6963
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P45	2087,5101	0,0024	23528,7162
$000(10)1 \leftarrow 00091$ P55	2077,2801	0,0019	23894,2840
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R 3	2128,9727	0,0028	22782,9990
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R 5	2130,3560	0,0028	22789,5261
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R 9	2133,0488	0,0023	22811,2826
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R11	2134,3592	0,0028	22826,5116
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R13	2135,6444	0,0025	22844,6407
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R17	2138,1415	0,0026	22889,5981
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R19	2139,3529	0,0024	22916,4256
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R21	2140,5399	0,0023	22946,1517
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R23	2141,7025	0,0026	22978,7758
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R25	2142,8400	0,0024	23014,2975
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R33	2147,1437	0,0027	23185,3460
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R37	2149,1462	0,0021	23288,2369
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R39	2150,1105	0,0022	23344,0210
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R41	2151,0496	0,0019	23402,6963
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R53	2156,1628	0,0025	23815,4019
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R55	2156,9267	0,0018	23894,2840
$000(10)1 \leftarrow 00091$ R59	2158,3803	0,0014	24060,6917
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P6	2097,2923	0,0112	24919,8794
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P8	2095,7743	0,0105	24930,6662
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P10	2094,2333	0,0110	24944,3292
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P14	2091,0770	0,0104	24980,2826
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P18	2087,8252	0,0108	25027,7370
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P20	2086,1629	0,0109	25055,7762
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P22	2084,4759	0,0103	25086,6893
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P30	2077,4901	0,0106	25239,0696
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P32	2075,6831	0,0100	25284,3434
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P34	2073,8529	0,0102	25332,4871
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P36	2071,9983	0,0099	25383,4999
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P44	2064,3429	0,0104	25616,2239
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P46	2062,3693	0,0104	25681,5679
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P50	2058,3517	0,0109	25820,8439
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ P56	2052,1471	0,0113	26051,2089
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ R 2	2103,8188	0,0107	24906,9348
$000(11)1 \leftarrow 000(10)1$ R 4	2105,2020	0,0105	24911,9689

1	2	3	4	
000(11)1 ← 000(10)1	R 8	2107,8960	0,0107	24930,6662
000(11)1 ← 000(10)1	R10	2109,2061	0,0106	24944,3292
000(11)1 ← 000(10)1	R12	2110,4919	0,0107	24960,8681
000(11)1 ← 000(10)1	R14	2111,7532	0,0108	24980,2826
000(11)1 ← 000(10)1	R18	2114,2015	0,0103	25027,7370
000(11)1 ← 000(10)1	R20	2115,3893	0,0106	25055,7762
000(11)1 ← 000(10)1	R24	2117,6902	0,0102	25120,4758
000(11)1 ← 000(10)1	R26	2118,8036	0,0100	25157,1351
000(11)1 ← 000(10)1	R30	2120,9570	0,0102	25239,0696
000(11)1 ← 000(10)1	R32	2121,9967	0,0103	25284,3434
000(11)1 ← 000(10)1	R36	2124,0017	0,0105	25383,4999
000(11)1 ← 000(10)1	R40	2125,9076	0,0108	25494,1294
000(12)1 ← 000(11)1	P3	2075,2073	0,0255	27010,7429
000(12)1 ← 000(11)1	P7	2072,2467	0,0264	27026,4300
000(12)1 ← 000(11)1	P9	2070,7291	0,0259	27038,5515
000(12)1 ← 000(11)1	P11	2069,1868	0,0249	27053,5247
000(12)1 ← 000(11)1	P15	2066,0328	0,0258	27092,0250
000(12)1 ← 000(11)1	P19	2062,7811	0,0255	27141,9282
000(12)1 ← 000(11)1	P25	2057,7235	0,0254	27238,1557
000(12)1 ← 000(11)1	P31	2052,4507	0,0260	27360,0165
000(12)1 ← 000(11)1	R9	2084,1606	0,0254	27038,5515
000(12)1 ← 000(11)1	R11	2085,4462	0,0251	27053,5247
000(12)1 ← 000(11)1	R13	2086,7079	0,0252	27071,3493
000(12)1 ← 000(11)1	R19	2090,3470	0,0266	27141,9282
000(12)1 ← 000(11)1	R25	2093,7631	0,0259	27238,1557
000(12)1 ← 000(11)1	R29	2095,9179	0,0259	27316,5492
000(12)1 ← 000(11)1	R31	2096,9583	0,0259	27360,0165
000(12)1 ← 000(11)1	R33	2097,9742	0,0262	27406,3298

* Эксперимент [35].

Молекула N₂O

Эффективный гамильтониан для глобального описания колебательно-вращательных состояний, принадлежащих основному электронному состоянию этой молекулы, был предложен Пливой [52], который обнаружил его неоднозначность. Он устранил эту неоднозначность в первых порядках наложением условий на параметры эффективного гамильтониана, следующих из явных выражений для этих параметров через молекулярные постоянные. Позднее этот гамильтониан в качестве промежуточного оператора использовался Теффо и Шеденом [13] для восстановления силового поля молекулы N₂O на основе экспериментальных значений спектроскопических постоянных G_v , B_v и D_v . В нашей работе [15] были представлены все разрешенные симметрией члены этого эффективного гамильтониана до четвертого порядка включительно, которые возникают вследствие приближенного соотношения между гармоническими частотами:

$$\omega_3 \approx 2\omega_1 \approx 4\omega_2, \quad (19)$$

и проведена редукция полученного эффективного гамильтониана с помощью унитарных преобразований.

Обсуждаемый эффективный гамильтониан может быть представлен своими матричными элементами в базисе, составленном из произведений собственных функций оператора энергии гармонических колебаний и оператора энергии жесткого симметричного волчка. Диагональный матричный элемент имеет тот же самый вид (4), что и в случае эффективного гамильтониана для молекулы CO₂. Матричные элементы операторов взаимодействия представлены ниже.

Матричные элементы операторов Ферми-взаимодействий:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{ef} | v_1 - 1 v_2 + 2 \ell_2 v_3 J \rangle = & \sqrt{v_1 (v_2 + \ell_2 + 2) (v_2 - \ell_2 + 2)} \times \\ & \times \left\{ F_e^{(2)} + F_1^{(2)} v_1 + F_2^{(2)} (v_2 + 2) + F_3^{(2)} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + F_J^{(2)} [J(J+1) - \ell_2^2] \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 2 v_2 \ell_2 v_3 + 1 J \rangle &= \sqrt{(v_1 - 1) v_1 (v_3 + 1)} \times \\ &\times \left\{ F_e^{(3)} + F_1^{(3)} \left(v_1 - \frac{1}{2} \right) + F_2^{(3)} (v_2 + 1) + F_3^{(3)} (v_3 + 1) + F_J^{(3)} [J(J+1) - \ell_2^2] \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Матричный элемент Ферми + ℓ -взаимодействия:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 1 v_2 + 2 \ell_2 \pm 2 v_3 J \rangle &= \sqrt{v_1 (v_2 \pm \ell_2 + 2)} \times \\ &\times \sqrt{(v_2 \pm \ell_2 + 4) [J(J+1) - \ell_2(\ell_2 \pm 1)] [J(J+1) - (\ell_2 \pm 1)(\ell_2 \pm 2)]} \{F_L^{(8)} \pm F_{L1}^{(8)} (\ell_2 \pm 1)\}. \end{aligned} \quad (22)$$

