

Вл.Г. Тютюрев

Глобальные вариационные и эффективные методы расчетов положений и интенсивностей спектральных линий трехатомных молекул: некоторые тенденции и особенности нового поколения спектроскопических информационных систем

Реймский университет, Франция

Поступила в редакцию 3.02.2003 г.

Дается краткий обзор основных теоретических методов, используемых для расчетов и моделирования центров и интенсивностей колебательно-вращательных переходов в молекулярных спектрах высокого разрешения. Проблемы расчетов полос с большими ΔV , высоких вращательных состояний и аномалий в интенсивностях иллюстрируются примерами для молекул O_3 , H_2S , H_2O и их изотопических модификаций. Обсуждаются расчетные спектроскопические банки нового поколения, включающие информацию по потенциальным функциям и функциям дипольного момента.

Введение

Активно используемые в атмосферных приложениях банки параметров линий в спектрах высокого разрешения HITRAN, GEISA, JPL [1–3] наряду с экспериментальными положениями и интенсивностями содержат результаты теоретических расчетов. Доля последних неизбежно велика и доминирует для многих молекул, в особенности в спектральных интервалах с перекрывающимися полосами, для горячих спектров, слабых переходов, тяжелых молекул и т.д., где точные измерения для большей части интенсивностей и полуширин трудоемки либо недоступны вследствие наложений и неразрешенности структур. Например, для такой важной молекулярной компоненты атмосферы, какой является озон, практически все параметры линий в ИК-диапазоне, включенные в упо-

мянутые банки [1–3], являются расчетными. Исключительно расчетные данные предоставляют специализированные банк TDS [4] и пакет STDS [5] для метана и высокосимметричных молекул.

В связи с новыми приложениями, которые требуют увеличения точности, а также данных в новых частотных и температурных диапазонах, вопрос о надежности расчетов, расширении экстраполяции на более высокие спектральные интервалы и возможности теоретических предсказаний спектров изотопических модификаций представляет несомненный интерес. В обзорном докладе (ASA-2002), который составляет основу этого сообщения, после введения в предмет для неспециалистов рассмотрены некоторые тенденции и проблемы недавних работ в этом направлении. Изменение ситуации за последние пять лет связано с тем, что глобальные вариационные расчеты «из первых

Таблица 1

Входная и выходная информация в глобальных (вариационных) расчетах в приложении к спектроскопии		
Молекулярные свойства (МС):	↔	Информация для спектроскопических и химических приложений
Функции потенциальной энергии (ФПЭ)	↔	Уровни энергии, положения колебательно-вращательных линий, диссоциация
Функции дипольного момента (ФДМ)	↔	Вероятности переходов, интенсивности линий
Волновые функции	↔	Идентификация высоких состояний, трансформации нормальных мод в локальные колебания, анализ критических точек и бифуркаций
Области нетривиальных применений	↔	Высоковозбужденные состояния, горячие переходы, слабые полосы, резонансные возмущения «темными» состояниями, изотопические экстраполяции
Примеры спектроскопических банков, содержащих МС, и основанные на них расчеты типа «в»		
Молекула	Специфические проблемы	Банк данных
Вода	Моделирование <i>высоких вращательных состояний</i>	[6, 47]
Озон	Проблема точного описания <i>колебаний вблизи диссоциации</i>	[10–12]
$H_2S/D_2S/HDS$	<i>Аномалии интенсивностей</i>	[78]

принципов» впервые достигли уровня точности, при котором стали реально полезными для анализа спектров высокого разрешения трехатомных молекул ([6–9] и цитируемая литература). Все это в сочетании с достижениями в информатике, алгоритмизации и новыми подходами к нелинейной оптимизации при определении молекулярных свойств из экспериментальных данных открывает качественно новые возможности в расчетах. Соответствующие предсказания и информация о молекулярных свойствах включаются в спектроскопические банки и системы нового поколения [6, 7, 10–12].

Общие тенденции и сравнительный анализ основных методов кратко иллюстрируются примерами для молекул O_3 , H_2S , H_2O (и их изотопических модификаций), каждая из которых представляет специфические проблемы для теории (табл. 1). Примеры даются на основе недавних работ GSMA (Reims) в сотрудничестве с ИОА (Томск) и NASA (Aims Center).

1. Основные теоретические подходы

Существующие методы и модели в применении к молекулярной спектроскопии высокого разрешения (high-resolution molecular spectroscopy, HRMS) можно разделить на три категории:

а) *локальные (эффективные) методы*, основанные на теории возмущений и эффективных гамильтонианах для групп (полиад) близко расположенных резонансно-взаимодействующих колебательных состояний;

б) *промежуточный вариант*: эффективные модели для последовательных полиад с колебательной экстраполяцией;

в) *глобальные методы* (как правило, использующие *вариационный подход*), позволяющие провести расчеты всей совокупности колебательно-вращательных (КВ) состояний и переходов вплоть до диссо-

циации, исходя из молекулярных свойств (МС): функции потенциальной энергии (ФПЭ) для уровней и центров линий и функции дипольного момента (ФДМ) для интенсивностей.

Схема, иллюстрирующая специфику и основные различия этих подходов, приведена на рис. 1.

Исторически наиболее распространенными в спектроскопии высокого разрешения являются локальные модели «а» в силу их относительной простоты. Теоретической основой этих моделей является метод контактных преобразований (КП) [13–16] (либо альтернативные формы теории возмущений), дающий математическую основу интуитивных физических моделей для достаточно низко лежащих состояний полужестких молекул и интерпретацию эффективных параметров (на практике, как правило, только для низших порядков). Основное преимущество моделей «а» состоит в возможности лимитировать расчет некоторой локализованной группой близких колебательных состояний, представляющих интерес для анализа конкретного эксперимента в определенном спектральном интервале. Это позволяет сократить размерность матриц, значительно упростить численную реализацию расчетов и добиться (для относительно низколежащих состояний) метрологической точности расчетов благодаря введению достаточно большого числа феноменологических параметров для каждой полиады в отдельности. Для молекул рассматриваемого типа (асимметричные волчки) наиболее известным примером являются стандартная модель Уотсона либо ее варианты [17, 18], широко используемые для расчетов параметров линий и наполнения банков в работах Фло, Ками-Перре [19, 20] и многих других лабораторий (см., например, [21, 22]).