Матричный элемент ангармонического взаимодействия второго порядка:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 1 v_2 - 2 \ell_2 v_3 + 1 J \rangle &= \sqrt{v_1 (v_2 - \ell_2) (v_2 + \ell_2)} \sqrt{(v_3 + 1)} \times \\ &\times \{F_e^{(4)} + F_1^{(4)} v_1 + F_2^{(4)} v_2 + F_3^{(4)} (v_3 + 1) + F_J^{(4)} [J(J+1) - \ell_2^2]\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Матричный элемент оператора ангармонического + ℓ -взаимодействия:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 1 v_2 - 2 \ell_2 \pm 2 v_3 + 1 J \rangle &= F_L^{(14)} \sqrt{v_1 (v_2 \mp \ell_2)} \times \\ &\times \sqrt{(v_2 \mp \ell_2 - 2) (v_3 + 1) [J(J+1) - \ell_2 (\ell_2 \pm 1)]} \sqrt{[J(J+1) - (\ell_2 \pm 1)(\ell_2 \pm 2)]}. \end{aligned} \quad (24)$$

Матричный элемент оператора ангармонического взаимодействия третьего порядка:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 v_2 - 4 \ell_2 v_3 + 1 J \rangle &= \\ &= F_e^{(10)} \sqrt{(v_2 - \ell_2) (v_2 + \ell_2) (v_2 - \ell_2 - 2) (v_2 + \ell_2 - 2) (v_3 + 1)}. \end{aligned} \quad (25)$$

Матричные элементы операторов ангармонического взаимодействия четвертого порядка:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 2 v_2 + 4 \ell_2 v_3 J \rangle &= F_e^{(11)} \sqrt{(v_1 - 1) v_1 (v_2 - \ell_2 + 2)} \times \\ &\times \sqrt{(v_2 + \ell_2 + 2) (v_2 - \ell_2 + 4) (v_2 + \ell_2 + 4)}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 4 v_2 \ell_2 v_3 + 2 J \rangle = F_e^{(12)} \sqrt{(v_1 - 3) (v_1 - 2) (v_1 - 1) v_1 (v_3 + 1) (v_3 + 2)}, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 \ell_2 v_3 J | H^{\text{ef}} | v_1 - 3 v_2 + 2 \ell_2 v_3 + 1 J \rangle &= \\ &= F_e^{(13)} \sqrt{(v_1 - 2) (v_1 - 1) v_1 (v_2 - \ell_2 + 2) (v_2 + \ell_2 + 2) (v_3 + 1)}. \end{aligned} \quad (28)$$

Выбор молекулярно-фиксированной системы координат, фазы двумерного гармонического колебания и фаз волновых функций произведен таким же образом, как и в предыдущем случае молекулы CO₂.

Вид матрицы эффективного гамильтониана представлен на рис. 1. Эта матрица имеет блочно-диагональный вид. Блоки соответствуют вполне определенным полиадам, которые можно нумеровать числом

$$P = 2v_1 + v_2 + 4v_3. \quad (29)$$

В нашей работе [15] было предложено несколько вариантов редуцированного эффективного гамильтониана. Там же было показано, что наилучший результат дает частично редуцированный эффективный гамильтониан с 53 параметрами. Этот оператор получается из эффективного гамильтониана, представленного соотношениями (4) и (20)–(28), устранением с помощью унитарных преобразований следующих параметров: $x_{\ell\ell}, y_{3\ell\ell}, \gamma_{\ell\ell}, F_e^{(3)}, F_e^{(10)}, F_e^{(11)}, F_e^{(12)}, F_1^{(4)}, F_2^{(4)}, F_J^{(4)}, F_{L1}^{(8)}$. Кроме того, на параметры L_K и L_J наложено условие $L_K = -L_J$. Последующие обработки экспериментальных данных показали, что в рассматриваемом приближении можно пренебречь параметрами H_e и $F_L^{(14)}$.

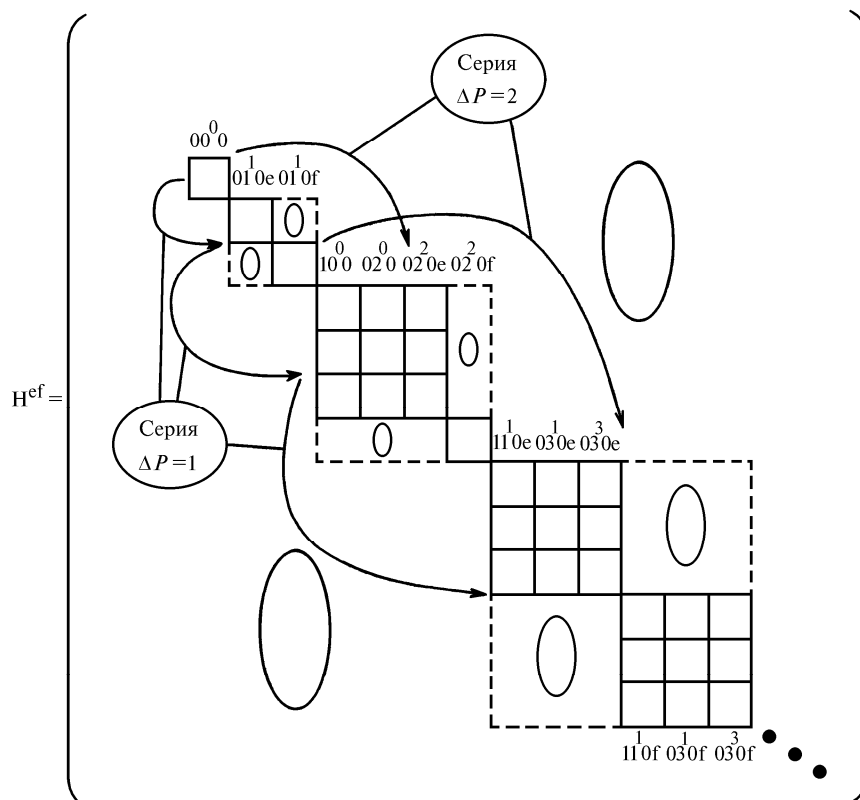


Рис. 1. Вид матрицы эффективного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы N_2O и серии полос

Подгонка параметров эффективного гамильтониана была осуществлена [15] под экспериментальные данные, полученные Тосом [53], с добавлением спектроскопических постоянных для высоковозбужденных колебательных состояний, опубликованных Амиотом и Гелашвили [54]. Этот набор экспериментальных данных содержит 114 колебательных постоянных G_v , 112 вращательных постоянных B_v и 100 постоянных центробежного искажения D_v . Взвешенные стандартные отклонения и среднеквадратичные отклонения подгонки для спектроскопических параметров представлены в табл. 6.