К недостаткам этих моделей, помимо большого суммарного количества трудно интерпретируемых



Рис. 1. Различия в подходе основных методов «а» – «в» вычисления КВ-состояний молекул (в качестве примера поверхности ПФЭ взято r_1/r_3 сечение для озона, см. [48, рис. 2]. Т обозначает точную кинетическую энергию ядер)

Сравнительные преимущества методов «а» – «в» в ИК-спектроскопии

Основные черты и особенности	Локальные эффективные модели (теория возмущений, ТВ)	Глобальные методы (вариационный подход)
Точность обработки для низких V и J	Сравнима с экспериментальной => метрологические приложения	Не конкурентоспособны
Размерность проблемы (матрицы) в пространстве квантовых состояний	Конечная достаточно низкая размерность => высокая скорость расчетов => нет проблемы сходимости базисов	«Бесконечная» размерность => проблемы сходимости базисов. Сложности на границе связанных состояний ↔ континуума
Алгоритмы и программирование	Стандартные средства	Необходимы оптимизированные численные методы высокого уровня
Потеря точности описания КВ-переходов с возрастанием числа атомов	Высокая точность может быть сохранена во вращательных (MW) переходах и для основных ИК-полос; постепенное спадание точности при возрастании V	Очень резкая потеря точности для $N > 3$; следует ожидать улучшения в будущем с развитием информатики
Физическая значимость параметров	Низкие порядки ТВ => ясная интерпретация, высокие порядки => как правило, не исследуется	Накладываются жесткие физические ограничения: отсутствие «провалов», корректные асимптотики, предел диссоциации высоты барьеров, ...
Высокие V, J	Сходимость теория возмущений ? => проблемы моделей для нежестких молекул	Численно «точные» (в определенной разрядности) результаты расчетов
Использование <i>ab initio</i> информации для оценок линий новых полос и молекул	Очень ограничено	Одно из основных преимуществ подхода
Состояния с высокой плотностью энергий вблизи диссоциации	Перекрытие полиад	Полный учет всех взаимодействий => информация для динамики
Предсказания с нижних => на более высокие полиады	Ограничены; (определенные преимущества «промежуточных» моделей => колебательная экстраполяция)	Сильная сторона метода
Число параметров для описания полиад с возрастанием энергий	Резкое увеличение	Медленное нарастание
Полнота предсказаний	Ограничены определенным энергетическим и спектральным интервалом	Полные расчеты и базы, включающие все возможные КВ-переходы между связанными состояниями (легкие молекулы); вычисления переходов в тяжелых молекулах для очень высоких J затруднены проблемами размерности/памяти
Изотопические предсказания	Сложны и ненадежны при изменении симметрии	Концептуально очень просты (с использованием изотопически инвариантных ФПЭ/ФДМ) и эффективны
Неоднозначности/неопределенности параметризации, недостаток информации	(1) Корреляции параметров => необходимы редукции гамильтонианов для высоких порядков и полиад; (2) проблема «темных» состояний	(1) Переидентификация: глобальные ↔ «спектроскопические» квантовые числа; (2) проблема эффективного учета адиабатических, неадиабатических, релятивистских и др. вкладов в прямых и обратных расчетах

параметров, можно отнести проблемы экстраполяции эмпирической информации на другие интервалы и изотопы. Наибольшие трудности возникают для высоко-возбужденных КВ-состояний и нежестких молекул в силу того, что простые модели, заложенные в нулевом приближении (гармонические осцилляторы, нормальные моды колебаний, жесткий волчок), уже не являются физически обоснованными и в силу того, что наблюдаемые состояния находятся за пределами области сходимости стандартной теории возмущений. В этой связи для нежестких молекул типа H_2O предложены *неполиномиальные модели эффективных га-*

мильтонианов, которые дают возможность улучшить сходимость теории возмущений. В частности, улучшение точности и экстраполяционных свойств для высоких J, K_a позволяет получить *модель производящих функций* [23–25] и *четырёхмерную изгибно-вращательную модель* [26, 27]. Детальный обзор последних исследований в этом направлении дан в [28].

Промежуточные модели «б» также основаны на теории возмущений и эффективных гамильтонианах для локализуемых групп состояний и имеют целью связать параметры в сериях последовательных полиад. Это позволяет частично снять один из недостатков

локальных моделей, проводя V -эстраполяции по состояниям и центрам линий. Такое преимущество, как правило, труднее реализуемо (либо неосуществимо) для экстраполяции интенсивностей с большими ΔV , но возможно для определенных серий горячих полос. Модели «б» активно используются для молекул типа метана (Шампю с соавт. [29] (LPUB, Дижон) в тензорном варианте, который успешно обобщен на симметричные волчки Никитиным и др. [30–32] в приложении к CH_3D). Отметим специализированный пакет MIRS [32] для расчетов такого рода. Значительный прогресс в моделировании спектров линейных молекул, в особенности для горячих переходов, также связан с методом «б» (Ташкун, Перевалов с соавт. [33, 34] (ИОА, Томск) и Теффо (LPMA, Париж) [35]). Соответствующие расчеты лежат в основе специализированных банков данных (упомянутые выше TDS, STDS для изотопов метана [4, 5] и высокотемпературный банк для CO_2 [36]). Проблемы, специфические для теории возмущений, относятся в равной мере к подходу «б». В частности, высокая точность расчетов реализована в случаях достаточно «гладких» V -зависимостей, нетривиальная часть которых хорошо аппроксимируется полиномами. Это справедливо для достаточно жестких молекул в области применимости нормальных мод, которая существенно ниже предела диссоциации.

Детальное обсуждение работ по моделям «а» и «б» и полные списки литературы приведены в обзорах [14, 37, 38]. Ряд математических аспектов проблемы в связи со свойствами и динамикой гамильтоновых систем рассматривается в [39].

Глобальные методы, «в», в отличие от двух предыдущих подходов, не апеллируют к теории воз-

мущений и, следовательно, по крайней мере в принципе, способны снять соответствующую часть проблем для высоковозбужденных состояний. Однако для их применения необходимо детальное и очень точное знание молекулярных свойств: ФПЭ, ФДМ, а также в ряде задач нужна информация о неадиабатических взаимодействиях. Существуют различные варианты моделей «в», общей чертой которых является численное решение проблемы на собственные значения для задачи с $3N-3$ координатными КВ-переменными с использованием, как правило, вариационной техники. В развитие этого направления в применении к спектроскопии трехатомных молекул значительный вклад внесли работы Картера, Ханди, Лайта, Каррингтона, Енсена, Воттсона, Ротмана, Теннисона, Сатклифа, Швенке, Росмуса с сотр. (см. [40–47] и списки литературы в них) и многих групп, работающих на стыке квантовой химии и спектроскопии (см. также примеры применения глобальных расчетов в спектроскопии в недавних работах GSMA (Reims) в сотрудничестве с ИОА (Томск) и NASA (Aims Center) в разделах 2–5). Техническая реализация, параметризация и оптимизация моделей «в» намного сложнее, чем моделей «а» и «б». В связи с этим глобальные расчеты не достигают в настоящее время метрологической точности, однако могут давать преимущества полной картины всей совокупности КВ-состояний и полос и в качественной достоверности предсказаний при условии достаточно точного моделирования МС.

Схема использования входной и выходной информации в глобальных методах приведена в табл. 1 и на рис. 2, 3. Сравнительный анализ преимуществ и недостатков методов, указывающий на их взаимную дополняемость, приведен в табл. 2.

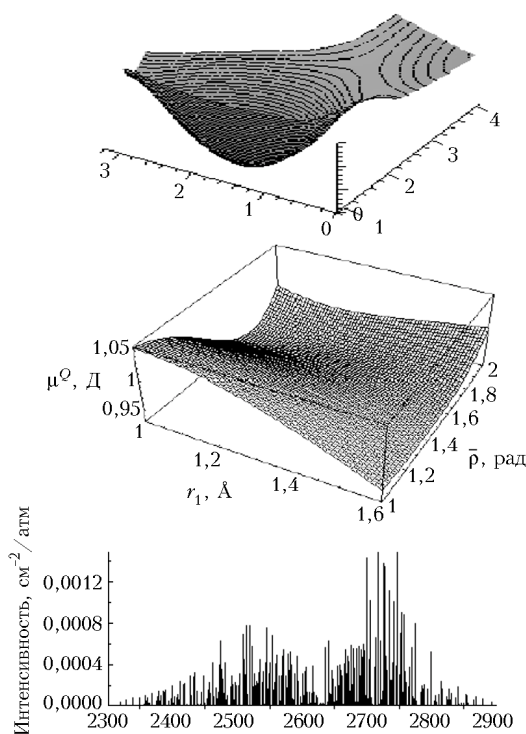


Рис. 2. Схема глобальных вычислений спектров высокого разрешения: пример молекулы H_2S (валентно-деформационное сечение ФПЭ [50] и ФДМ μ^Q [9]), а также вычисленный *ab initio* спектр для полосы ν_3 [9] на шкале волновых чисел, cm^{-1})



Рис. 3. Последовательные этапы оптимизации ФПЭ в глобальных вычислениях с использованием экспериментальных спектроскопических данных

2. Обратная спектроскопическая задача в глобальных методах: оптимизация ФПЭ с критериями качественного типа

Сходимость базиса лучших реализаций моделей «в» позволяет в настоящее время достичь численной погрешности расчетов энергий порядка $\sim 0,01\text{--}0,001\text{ см}^{-1}$. Однако точность лучших *ab initio* определений ФПЭ, как правило, значительно ниже $\sim 10\text{--}100\text{ см}^{-1}$. Это делает задачу оптимизации МС (см. рис. 3), исходя из экспериментальных значений центров и интенсивностей линий, существенно более сложной, чем для моделей «а», «б», поскольку параметры для МС должны удовлетворять определенным условиям физической значимости и стыковаться со свойствами, определяемыми из других типов экспериментов в химии, кинетике и т.д. (пределы диссоциации, асимптотики, барьеры).

Улучшение точности моделирования спектров O_3 , H_2S с использованием ФПЭ и ФДМ в [48–50] основано на новом подходе к обратной спектроскопической задаче в методе «в», реализованном в нашей работе совместно с Ташкуном [51] и использующем оптимизацию ФПЭ с гибкими качественными критериями типа «штрафных функций». Для этой цели на каждой итерации контролируется не только невязка между вычисленными и экспериментальными спектроскопическими данными, но и качественное поведение ФПЭ и ФДМ на плотной сетке геометрических конфигураций ($\sim 200\,000$ в случае озона). Это позволяет:

- автоматически «отбраковывать» градиенты (в пространстве параметров), приводящие к нефизическому поведению ФПЭ, в том числе для тех геометрических конфигураций молекулы, которые недостижимы в современных спектроскопических экспериментах;
- избежать «провалов» в ФПЭ и предотвращать физически нереальные асимптотики;

– выводить невязки из локальных минимумов функционала наименьших квадратов.

В определенном смысле это предоставляет возможность подгонки, управляемой физическими требованиями.

3. H_2O : проблема моделирования высоких вращательных состояний

Как отмечено выше, неполиномиальные эффективные модели типа «а» с улучшенной сходимостью и экстраполяционными свойствами, *модель производящих функций* [23–25, 28] и *четырёхмерная изгибно-вращательная модель* [26, 27] позволяют получить точность описания положений линий H_2O для средних значений квантовых чисел на уровне $\sim 0,01\text{--}0,003\text{ см}^{-1}$ и на порядок точнее для нижних состояний. Например, все измеренные к настоящему времени положения 2350 линий 2-й триады в спектрах на оптическом пути $\sim 300\text{ м}$ при давлении до $\sim 30\text{ мбар}$ рассчитаны в модели производящих функций с невязкой $0,005\text{ см}^{-1}$ (Михайленко и др. [52, 53]). Это значительно расширяет область применимости эффективных гамильтонианов по сравнению со стандартными моделями, полиномиальными по компонентам углового момента.

Однако точных экстраполяций на наиболее высокие V , J , K_a , наблюдаемые в горячих спектрах, и полного описания колебательных состояний выше барьера линейности исключительно трудно достичь в рамках локальных моделей «а» вследствие нежесткости молекулы и сильных изгибно-вращательных взаимодействий [28]. Для этих задач и качественного достоверного описания всей совокупности состояний глобальный подход «в» имеет неоспоримые преимущества. Ситуация в спектроскопии водяного пара коренным образом изменилась с выходом работ Партриджа и Швенке [6, 7], в которых комбинируются *ab initio* расчеты высокого уровня с последующей оптимизацией по спектроскопическим данным. Это привело к созданию широкомасштабной PS-базы нового типа по H_2O , содержащей более $3 \cdot 10^8$ расчетных линий [6, 7]. Хотя локально для ряда полос в отдельных интервалах эти расчеты могут уступать наиболее точным эффективным моделям (как в случае состояний (000), (010), [24] и 1-й и 2-й триад [27, 52, 53]), они дают более полное и систематическое представление о всей совокупности переходов и взаимодействий и позволяют в ряде случаев исправить ошибки идентификации, присутствующие в традиционных базах данных (см. пример сравнения на рис. 4).