Таблица 6

Взвешенные стандартные и среднеквадратичные отклонения для спектроскопических постоянных молекулы $^{14}N_2^{16}O^*$

Число подгоночных параметров	Взвешенные стандартные отклонения (и среднеквадратичные отклонения)		
	G_v	B_v	D_v
53	5,10 (0,012)	6,64 (1,21)	14,00 (3,71)

*Среднеквадратичные отклонения (в скобках), cm^{-1} , для параметров G_v , $10^{-5} cm^{-1}$ для параметров B_v и $10^{-9} cm^{-1}$ для параметров D_v .

Хорошие экстраполяционные свойства предложенного нами редуцированного эффективного гамильтониана позднее были подтверждены экспериментальной работой [55], в которой методами Фурье-спектроскопии и внутрирезонаторной лазерной спектроскопии был исследован спектр поглощения молекулы N_2O в диапазоне $8700-15000 cm^{-1}$. Сравнение предсказанных значений спектроскопических постоянных G_v и B_v с экспериментальными значениями дано в табл. 7. Следует отметить, что в подгонке параметров эффективного гамильтониана участвовали колебательные состояния, лежащие ниже $8000 cm^{-1}$.

Предсказанные и экспериментальные [55] значения спектроскопических параметров G_v и B_v молекулы $^{12}\text{N}_2^{16}\text{O}$

Состояние*	$G_v^{(3)}$	$G_v^{(3)} - G_v^{(p)}$	$B_v^{(3)}$	$B_v^{(3)} - B_v^{(p)}$
00 ⁰ 4	8714,117	-0,061	0,40518	0,00000
12 ⁰ 3	8877,028	0,337	0,40800	-0,00001
20 ⁰ 3	8976,497	-0,008	0,40512	-0,00023
40 ⁰ 2 ^a	9219,035	0,323	0,40747	-0,00042
40 ⁰ 2 ^b	9294,966	-0,206	0,40618	-0,00066
60 ⁰ 1	9606,305	-0,632	0,40724	-0,00081
10 ⁰ 4	9888,579	0,210	0,40333	-0,00008
30 ⁰ 3 ^a	10079,560	0,624	0,40616	-0,00013
30 ⁰ 3 ^b	10163,614	-0,016	0,40369	-0,00004
50 ⁰ 2	10429,117	0,366	0,40545	-0,00056
00 ⁰ 5	10815,274	0,769	0,40424	-0,00052
04 ⁰ 4	10820,143	-0,282	0,40473	0,00061
02 ⁰ 5	11844,970	1,130	0,40378	-0,00004
10 ⁰ 5	11964,252	0,573	0,40009	0,00018
00 ⁰ 6	12891,153	0,038	0,39838	-0,00044
10 ⁰ 6	14009,686	1,709	0,39657	0,00005
00 ⁰ 7	14934,267	0,116	0,39478	0,00013

*В случаях, когда обозначение (v_1, v_2, ℓ_2, v_3) не позволило идентифицировать уровень, использованы обозначения «а» и «б» для этих уровней.

III. Интенсивности линий

Интенсивность поглощения падающего излучения частоты ν , индуцирующего переход молекул из состояния a в состояние b , дается известной формулой

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} n \frac{273,15}{T} C \nu_{b \leftarrow a} \frac{\exp(-hc E_a/kT)}{Q(T)} [1 - \exp(-hc \nu_{b \leftarrow a}/kT)] W_{b \leftarrow a}, \quad (30)$$

где $S_{b \leftarrow a}(T)$ – интенсивность линии поглощения, $\text{см}^{-2}/\text{атм}$, при температуре T , К; n – число Лошмидта; C – доленое содержание данного изотопа; $\nu_{b \leftarrow a}$ – частота перехода $b \leftarrow a$; E_a – энергия нижнего состояния; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; c – скорость света; $Q(T)$ – статсумма и вероятность перехода молекулы из состояния a в состояние b $W_{b \leftarrow a}$ дается выражением

$$W_{b \leftarrow a} = \sum_{a=X,Y,Z} \sum_{MM'} |\langle b M' | M_a | a M \rangle|^2, \quad (31)$$

где суммирование проводится по магнитным квантовым числам M и M' нижнего и верхнего состояний и по компонентам дипольного момента в пространственно фиксированной системе координат.

Вероятность перехода может быть рассчитана с использованием собственных функций эффективного гамильтониана

$$\Psi_{NM\epsilon}^{\text{ef}} = \sum_{v_1 v_2 v_3} {}^J C_{Ne}^{v_1 v_2 v_3} |v_1 v_2 \ell_2 v_3 JM\epsilon\rangle, \quad (32)$$

где ${}^J C_{Ne}^{v_1 v_2 v_3}$ – коэффициенты смешивания. Однако при этом в выражении (31) вместо оператора дипольного момента необходимо использовать оператор эффективного дипольного момента, который получается из первого теми же самыми контактными преобразованиями

$$M_a^{\text{ef}} = e^{iS_{\text{кп}}} M_a e^{-iS_{\text{кп}}}, \quad (33)$$

что и эффективный гамильтониан из колебательно-вращательного гамильтониана

$$H^{ef} = e^{iS_{\text{кп}}} H_{VR} e^{-iS_{\text{кп}}}. \quad (34)$$

Таким образом,

$$W_{N'J'\epsilon' \leftarrow NJ\epsilon} = \sum_{a=X,Y,Z} \sum_{MM'} |\langle \Psi_{N'J'M'\epsilon'}^{ef} | M_a^{ef} | \Psi_{NJMe}^{ef} \rangle|^2. \quad (35)$$

После проведения ряда алгебраических преобразований, вычисления матричных элементов и выполнения суммирований в (35) вероятность «разрешенного» перехода между стационарными состояниями линейных трехатомных молекул в общем виде может быть представлена как [16,18]

$$W_{N'J'\epsilon' \leftarrow NJ\epsilon} = (2J+1) \sum_{v_1 v_2 v_3} \sum_{\substack{\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_3 = \Delta P \\ \Delta \ell_2}} C_{N\epsilon}^{v_1 v_2 v_3} C_{N'\epsilon'}^{v_1 + \Delta v_1 v_2 + \Delta v_2 v_2 + \Delta v_2 v_3 + \Delta v_3} M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|} \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(\mathbf{V}, \ell_2) (1 + \delta_{\ell_2,0} + \delta_{\ell_2,0} - 2\delta_{\ell_2,0} \delta_{\ell_2,0})} \\ \times \\ \times (1 \Delta \ell_2 J \ell_2 | (J + \Delta J) (\ell_2 + \Delta \ell_2)) (1 + \sum_i \kappa_i^{\Delta V} v_i + F_{\Delta \ell_2}^{\Delta V}(\ell_2, J))|^2. \quad (36)$$

Здесь $f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(\mathbf{V}, \ell_2)$ – известные функции от колебательных квантовых чисел, явный вид которых для малых значений ΔV дан в [16, табл. 1]. Мы используем векторное обозначение \mathbf{V} для набора колебательных квантовых чисел (v_1, v_2, v_3) . Аналогично $\Delta \mathbf{V}$ обозначает набор $(\Delta v_1, \Delta v_2, \Delta v_3)$. Коэффициент Клебша–Гордана, фигурирующий в выражении (36), связан с фактором Хенля–Лондона $L_{\Delta J}^{\Delta \ell_2}$ следующим соотношением:

$$|(1 \Delta \ell_2 J \ell_2 | (J + \Delta J) (\ell_2 + \Delta \ell_2))|^2 = L_{\Delta J}^{\Delta \ell_2} / (2J + 1). \quad (37)$$