Расчетный банк Партриджа и Швенке широко используется в последнее время для интерпретации слабых переходов в спектрах, зарегистрированных на длинном оптическом пути [54, 55], в горячих и солнечных спектрах [8, 56] и для подтверждения идентификации в спектрах изотопов HDO [57], H_2^{18}O [58], см. также [59].

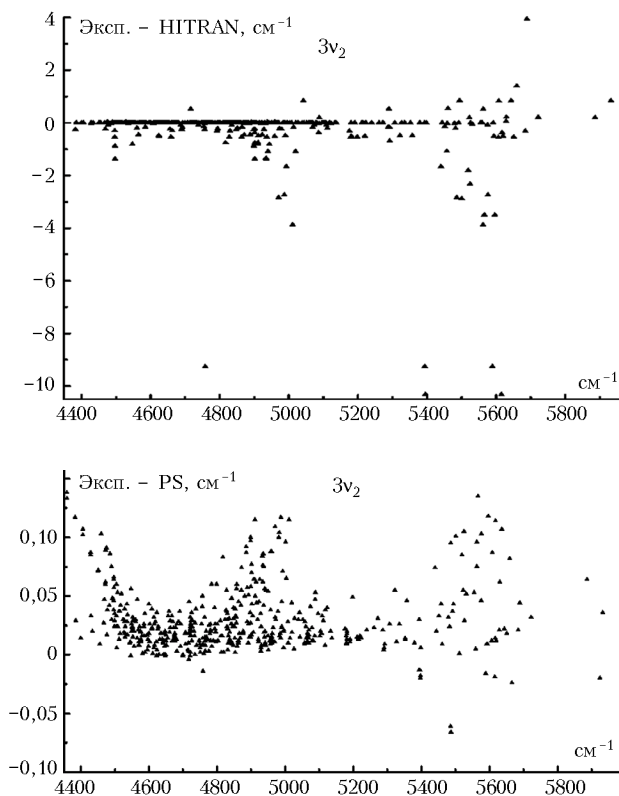


Рис. 4. Сравнение глобальных предсказаний Парtridge и Швенке [6] и спектроскопической компиляции HITRAN-2000 с экспериментальными положениями линий водяного пара для полосы $3v_2$ согласно Михайленко и др. [53]

4. O₃: высокие колебательные состояния и изотопы

Как отмечено выше, вследствие высокой плотности КВ-линий в спектрах озона подавляющее большинство центров и интенсивностей, включенных в атмосферные компиляции параметров спектральных линий для ИК-диапазона, получено в результате расчетов. Поскольку для энергий существенно ниже предела диссоциации молекула достаточно жесткая, локальные методы «а» являются хорошо оправданными для описания вращательных состояний и КВ-резонансных взаимодействий. Такие полужемпирические расчеты, использующие моделирование наблюдаемых линий с помощью варьируемых параметров в эффективных гамильтонианах и моментах переходов [19, 20, 22, 60–64], позволяют получить точность, близкую к экспериментальной: $\Delta\nu \sim 10\text{--}100$ кГц в МВ-диапазоне, $\Delta\sigma \sim 10^{-4}$ см⁻¹ для центров и $\Delta I \sim 2\%$ для интенсивностей в лучших обработках для сильных полос в ИК-диапазоне, которая прогрессивно падает до $(1\text{--}3) \cdot 10^{-3}$ по центрам и $\sim 10\text{--}20\%$ по интенсивностям для слабых переходов, в частности для высоких обертонов и комбинационных полос. До волновых чисел $< 3000\text{--}4000$ см⁻¹ весьма полные списки линий по анализам спектров в работах

Фло, Ками-Перре, Ринсланда и других авторов [19, 60] включены в атмосферные компиляции HITRAN, GEISA [1, 2, 60].

В серии работ группы Барба с соавт. [22, 61–63] проанализировано более 20 полос озона, в частности в интервале $3000\text{--}6000$ см⁻¹ (см. недавний обзор Михайленко и др. [64], включающий более полный список литературы), в которых получены центры и интенсивности линий, соответствующие переходам с $\Delta V \leq 6$. Для интерпретации этих экспериментальных спектров оказалось необходимым учитывать и как можно более точно моделировать многочисленные резонансные взаимодействия $(v_1 v_2 v_3) \leftrightarrow (v'_1 v'_2 v'_3)$ разных типов, в том числе необычные резонансы с очень большими суммарными разностями колебательных чисел вплоть до $\Delta V = 8,9$, например $(310) \leftrightarrow (041)$, $(401) \leftrightarrow (024)$, $(123) \leftrightarrow (330)$, $(015) \leftrightarrow (080)$ и т.д. [64]. Учет многочисленных резонансных взаимодействий приводит к *перекрываниям классических полиад озона*, и информация по параметрам взаимодействий часто не может быть получена из анализов предшествующих полос в рамках локальных методов. В расширенные полиады оказывается необходимым включать многие «темные» состояния, которые не наблюдаются экспериментально, но приводят к локализованным резонансам, существенно возмущающим наблюдаемые полосы.

Это ставит задачу о глобальном исследовании (предсказании) всех высоких колебательных состояний озона методом «в». В работах [48, 49] ФПЭ молекулы ¹⁶O₃ получена из обратной спектроскопической задачи с использованием всех известных экспериментальных центров колебательных HRS-полос до 5600 см⁻¹, вращательных подуровней до $V = 4$ $J = 5$ и нового подхода к оптимизации МС (см. раздел 2). Средняя точность воспроизведения центров всех 85 полос ¹⁶O₃, наблюдаемых в спектрах высокого разрешения из потенциальной функции, составляет $0,08$ см⁻¹. Экстраполяционные тесты показали очень хорошую предсказательную способность ФПЭ [48, 49] для колебательных состояний ¹⁶O₃ вплоть до предела диссоциации и даже выше его: не включенные в обработку уровни, полученные в DRRS-экспериментах низкого разрешения (Чанг и др. [65]) рассчитываются с экспериментальной точностью. Вращательная экстраполяция $J = 5 \rightarrow J = 10$ для 26 полос дает погрешность $\sim 0,06$ см⁻¹ [48], редко достижимую в глобальных расчетах. Надежная оценка ФПЭ молекулы озона неэмпирическими методами стала возможна лишь в последние месяцы: первая глобальная *ab initio* ФПЭ озона опубликована Зибертом, Шинке и др. в 2002 г. [66]. Ее точность ($\text{RMS}_{\text{vib}} \sim 5$ см⁻¹) уступает точности эмпирической ФПЭ, однако она дает оценки потенциальной функции для ядерных конфигураций (кольцевой озон), не достижимых в современных спектроскопических экспериментах. *Ab initio* расчеты [66, 67] подтверждают физически обоснованное поведение спектро-

скопически определенной ФПЭ [48, 49] в ряде качественно важных аспектов: обе ФПЭ показывают наличие барьера к диссоциации (дискуссионный вопрос) и отлично согласуются с экспериментальным значением D_0 , дают хорошее согласие для равновесной конфигурации озона и двухатомного фрагмента, согласуются в значениях барьера к линейной конфигурации и энергии одновременного разрыва двух О–О-связей.