Функция $F_{\Delta \ell_2}^{\Delta V}(\ell_2, J)$ для параллельных полос имеет вид

$$F_0^{\Delta V}(\ell_2, J) = b_J^{\Delta V} m + d_J^{\Delta V} [J(J+1) + m - \ell_2^2], \quad (38)$$

где $m = -J, 0, J+1$ для P -, Q - и R -ветвей соответственно. Для перпендикулярных полос в случае Q -ветви эта функция может быть представлена в виде

$$F_{\Delta \ell_2}^{\Delta V}(\ell_2, J) = -\frac{1}{2} b_J^{\Delta V} (2 \ell_2 \Delta \ell_2 + 1) + d_{JQ}^{\Delta V} \left[J(J+1) - \ell_2^2 - \Delta \ell_2 \left(\ell_2 + \frac{\Delta \ell_2}{2} \right) \right], \quad (39)$$

а в случае P - и R -ветвей – в виде

$$F_{\Delta \ell_2}^{\Delta V}(\ell_2, J) = -\frac{1}{4} (d_{JQ}^{\Delta V} - d_J^{\Delta V}) - \frac{1}{2} (b_J^{\Delta V} + d_{JQ}^{\Delta V}) (2 \ell_2 \Delta \ell_2 + 1) - d_{JQ}^{\Delta V} \ell_2^2 + b_J^{\Delta V} m + d_J^{\Delta V} m^2 + \\ + (d_{JQ}^{\Delta V} - d_J^{\Delta V}) m \left(\ell_2 \Delta \ell_2 + \frac{1}{2} \right). \quad (40)$$

Комбинация из символов Кронекера под знаком корня в соотношении (36) появляется как следствие перехода к базису Ванга для волновых функций. Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента $M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|}$, $\kappa_i^{\Delta V}$ ($i = 1, 2, 3$), $b_J^{\Delta V}$, $d_J^{\Delta V}$ и $d_{JQ}^{\Delta V}$ описывают одновременно интенсивности линий холодных и горячих полос, принадлежащих серии переходов с определенным значением ΔP (см. рис. 1). В нашем подходе эти параметры находятся непосредственно подгонкой с помощью метода наименьших квадратов под экспериментальные значения интенсивностей линий. Они также могут быть рассчитаны с помощью метода контактных преобразований, исходя из известных силового поля и функции дипольного момента молекулы.

Молекула CO_2

Равновесная конфигурация этой молекулы в основном электронном состоянии имеет симметрию $D_{\infty h}$, что приводит к следующим правилам отбора в спектрах поглощения и излучения:

$$\Delta v_3 + \Delta \ell_2 - \text{нечетное}, \quad (41)$$

$$\begin{aligned} e \rightarrow f, & \quad f \rightarrow e \quad \text{для} \quad \Delta J = 0, \\ e \rightarrow e, & \quad f \rightarrow f \quad \text{для} \quad \Delta J = \pm 1. \end{aligned} \quad (42)$$

Переходы с $\Delta \ell_2 = 0, \pm 1$ называются «разрешенными» переходами, а с $\Delta \ell_2 = \pm 2, \dots$ – «запрещенными» переходами. Последние активируются колебательно-вращательными взаимодействиями, а соответствующие линии имеют очень малые интенсивности. Кроме того, вследствие равенства нулю спина атома кислорода часть колебательно-вращательных уровней энергии молекулы CO_2 запрещена ядерной статистикой. Квантовые числа разрешенных уровней энергии удовлетворяют следующему соотношению:

$$\varepsilon(-1)^{J+\ell_2+v_3} = 1. \quad (43)$$

Для демонстрации возможностей нашего подхода ниже мы приводим результаты одно-временной обработки горячих и холодных полос, принадлежащих двум сериям переходов $\Delta P = 1$ и $\Delta P = 3$ [56]. Полосы серии $\Delta P = 1$ лежат в двух диапазонах длин волн: в районе фундаментальной полосы v_2 около 15 мкм и в районе лазерного перехода $v_3 - v_1$ около 10 мкм. Полосы серии $\Delta P = 3$ лежат в районе фундаментальной v_3 и комбинационной $v_1 + v_2$ полос около 4 мкм. В обработке интенсивностей линий с помощью метода наименьших квадратов использовались собственные функции эффективного гамильтониана, параметры которого были подогнаны к экспериментальным значениям спектроскопических постоянных G_v, B_v и D_v (см. разд. II).

В случае серии переходов $\Delta P = 1$ в обработке участвовали интенсивности 743 линий следующих 13 полос основного изотопа CO_2 , лежащих в районе фундаментальной полосы v_2 : 01101 \leftarrow 00001, 10001 \leftarrow 01101, 02201 \leftarrow 01101, 10002 \leftarrow 01101, 11101 \leftarrow 10002, 11101 \leftarrow 02201, 11101 \leftarrow 10001, 03301 \leftarrow 02201, 11102 \leftarrow 10002, 11102 \leftarrow 02201, 11102 \leftarrow 10001, 20002 \leftarrow 11102, 12201 \leftarrow 03301, измеренные Джонсом и Вандер Ауверой [57], а также интенсивности 161 линии 4 полос, лежащих в районе полосы $v_3 - v_1$: 00011 \leftarrow 10001, 00011 \leftarrow 10002, 01111 \leftarrow 11102, 01111 \leftarrow 11101, измеренные Даной и др. [58]. Точность своих измерений первые авторы оценивают 4%, а вторые авторы – 6%.

Таблица 8

Статистический анализ обработки интенсивностей линий полос, принадлежащих к серии $\Delta P = 1$ молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

$d = \frac{\varepsilon_i - p_i}{\varepsilon_i} \times 100\%$	Число линий	% линий
$0 \leq d < 3$	686	75,9
$3 \leq d < 6$	187	20,7
$6 \leq d$	31	3,4

Нам удалось достичь для безразмерного взвешенного стандартного отклонения обработки

$$\chi = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\varepsilon_i - p_i}{d_i} \right)^2 / (m - n)}, \quad (44)$$

где ε_i и p_i – экспериментальные и рассчитанные значения интенсивностей; δ_i – экспериментальная ошибка; m – число обрабатываемых интенсивностей и n – число подгоняемых параметров, величины, которая равна 0,965. Это означает, что обработка была произведена с экспериментальной точностью. Статистический анализ обработки представлен в табл. 8, а набор восстановленных параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента дан в табл. 9.

В табл. 9 для сравнения представлены значения для некоторых параметров, рассчитанные на основе силового поля и функции дипольного момента Воттсона и Ротмана [10] по формулам, полученным методом контактных преобразований [16, 56].

Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента (серия $\Delta P = 1$)

Параметр*	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	КП	Совместная обработка	
M	0	1	0		-0,12744	(13)**
κ_2	0	1	0	-0,0064	-0,00331	(29)
b_J	0	1	0	0,942	0,922	(25)
d_J	0	1	0		0,00312	(84)
d_{JQ}	0	1	0		0,00216	(98)
M	1	-1	0	-0,00370	-0,003951	(58)
b_J	1	-1	0	1,58	1,50	(88)
M	-1	0	1	0,0514	0,05075	(12)
b_J	-1	0	1		-1,010	(77)
M	0	-2	1		-0,001326	(50)
b_J	0	-2	1		-9,68	(135)
χ					0,965	

* Параметры $M_{\Delta\nu}$ даны в дебаях; параметры b_J , d_J и d_{JQ} – безразмерные и умножены на 10^3 .

** В скобках дано стандартное отклонение в единицах последней цифры.

Экстраполяционные возможности нашего подхода демонстрируются табл. 10, где представлено сравнение предсказанных и экспериментальных [59] значений интенсивностей линий для полосы $20001 \leftarrow 11101$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, которая не участвовала в подгонке параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента. Отметим, что предсказанные значения интенсивностей лежат в пределах экспериментальной ошибки.

Таблица 10

Сравнение предсказанных и экспериментальных интенсивностей линий, см/молекула, для полосы $20001 \leftarrow 11101$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Линия	Центр	S (предск.)	S (эксп.)*	Δ , %**
P19	705,5135	6,786D-24	7,228D-24	-6,1
P21	703,9700	6,343D-24	7,179D-24	-12
P25	700,8906	5,168D-24	5,677D-24	-8,9
Q42	719,0339	2,282D-24	2,249D-24	1,5
R 5	724,9681	3,556D-24	3,592D-24	-1,0
R 7	726,5356	4,762D-24	4,873D-24	-2,2
R 9	728,1046	5,767D-24	5,664D-24	1,8
R13	731,2475	7,058D-24	6,904D-24	2,2
R17	734,3973	7,354D-24	7,381D-24	-0,4
R19	735,9748	7,170D-24	6,907D-24	3,8
R23	739,1358	6,305D-24	6,175D-24	2,1
R25	740,7193	5,708D-24	5,629D-24	1,4
R37	750,2731	2,039D-24	2,043D-24	-0,2

* [59].

$$** \Delta = \frac{p - \varepsilon}{\varepsilon} \times 100 \%$$

В случае серии переходов $\Delta P = 3$ в обработке участвовало 510 линий, принадлежащих 22 параллельным полосам [43, 60–66], и 810 линий, принадлежащих 20 перпендикулярным полосам [42–44, 67]. Мы обнаружили, что описать перпендикулярные полосы, лежащие в этом районе, с приемлемой точностью без привлечения матричного элемента оператора эффективного дипольного момента с $\Delta\nu_3 = 1$, дающего вклад в интенсивности перпендикулярных полос посредством резонанса Кориолиса, практически невозможно. Нам удалось достичь для взвешенного стандартного отклонения обработки величины $\chi = 1,36$. Это означает, что обработка была проведена практически с экспериментальной точностью. Отметим, однако, что в ряде экспериментальных работ точность измерений не всегда ясно выражена. В тех случаях, когда нам не удалось найти оценку точности приводимых экспериментальных значений интенсивностей, этим данным была приписана точность 10%. Однако, как показал наш анализ, такая оценка точности является несколько завышенной.

Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.
Серия $\Delta P = 3$

Параметр*	Δv_1	Δv_2	Δv_3	КП	Совместная обработка	
M	0	0	1		-0,3219	(7)**
κ_1	0	0	1	-0,0181	-0,029	(2)
κ_2	0	0	1	-0,00266	-0,0077	(12)
b_J	0	0	1	-0,150	-0,160	(40)
d_J	0	0	1		-0,0031	(10)
M	-1	2	1		-0,00090	(3)
M	1	1	0	0,00136	0,001474	(3)
κ_1	1	1	0		0,0247	(53)
b_J	1	1	0	7,56	10,53	(13)
d_{JQ}	1	1	0		-0,0056	(21)
d_J	1	1	0		0,0045	(30)
M	2	-1	0		-0,0003932	(60)
κ_2	2	-1	0		-0,068	(12)
b_J	2	-1	0		14,94	(27)
d_{JQ}	2	-1	0		-0,021	(6)
d_J	2	-1	0		-0,021	(8)
M	0	3	0		-0,0002856	(15)
κ_2	0	3	0		-0,0241	(35)
b_J	0	3	0		-7,86	(13)
d_{JQ}	0	3	0		-0,0137	(29)
$10^5 M$	-1	5	0		0,23	(8)
χ					1,359	

*Параметры $M_{\Delta v}$ даны в дебаях; параметры b_J , d_J , d_{JQ} , κ_1 и κ_2 – безразмерные; параметры b_J , d_J и d_{JQ} умножены на 10^3 .

**В скобках дано стандартное отклонение в единицах последней цифры.

В табл. 11 представлены набор восстановленных параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента для серии $\Delta P = 3$, а также значения для ряда параметров, рассчитанные с помощью метода контактных преобразований.

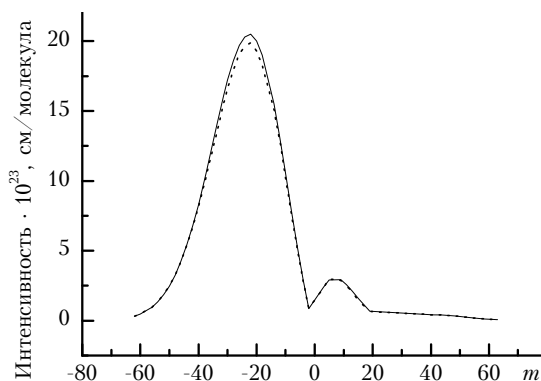


Рис. 2. Рассчитанные (—) и экспериментальные (---) значения интенсивностей линий полосы 1111 – 0001 молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Используемый нами подход хорошо воспроизводит все эффекты, проявляющиеся в интенсивностях линий и связанные с внутримолекулярными резонансными взаимодействиями. На рис. 2 демонстрируется воспроизведение нашими расчетами значительной асимметрии P - и R -ветвей полосы $\nu_1 + \nu_2$, связанной с резонансным кориолисовым взаимодействием.

Молекула N_2O

Равновесная конфигурация этой молекулы в основном электронном состоянии имеет симметрию $C_{\infty v}$. Поэтому в отличие от молекулы CO_2 в молекуле N_2O разрешены все колебательные переходы. Ядерная статистика не приводит к запрету каких-либо колебательно-вращательных уровней энергии, а дает одинаковый статистический вес, равный 1 для всех колебательно-

вращательных состояний. Правила отбора по вращательным квантовым числам и по четности ε даются соотношением (42).