Другая насущная необходимость глобальных расчетов связана с изотопическими предсказаниями. Согласно оценкам Барба и др. [68] плотность КВ-линий в экспериментальных спектрах озона, обогащенного ^{18}O , составляет ~ 200 линий/ см^{-1} . Отсюда необходимость предсказаний темных полос и партнеров по резонансам. В недавней работе [69] предпринят следующий этап для модели «в»: определение изотопически инвариантной ФПЭ из одновременной обработки спектроскопических данных по всем изотопическим модификациям озона. Средняя точность центров колебательных полос для измеренных полос ^{18}O -содержащих изотопов 668, 686, 688, 868, 888 [70–72]

до 5600 см^{-1} , а также ^{17}O -содержащих изотопов 667, 676 [20] в настоящей версии ФПЭ [69] составляет $\text{RMS}_{\text{vib}} \sim 0,2\text{ см}^{-1}$.

Информация по глобальным расчетам и молекулярным свойствам озона (ФПЭ, ФДМ, уровни энергии до диссоциации для $^{16}\text{O}_3$ и до 5000 см^{-1} , $V_{\text{max}} = 5$, для всех ^{18}O -содержащих изотопов, рис. 5) наряду с прецизионными расчетами спектров по локальным моделям «а» вместе с параметрами полиад и моментов переходов и экспериментальными спектрами содержится в специализированной информационной системе S&MPO (Spectroscopy and Molecular Properties of Ozone), разработанной совместно лабораториями GSMA (Реймский университет) и ЛТС ИОА (Томск) [10–12]. Система содержит банк данных, более полный, чем HITRAN, GEISA, в диапазоне $3000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$, является Интернет-доступной (на двух эквивалентных сайтах <http://ozone.univ-reims.fr> и <http://ozone.iao.ru>), интерактивной, позволяет получать синтетические спектры и сравнивать их с экспериментальными.

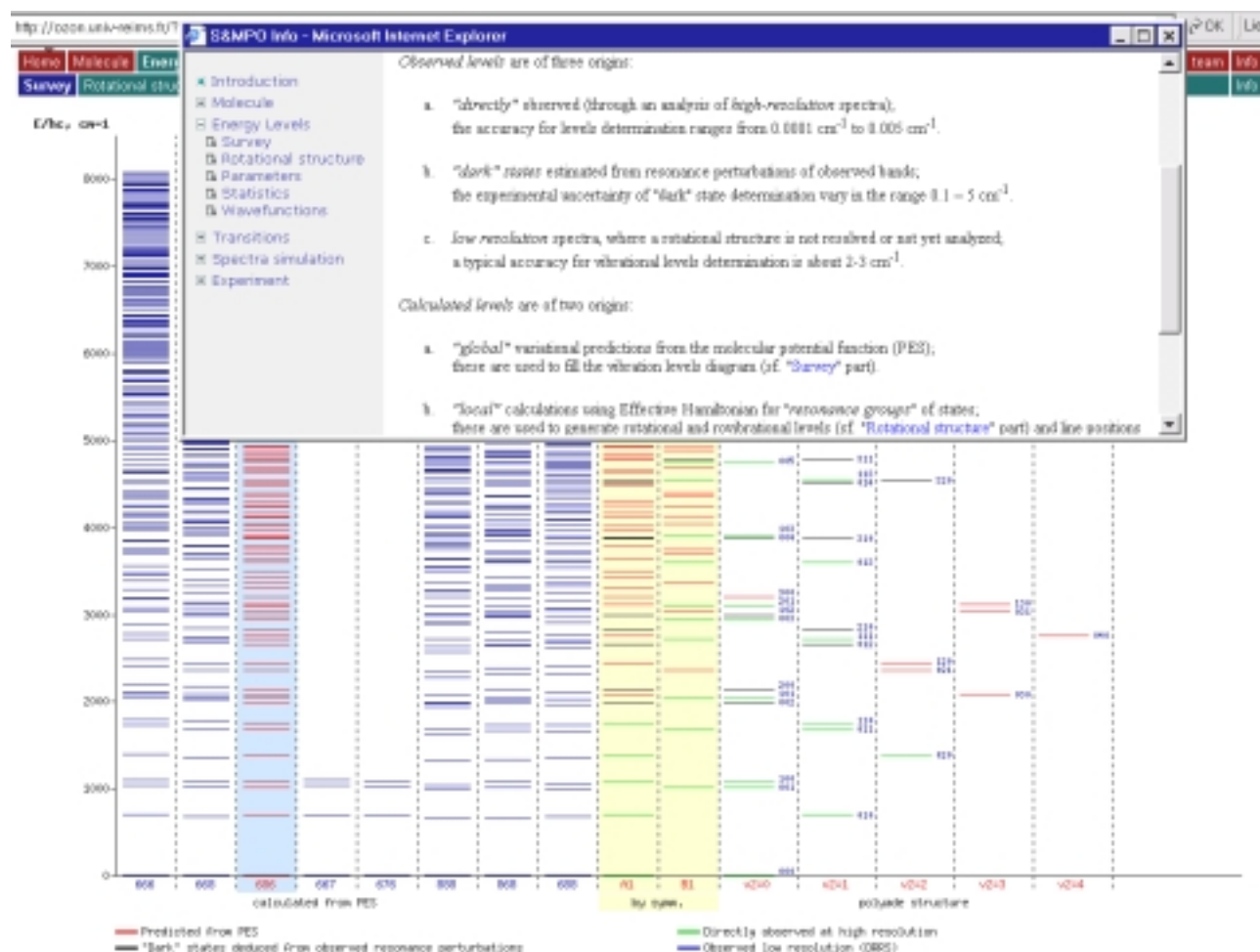


Рис. 5. Глобальные расчеты колебательных состояний изотопических модификаций озона в информационной системе S&MPO [10–12]. Для $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ при расчете и идентификации использована изотопически инвариантная ФПЭ [69]

5. H₂S/D₂S/HDS: аномалии в интенсивностях

Интенсивности спектральных линий являются наиболее важной характеристикой для многих атмосферных приложений, прямо связанной с определением концентраций молекулярных компонент. Иррегулярности и отклонения от нормального поведения присутствуют в отдельных полосах многих молекул и являются проблемой для корректного теоретического моделирования.