Для демонстрации возможностей используемого нами метода эффективных операторов мы воспроизводим здесь результат одновременной обработки [18] интенсивностей линий холодных и горячих полос молекулы N_2O , лежащих в районе 4 мкм и зарегистрированных Раше с соавторами [68–70]. Точность своих измерений последние авторы оценивают 3%. Методом наименьших квадратов 12 параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента, фигурирующих в формулах (36), (38), были подогнаны к интенсивностям 612 линий, принадлежащих к P - и R -ветвям 10 параллельных полос: 0001 ← 0000, 2000 ← 0000, 1200 ← 0000, 1310 ← 0110, 2110 ← 0110, 1400 ← 0200, 3000 ← 1000, 2200 ← 1000, 2200 ← 0200 и 3000 ← 0200. При этом использовались собственные функции частично редуцированного эффективного гамильтониана, соответствующие обработке, результаты которой представлены в табл. 6. Набор восстановленных параметров и взвешенное стандартное отклонение подгонки представлены в табл. 12. Статистический анализ подгонки дан в табл. 13. Как следует из этой таблицы, а также из величины взвешанного стандартного отклонения $\chi = 0,35$, мы достигли экспериментальной точности воспроизведения интенсивностей линий.

Таблица 12

Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента молекулы $^{14}N_2^{16}O$. Серия $\Delta P = 4$

Параметр*	Δv_1	Δv_2	Δv_3	Значение
M	0	0	1	0,2487 (2)**
b_J	0	0	1	-0,125 (17)
M	2	0	0	0,02755 (2)
κ_1	2	0	0	0,0228 (9)
κ_2	2	0	0	0,0044 (7)
d_J	2	0	0	0,0105 (3)
M	1	2	0	-0,00210 (2)
d_J	1	2	0	0,0187 (21)
M	0	4	0	-0,000079 (6)
b_J	0	4	0	4,22 (45)
M	1	-2	1	-0,0115 (9)
M	3	-2	0	-0,000177 (5)
χ				0,35

*Величины параметров даны в дебаях, за исключением параметров b_J , d_J , κ_1 и κ_2 , которые безразмерны. Параметры b_J , d_J умножены на 10^3 .

**В скобках дано стандартное отклонение в единицах последней цифры. χ – безразмерное взвешенное стандартное отклонение подгонки.

Очень часто в литературе по экспериментальным исследованиям интенсивностей линий публикуются не таблицы значений интенсивностей линий, а значения интенсивностей полос (или колебательных моментов переходов) и параметров Германа–Уолиса для каждой полосы. Интенсивность полосы поглощения $S_V(T)$, cm^{-2}/atm , при температуре T , К, определяется следующим образом (см., например, [57]):

$$S_V(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} n \frac{273,15}{T} C v_0 \frac{\exp(-hc E_V/kT)}{Q_V(T)} |R_V|^2, \quad (45)$$

где v_0 – центр полосы; E_V – энергия нижнего колебательного состояния и $Q_V(T)$ – колебательная статсумма. Квадрат колебательного момента перехода между уровнями N и N' , не зависящий от вращательных квантовых чисел, дается выражением [16]

$$\begin{aligned} |R_{N' \leftarrow N}^{\Delta \ell_2}|^2 = & \left| \sum_{v_1 v_2 v_3} \sum_{\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_3 = \Delta P} C_{N| \ell_2}^{v_1 v_2 v_3} C_{N' | \ell_2'}^{-v_1 + \Delta v_1, -v_2 + \Delta v_2, -v_3 + \Delta v_3} M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|} \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(\mathbf{V}, \ell_2)} (1 + \delta_{\ell_2, 0} + \delta_{\ell_2', 0} - 2 \delta_{\ell_2, 0} \delta_{\ell_2', 0}) \times \right. \\ & \left. \times (1 + \sum_i \kappa_i^{\Delta V} v_i - \Delta \ell_2 a_k^{\Delta V} (2 \ell_2 + \Delta \ell_2) - d_{JQ}^{\Delta V} \ell_2^2) \right|^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Коэффициенты смешивания $C_{N| \ell_2}^{v_1 v_2 v_3}$ в этой формуле берутся при $J = \ell_2$, а параметр $a_k^{\Delta V}$ приближенно равен $\frac{1}{2} b_J^{\Delta V}$.

Статистический анализ подгонки экспериментальных данных Раши и др. [68–70]

$d = \left \frac{p. - \text{э.}}{\text{э.}} \right \times 100 \%$	Число линий	% линий
$0 \leq d < 1$	445	68
$1 \leq d < 2$	172	26
$2 \leq d < 3$	29	5
$3 \leq d \leq 5$	6	1

С использованием соотношения (46) нами [17] успешно была осуществлена подгонка параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента к экспериментальным значениям колебательных моментов переходов, опубликованных Тосом [71], для следующих серий переходов в молекуле $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$: $\Delta P = 2$, $\Delta P = 3$, $\Delta P = 4$, $\Delta P = 5$ и $\Delta P = 6$. В качестве примера в настоящем обзоре представлен результат обработки колебательных моментов переходов, принадлежащих серии $\Delta P = 2$. В табл. 14 представлены набор восстановленных параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента для этой серии и величина взвешенного стандартного отклонения обработки, а в табл. 15 представлено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений колебательных моментов переходов. Было проведено несколько вариантов подгонки. Во всех вариантах рассчитанные значения колебательных моментов переходов $0001 \leftarrow 1000$ и $0001 \leftarrow 0200$ оказались довольно далеки от их экспериментальных значений. Поэтому в заключительной подгонке, результаты которой представлены в табл. 14 и 15, эти переходы не участвовали. В табл. 15 представлены предсказанные значения колебательных моментов для этих переходов. Они значительно отличаются от данных Тоса [71]. Однако наше предсказанное значение для колебательного момента перехода $0001 \leftarrow 1000$ находится в очень хорошем согласии со значением $|R_{0001-1000}| = 5,658 \times 10^{-2}$ дебай, опубликованным Лаком с соавт. [72].

Таблица 14

Параметры эффективного дипольного момента, 10^{-2} дебай, молекулы $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Серия $\Delta P = 2$

$M_{\Delta v_1 \Delta v_2 \Delta v_3}$	Значение
1 0 0	13,592 (44)
-1 0 1	-5,566 (247)
0 2 0	-0,867 (11)
0 -2 1	0,173 (50)
2 -2 0	-0,040 (6)
χ	2,88

Восстановленные значения параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента могут быть использованы и для оценки интенсивностей полос запрещенных переходов с $\Delta \ell_2 = \pm 2$, поскольку в случае молекулы N_2O основной вклад в интенсивности линий запрещенных переходов вносит взаимодействие ℓ -типа, которое может быть завязано с резонансом Ферми $\omega_1 \approx 2\omega_2$. В нашей работе [17] для колебательных моментов запрещенных переходов $v_1 v_2 2 v_3 \leftarrow 0000$, опубликованных Тосом [71], получено следующее приближенное выражение:

$$\left| R_{\Delta v}^{\Delta \ell_2=2} \right| = [J' (J' + 1)]^{-1} \left| \sum_{2\Delta v_1 + \Delta v_2 = 0}^{J' C_{v_1 v_2 2 v_3}^{v_1 + \Delta v_1, v_2 + \Delta v_2, 0, v_3} M_{\Delta v}^{\Delta \ell_2=0} \sqrt{f_{\Delta v}^{\Delta \ell_2=0}(\mathbf{V}, \ell_2)}} \right|, \quad (47)$$

где J' и ε' – квантовые числа верхнего колебательно-вращательного состояния. Используя коэффициенты смешивания $J' C_{v_1 v_2 2 v_3}^{v_1 + \Delta v_1, v_2 + \Delta v_2, 0, v_3}$, полученные в результате обработки колебательно-вращательных уровней энергии, и параметры $M_{\Delta v}^{\Delta \ell_2=0}$, полученные в результате обработки интенсивностей разрешенных полос, нами была проведена оценка интенсивностей ряда запрещенных полос.