В этом разделе кратко рассмотрим экстремальные проявления аномалий в интенсивностях изотопических модификаций H₂S:

1) основные полосы (ν_1 и особенно ν_3) намного слабее ряда комбинационных полос с $\Delta V = 2,3$;

2) необычная асимметрия между ветвями (подавление P -ветвей) в ряде полос B -типа;

3) аномальное вращательное распределение интенсивностей в ν_3 по отношению к типам переходов.

Анализ экспериментальных спектров проведен в сериях работ Эмерсона, Лещюги-Фоссат и в недавней серии исследований Браун, Науменко, Фло, Кампарга и др. (см. [21, 73, 74] и приведенную в них литературу).

Попытки объяснить эти аномалии из расчетов *ab initio* и получить согласие с наблюдаемыми спектрами долгое время не приводили к успеху: расчеты HRMS [75] в глобальном подходе давали завышение интенсивностей фундаментальной полосы ν_3 более чем на порядок, приводя также к качественно неправильному вращательному распределению интенсивностей (особенно в Q -ветви). С другой стороны, эмпирические и *ab initio* определения первых производных дипольного момента приводили к совершенно несогласующимся результатам.

Недавний анализ *ab initio* ФДМ [9] показал, что требования, предъявляемые к точности определения МС в таких случаях, являются гораздо более высокими: в силу специфической формы ФДМ («плоская долина» вблизи равновесной конфигурации) расчеты интенсивностей являются исключительно неустойчивыми и чувствительными к малым ошибкам в ФДМ, что делает необходимой точность ФДМ $\sim 10^{-2}$ – 10^{-4} Д на порядки более высокую, чем для «нормальных» молекул. Это обстоятельство делает необходимым также пересмотреть [76] традиционную итеративную схему эмпирического определения производных дипольного момента в эффективных методах. Новая *ab initio* функция дипольного момента [9] позволяет объяснить наблюдаемые аномалии (рис. 6, 7).

Следующий этап в работах [50, 77] состоял в оптимизации ФПЭ и ФДМ по спектроскопическим данным с последующим созданием расчетного банка данных по спектрам сульфидов водорода в модели «в». Пробная версия такого банка глобальных расчетов сформирована в GSMA (Реймский университет) в сотрудничестве с ЛТС ИОА (Томск) и содержит следующую информацию [78]:

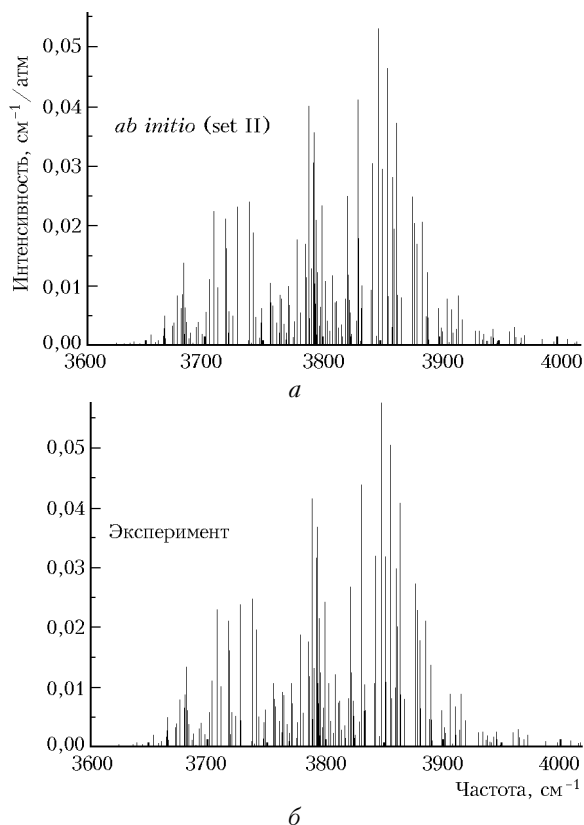


Рис. 6. Полоса $\nu_2 + \nu_3$ молекулы H₂S: сравнение *ab initio* (а) [9] и экспериментальных (б) [21] интенсивностей. Погрешность расчета интегральной интенсивности полосы $(S_{\text{obs}} - S_{\text{ab initio}})/S_{\text{obs}} = 4\%$

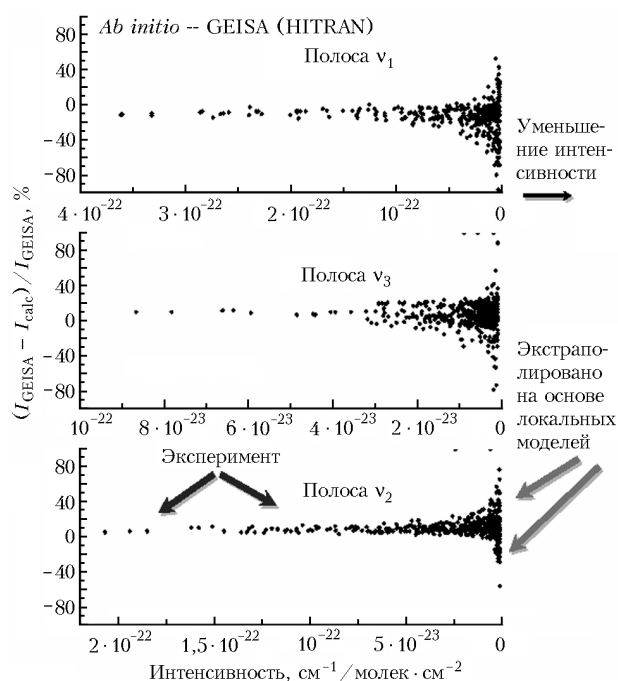


Рис. 7. Сравнение интенсивностей, рассчитанных с *ab initio* функцией дипольного момента [9] для КВ-переходов 1-й триады H₂S с полуэмпирическими значениями банков спектральных параметров [1, 2]. Вертикальная шкала: относительные различия; левая часть рисунка соответствует наблюдаемым интенсивностям сильных линий

Соответствие между экспериментом и глобальным расчетом для интенсивностей
линий полос $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$ и $3\nu_2$