Рассчитанные и экспериментальные значения колебательных моментов переходов молекулы $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. Серия $\Delta P=2$

Переход		$ R_V \times 10^2$, дебай			
$\nu'_1 \nu'_2 \ell'_2 \nu'_3 \varepsilon'$	\leftarrow	$\nu_1 \nu_2 \ell_2 \nu_3 \varepsilon$	Расчет	Эксперимент [71]	$\frac{p. - \varepsilon.}{\varepsilon.} \times 100 \%$
0111e	\leftarrow	1110e	5,21	5,16(13)*	1,0
0111f	\leftarrow	1110f	5,21	5,18(13)	0,6
0111e	\leftarrow	0310e	2,06	2,07(5)	-0,3
0111f	\leftarrow	0310f	2,07	2,06(5)	0,3
0200	\leftarrow	0000	2,54	2,57(1)	-1,1
1000	\leftarrow	0000	13,46	13,36(2)	0,8
0310e	\leftarrow	0110e	3,16	3,26(3)	-3,2
0310f	\leftarrow	0110f	3,16	3,23(3)	-2,2
1110e	\leftarrow	0110e	13,45	13,66(4)	-1,6
1110f	\leftarrow	0110f	13,45	13,68(5)	-1,7
1200	\leftarrow	1000	3,48	3,30(2)	5,4
0400	\leftarrow	0200	4,04	4,06(3)	-0,6
0420f	\leftarrow	0220f	3,47	3,49(6)	-0,6
1200	\leftarrow	0200	13,44	13,80(10)	-2,6
1220f	\leftarrow	0220f	13,48	13,79(14)	-2,2
2000	\leftarrow	1000	18,95	18,76(14)	1,0
2000	\leftarrow	0200	0,891	0,894(5)	-0,3
0510e	\leftarrow	0310e	4,51	4,52 (8)	-0,2
0510f	\leftarrow	0310f	4,51	4,49(10)	0,5
0530f	\leftarrow	0330f	3,65	3,67(11)	-0,7
1310e	\leftarrow	1110e	4,03	3,89(11)	3,5
1310f	\leftarrow	1110f	4,03	3,90(20)	3,3
1310e	\leftarrow	0310e	13,46	13,75(46)	-2,1
1310f	\leftarrow	0310f	13,46	13,81(33)	-2,5
1330f	\leftarrow	0330f	13,55	13,77(35)	-1,6
2110e	\leftarrow	1110e	19,0	18,6 (4)	1,9
2110f	\leftarrow	1110f	19,0	18,5 (7)	2,5
1001	\leftarrow	0001	13,5	13,9 (6)	-3,0
1400	\leftarrow	0400	13,5	13,4 (4)	0,4
1420f	\leftarrow	0420f	13,5	13,3 (4)	1,6
0001	\leftarrow	1000	5,37**	3,48 (2)	54,3
0001	\leftarrow	0200	1,62**	1,42 (3)	14,1

* В скобках дано стандартное отклонение в единицах последней цифры.

** Предсказанная величина.

В табл. 16 представлено сравнение предсказанных нами значений интенсивностей ряда запрещенных полос со значениями, опубликованными Тосом [71].

Таблица 16

Предсказанные значения колебательных моментов переходов для запрещенных полос молекулы $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$

ν_0, cm^{-1}	Переход		$ R_V \times 10^6$, дебай			
	$\nu'_1 \nu'_2 \ell'_2 \nu'_3 \varepsilon'$	\leftarrow	$\nu_1 \nu_2 \ell_2 \nu_3 \varepsilon$	Расчет	Эксперимент [71]*	$\frac{p. - \varepsilon.}{\varepsilon.} \times 100 \%$
1177,745	0220	\leftarrow	0000	2,66	2,28 (1)	16,7
2331,122	0420	\leftarrow	0000	0,915	0,851 (22)	7,5
2474,799	1220	\leftarrow	0000	1,38	1,26 (4)	9,5
3373,141	0221	\leftarrow	0000	0,839	0,763 (9)	10,0
3474,450	0620	\leftarrow	0000	0,1271	0,0659	92,9

* В скобках дано стандартное отклонение в единицах последней цифры.

Как следует из табл. 16, получено хорошее согласие между предсказанными и экспериментальными значениями интенсивностей для всех запрещенных полос кроме очень слабой полосы 0620←0000. Отметим, что в своей работе [71] Тос не приводит даже точности определения интенсивности этой полосы.

IV. Заключение

В настоящем обзоре продемонстрированы возможности метода эффективных операторов по глобальному описанию спектров трехатомных линейных молекул. На примере молекул CO₂ и N₂O показано, что с помощью этого метода можно достичь точности описания спектров, близкой к экспериментальной точности. Продемонстрированы также хорошие экстраполяционные свойства предложенных моделей как эффективных гамильтонианов, так и операторов эффективных дипольных моментов. Программная реализация метода эффективных операторов не требует мощных компьютеров. В нашем случае этот метод реализован на персональном компьютере с процессором Pentium. Основным результатом обозреваемой серии работ является создание фундамента для разработки базы данных по высокотемпературным спектрам линейных молекул CO₂ и N₂O.