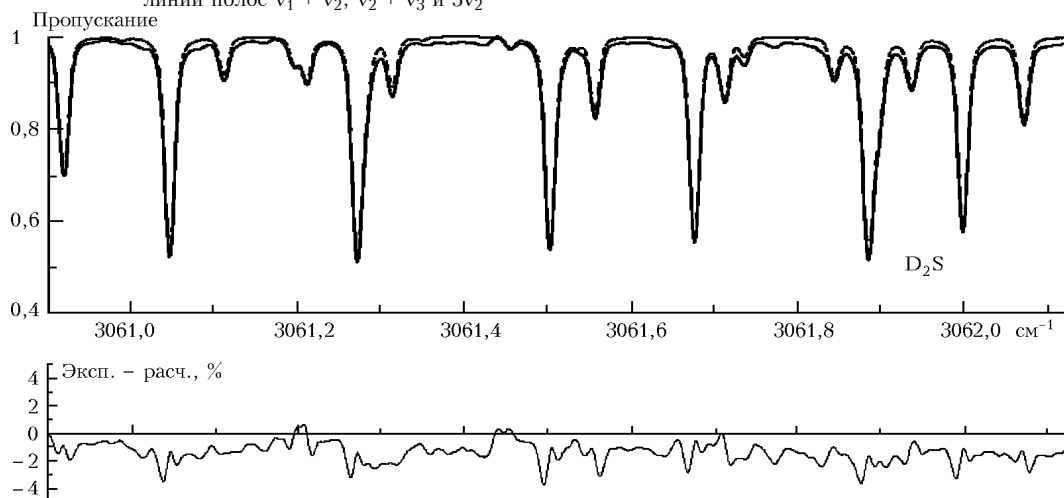


Рис. 8. Сравнение предсказаний по интенсивностям D_2S [77, 78] с более поздними экспериментами (Л. Регалия и др., ФТС Реймса, 2002 г.: $P(D_2S) = 5,73$ торр, $l = 32,16$ м). Положения линий вычислены из ФПЭ [50] с последующей калибровкой по известным экспериментальным уровням (сдвиг $\sim 0,05$ cm^{-1}). Интенсивности D_2S вычислены из Ψ [50] и ФДМ [77] без экспериментальной корректировки

- 9 изотопических модификаций: H_2S , D_2S , HDS с замещениями ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S ;
- интервал 0 – 8000 cm^{-1} ;
- J_{max} , $K_{amax} = 18$;
- отсечка по интенсивностям линий $I > 10^{-27}$;
- N (полос) = 135, N (линий) = 420 000.

Расчеты проведены в компьютерном центре IDRIS-CNRS (г. Орсе). Один из первых примеров применения банка для изучения аномалий в интенсивностях изотопических модификаций, исходя из молекулярных свойств, приведен на рис. 8.

Автор выражает признательность С. Ташкуну, Д. Швенке и П. Енсону за сотрудничество в глобальных расчетах, В. Перевалову, В. Старикову, Х. Зегиру, А. Никитину и Ж.П. Шампю в исследовании эффективных моделей, П. Росмусу, Т. Куру, Э. Энону в *ab initio* расчетах, А. Барбу и С. Михайленко в анализе экспериментальных спектров и работе по S&MPO совместно с Ю. Бабиковым, сотрудникам GSMA и ИОА, внесшим вклад в совместные работы, а также многим коллегам, предоставившим неоценимую информацию по экспериментальным спектрам.

Поддержка проекта PICS CNRS – РФФИ, а также предоставление компьютерных ресурсов IDRIS-CNRS были весьма существенны для реализации исследований.

1. L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi, The HITRAN molecular spectroscopic database, JQSRT **60**, 665–710 (1998).
2. Jacquinet-Husson N., Arié E., Ballard J., Barbe A., Bjaeraker G., Bonnet B., Brown L.R., Camy-Peyret C., Champion J.-P., Chédin A., Chursin A., Clerbaux C., Duxbury G., Flaud J.-M., Fourrié N., Fayt A., Granier G., Gamache R., Goldman A., Golovko V.I., Guelachvili

- G., Hartmann J.M., Hilico J.C., Hillman J., Lefuvre G., Lellouch E., Mikhaïlenko S.N., Naumenko O.V., Nemtchinov V., Newnham D.A., Nikitin A., Orphal J., Perrin A., Reuter D.C., Rinsland C.P., Rosenmann L., Rothman L.S., Scott N.A., Selby J., Sinitza L.N., Sirota J.N., Smith A.M., Smith K.M., Tyuterev V.I., Tipping R.H., Urban S., Varanasi P., Weber M. The 1997 spectroscopic GEISA databank, JQSRT **62**, 205 (1999).
3. Pickett H.M., Poynter R.L., Cohen E.A., Delitsky M.L., Pearson J.C., Muller H.S.P. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog, JQSRT **60**, 883 (1998).
4. Tyuterev V.I., Babikov Yu.L., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Nikitin A., Champion J.-P., Hilico J.C., Loete M., Pierre C.L., Pierre G. and Wenger Ch., T.D.S. spectroscopic databank for spherical tops, JQSRT **52**, 459–480 (1994).
5. C. Wenger et J.-P. Champion, Spherical Top Data System (STDS) software for the simulation of spherical top spectra, JQSRT **59**, 471 (1998).
6. H. Partridge, D.W. Schwenke, The Determination of an Accurate Isotope Dependent Potential Energy Surface for Water from Extensive *ab initio* Calculations and Experimental Data, J.Chem. Phys. **106**, 4618–4639 (1997).
7. D.W. Schwenke, H. Partridge, Convergence testing of the analytical representation of an *ab initio* DMS function of water: Improved fitting yields improved intensities. J. Chem. Phys. **113**, 6592–6597 (2000).
8. J. Tennyson, Computational Molecular Spectroscopy, J. Wiley&Sons, Chichester, (2000).
9. T. Cours, P. Rosmus, and V.I.G. Tyuterev, *Ab initio* dipole moment function of $H_2^{32}S$ and intensity anomalies in rovibrational spectra. J. Chem. Phys. **117**, 5192–5208 (2002).
10. V.I.G. Tyuterev, A. Barbe, S.N. Mikhaïlenko, Yu.L. Babikov, The ozone molecule: S&MPO information system on WEB. State of art in recent studies on molecular properties and high-resolution spectroscopy. The 17th colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Nimègue (sept. 2001).
11. S. Mikhaïlenko, Yu. Babikov, V.I.G. Tyuterev, A. Barbe, The DataBank of Ozone Spectroscopy on WEB (S&MPO), Computational Technologies **7**, 64–70 (2002), (in Russian).