1. Tennyson J. // *Comp. Phys. Rep.* 1986. V. 4. N 1. P. 1–36.
2. Tennyson J., Miller S., Henderson J.R. // *Methods in Computational Chemistry.* (Wilson S. Ed.). New York: Plenum Press, 1992.
3. Carter S., Handy N.C. // *Comp. Phys. Rep.* 1986. V. 5. P. 115–171.
4. Basic Z., Light J.C. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989. V. 40. P. 469–488.
5. Jensen P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 128. N 2. P. 478–501.
6. Jensen P. // *Methods in Computational Molecular Physics.* (Wilson S., Dierksen G.H.F. Eds.). New York: Plenum Press, 1992.
7. Tashkun S.A., Jensen P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 165. N 1. P. 173–184.
8. Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. N 9. P. 7651–7657.
9. Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 178. N 2. P. 184–188.
10. Wattson R.B., Rothman L.S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1992. V. 48. N 5/6. P. 763–780.
11. Chedin A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 76. N 1–3. P. 430–491.
12. Chedin A., Teffo J.L. // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 107. N 2. P. 333–342.
13. Teffo J.L., Chedin A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 135. N 2. P. 389–409.
14. Teffo J.L., Sulakshina O.N., Perevalov V.I. // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 156. N 1. P. 48–64.
15. Teffo J.L., Perevalov V.I., Lyulin O.M. // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 168. N 2. P. 390–403.
16. Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., Teffo J.L. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171. N 2. P. 435–452.
17. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Teffo J.L. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 174. N 2. P. 566–580.
18. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Teffo J.L. // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 180. N 1. P. 72–74.
19. Belafhal A., Fayt A., Guelachvili G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 174. N 1. P. 1–19.
20. Saouli A., Bredohl H., Dubois I., Fayt A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 174. N 1. P. 20–50.
21. Suzuki I. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. N 1. P. 12–22.
22. Kobayashi M., Suzuki I. // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 122. N 1. P. 157–170.
23. Kobayashi M., Suzuki I. // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 125. N 1. P. 24–42.
24. Hougen J.T. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. N 2. P. 519–534.
25. Perevalov V.I., Sulakshina O.N., Teffo J.L. // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 155. N 2. P. 433–435.
26. Rothman L.S. // *Appl. Opt.* 1986. V. 25. N 11. P. 1795–1816.
27. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Tyuterev V.I.G., Teffo J.L., Rothman L.S. // *J. Mol. Spectrosc.* (to be published).
28. Paso R., Kauppinen J., Anttila R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 79. N 1. P. 236–253.
29. Kauppinen J., Jolma K., Horneman V.M. // *Appl. Opt.* 1982. V. 21. N 18. P. 3332–3345.
30. Dupre-Maquaire J., Pinson P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 62. N 2. P. 181–191.
31. Guelachvili G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 79. N 1. P. 72–83.
32. Pine A.S., Guelachvili G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 79. N 1. P. 84–89.
33. Esplin M.P., Hohe M.L. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1992. V. 48. N 5/6. P. 573–580.
34. Siemsen K.J., Whitford B.G. // *Opt. Comm.* 1977. V. 22. N 1. P. 11–16.
35. Bailly D., Farrenq R., Guelachvili G., Rossetti C. // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 90. N 1. P. 74–105.
36. Bailly D., Rossetti C. // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 102. N 2. P. 392–398.
37. Kauppinen J., Jolma K., Horneman V.M. // *Appl. Opt.* 1982. V. 21. N 18. P. 3332–3336.
38. Petersen F.R., Wells J.S., Siemsen K.J., Robinson A.M., Maki A.G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 105. N 2. P. 324–330.
39. Esplin M.P., Rothman L.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 116. N 2. P. 351–363.
40. Jolma K., Kauppinen J., Horneman V.M. // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 101. N 2. P. 300–305.
41. Malathy Devi V., Rinsland C.P., Benner D.C. // *Appl. Opt.* 1984. V. 23. N 22. P. 4067–4075.
42. Rinsland C.P., Benner D.C. // *Appl. Opt.* 1984. V. 23. N 24. P. 4523–4528.
43. Rinsland C.P., Benner D.C., Malathy Devi V. // *Appl. Opt.* 1986. V. 25. N 7. P. 1204–1214.
44. Rinsland C.P., Benner D.C., Malathy Devi V. // *Appl. Opt.* 1985. V. 24. N 11. P. 1644–1650.

45. Rinsland C.P., Benner D.C., Richardson D.J., Toth R.A. // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. N 23. P. 3805–3809.
46. Benner D.C., Rinsland C.P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 112. N 1. P. 18–25.
47. Benner D.C., Malathy Devi V., Rinsland C.P. // *Appl. Opt.* 1988. V. 27. N 8. P. 1588–1597.
48. Blanquet G., Walrand J., Teffo J.L. // *Appl. Opt.* 1988. V. 27. N 11. P. 2098–2099.
49. Tashkun S.A., Tyuterev V.I. // *Proceedings of Eleventh Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy*. SPIE. 1993. V. 2205. P. 188–191.
50. Вандышева Г.А., Сердюков В.И., Сеница Л.Н. // *Оптика атмосферы*. 1988. Т. 1. N 1. С. 46–52.
51. Bailly D., Camy-Peyret C., Lanquetin R. // *J. Mol. Spectrosc.* (to be published).
52. Pliva J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1968. V. 27. N 1–4. P. 461–468.
53. Toth R.A. // *Appl. Optics*. 1991. V. 30. N 36. P. 5289–5315.
54. Amiot C., Guelachvili G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1974. V. 54. N 2. P. 475–491.
55. Compargue A., Permogorov D., Bach M., Abouti Temsamani M., Vander Auwera J., Herman M., Fujii M. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. N 14. P. 5931–5938.
56. Teffo J.L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I. // *J. Mol. Spectrosc.* (to be published).
57. Johns J.W.C., Vander Auwera J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 140. N 1. P. 71–102.
58. Dana V., Mandin J.Y., Guelachvili G., Kou Q., Morillon-Chapey M., Wattson R.B., Rothman L.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 152. N 2. P. 328–341.
59. Dana V., Hamdouni A., Wattson R.B., Rothman L.S. // *Appl. Opt.* 1990. V. 29. N 16. P. 2474–2477.
60. Johns J.W.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 125. N 2. P. 442–464.
61. Johns J.W.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 134. N 2. P. 433–439.
62. Rosenman L., Langlois S., Taine J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 158. N 2. P. 263–269.
63. Devi V.M., Rinsland C.P., Benner D.C. // *Appl. Opt.* 1984. V. 23. N 22. P. 4067–4075.
64. Dana V., Valentin A. // *Appl. Opt.* 1988. V. 27. N 21. P. 4450–4453.
65. Henry A., Dahoo R., Valentin A. // *Appl. Opt.* 1986. V. 25. N 19. P. 3516–3518.
66. Mandin J.Y., Dana V., Allout M.Y., Rǎgalia L., Barbe A., Plateaux J.J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 170. N 2. P. 604–607.
67. Dana V., Mandin J.Y., Barbe A., Plateaux J.J., Rothman L.S., Wattson R.B. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1994. V. 52. N 3/4. P. 333–340.
68. El Azizi M., Rachet F., Henry A., Margottin-Maclou M., Valentin A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 164. N 1. P. 180–195.
69. Rachet F., Margottin-Maclou M., El Azizi M., Henry A., Valentin A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 164. N 1. P. 79–87.
70. Rachet F., Margottin-Maclou M., El Azizi M., Henry A., Valentin A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 166. N 1. P. 196–209.
71. Toth R.A. // *Appl. Opt.* 1993. V. 32. N 36. P. 7326–7365.
72. Lacombe N., Boulet Ch., Ariǎ E. // *Can. J. Phys.* 1973. V. 51. N 2. P. 302–310.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск
 Лаборатория молекулярной физики и приложений
 университета им. Пьера и Марии Кюри, Париж

Поступила в редакцию
 4 февраля 1997 г.

V.I. Perevalov, J.-L. Teffo, O.M. Lyulin, E.I. Lobodenko, O.N. Sulakshina, S.A. Tashkun, V.I. Tyuterev. **The Global Treatment of Microwave, Infrared and Visible Spectra of Linear Molecules CO₂ and N₂O in the Framework of the Method of the Effective Operators.**

The method of the effective operators is applied to the global treatment of the vibrational-rotational spectra of linear triatomic molecules CO₂ and N₂O. The problems of the line centers and the line intensities are considered. For these purposes the models of the reduced effective Hamiltonians and of the corresponding effective dipole moment operators are suggested. The parameters of these operators are found by least-squares fittings of experimental line centers and line intensities, respectively. The good extrapolational properties of the suggested models are demonstrated.