12. Barbe A., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Babikov Yu.L. The spectral and Molecular properties of Ozone (S&MPO) databank, HITRAN conference, 2002.
13. G. Amat, H.H. Nielsen, G. Tarrago, Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules, Dekker, New York, (1971).
14. M.R. Aliev, J.K.G. Watson, Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semirigid Molecules // Molecular Spectroscopy: Modern Research, **III**, Academic Press: San Diego, CA, 1–67 (1985).
15. V.I.G. Tyuterev, V.I. Perevalov, Generalized Contact Transformations for Quasi-Degenerate Levels, Chem. Phys. Lett. **74**, 494–502 (1980).
16. Yu.S. Makushkin, V.I.G. Tyuterev, Perturbation Methods and Effective Hamiltonians // Molecular Spectroscopy, Nauka, Novosibirsk, (1984) (in Russian).
17. J.K.G. Watson, Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric Top Molecules, J. Chem. Phys. **46**, 1935–1949 (1967).
18. J.K.G. Watson // Vibrational Spectra and Structure // Durig. J., Ed. **6**, Elsevier, Amsterdam, pp. 1–89 (1977).
19. J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, V. Malathy Devi, Atlas of Ozon Line Parameters from Microwave to Medium Infrared, Academic Press, New York, (1990).
20. J.-M. Flaud, R. Bacis, The Ozone Molecule: Infrared and Microwave Spectroscopy, Spectrochimica Acta **54A**, 3–16 (1998).
21. L.R. Brown, J.A. Crisp, D. Crisp, O.V. Naumenko, M.A. Smirnov, L.N. Sinitsa, and A. Perrin, J. Mol. Spectrosc. **188**, 148 (1998).
22. A. Barbe, J.J. Plateaux, S.N. Mikhailenko, V.I.G. Tyuterev, Infrared Spectrum of Ozone in the 4600 and 5300 cm^{-1} Regions: High Order Accidental Resonances Through the Analysis of $\nu_1+2\nu_2+3\nu_3-\nu_2$, $\nu_1+2\nu_2+3\nu_3$, and $4\nu_1+\nu_3$ Bands, J. Mol. Spectrosc. **185**, 408–416 (1997).
23. Tyuterev V.I.G. The generating function approach to the formulation of the effective rotation Hamiltonian. Simple closed form model describing strong centrifugal distortion in water type molecules, J. Mol. Spectrosc. **151**, 97–129 (1992).
24. Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N. Calculation of high rotational energies of water molecule using the generation function model, J. Mol. Spectrosc. **170**, 38–58 (1995).
25. Стариков В.И., Тютерева В.И. Теоретическое моделирование внутримолекулярных взаимодействий в спектроскопии нежестких молекул // Оптика атмосф. и океана. 1995. Т. 8. С. 181–200.
26. L.H. Coudert, J. Mol. Spectrosc. **154**, 427–442 (1992).
27. R. Lanquetin, L.H. Coudert, C. Camy-Peyret, High-Lying Rotational Levels of Water: An Analysis of the Energy Levels of the Five First Vibrational States, J. Mol. Spectrosc. **206**, 83–103 (2001).
28. V.I. Starikov, V.I. G. Tyuterev, Intramolecular Ro-Vibrational Interactions and Theoretical Methods in the Spectroscopy of Nonrigid Molecules, Tomsk: SB RAS, (1997), 230 p. (in Russian).
29. Champion J.-P., Loete M., and Pierre G. Spherical spectra // Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium. San Diego: Academic Press, 1992. P. 339–422.
30. Nikitin A., Champion J.-P., Tyuterev V.I.G. Improved algorithms for the modeling of vibrational polyads of polyatomic molecules: application to T_d , O_h , and C_{3v} molecules, J. Mol. Spectrosc. **182**, 72–84 (1997).
31. Nikitin A., Champion J.-P., Tyuterev V.I.G., Brown L.R., Mellau G., Lock M. The infrared spectrum of CH_3D between 900 and 3200 cm^{-1} , extended assignment and modeling, J. Mol. Structure. 2000. V. 517–518. P. 1–24.
32. Nikitin A., Champion J.-P., Tyuterev V.I.G., The MIRS computer package for modelling the rovibrational spectra of polyatomic molecules, JQSRT, special HITRAN issue, 2003 (to be published).
33. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., and Tyuterev V.I.G. Global fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach, JQSRT **60**, 785–801 (1998).
34. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., and Tyuterev V.I.G. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach, JQSRT **62**, 571–598 (1999).
35. Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., and 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. P. 28–41.
36. S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J.L. Teffo, A.D. Bykov, and N.N. Lavrent'eva, CDSD-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank, JQSRT, special HITRAN issue, 2003 (to be published).
37. K. Sarka, J. Demaison, Perturbation Theory, Effective Hamiltonians and Force Constants // Computational Molecular Spectroscopy, J. Wiley, Chichester, (2000).
38. V.I.G. Tyuterev, V.I. Perevalov, V.I. Starikov, Method of Effective Operators in Theory of High-Resolution Molecular Spectra // Modern Problems of Optics and Spectroscopy, TGU, Tomsk, (2001) (in Russian).
39. V.I.G. Tyuterev, Effective Hamiltonians and Perturbation Theory for Quantum Bound States of Nuclear Motion in Molecules // Symmetry and perturbation theory, World Scientific Publishing, 254–266 (2002).
40. S.E. Choi, J.C. Light, Highly Excited Vibrational Eigenstates of Nonlinear Triatomic Molecules. Application to H_2O , J. Chem. Phys. **97**, 7031–7054 (1992).
41. J.R. Henderson, C.R. Le Sueur, J. Tennyson, Comput. Phys. Commun. **75**, 379 (1993).
42. M.J. Bramley, T. Carrington, Jr., A General Discrete Variable Method to Calculate Vibrational Energy Levels of Three- and Four-Atom Molecules, J. Chem. Phys. **99**, 8519–8541 (1993).
43. P. Jensen, New Morse Oscillator-Rigid Bender Internal Dynamics (MORBID) Hamiltonian for Triatomic Molecules, J. Mol. Spectrosc. **128**, 478–501 (1988).
44. D.W. Schwenke, Variational Calculations of Rovibrational Energy Levels and Transition Intensities for Tetraatomic Molecules, J. Phys. Chem. **100**, 2867–2884 (1996).
45. W. Gabriel, E.-A. Reinsch, P. Rosmus, S. Carter, N.C. Handy, Theoretical integrated vibrational band intensities of water vapor, J. Chem. Phys. **99**, 897 (1993).
46. P. Jensen, P. Bunker, Computational Molecular Spectroscopy, J. Wiley&Sons, Chichester, (2000).
47. Rothman L.S., Wattson R.B., Gamache R.R., Goorvitch D., Hawkins L.R., Selby J.E.A., HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database, JQSRT, in preparation.
48. V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun., P. Jensen, A. Barbe and T. Cours, Determination of the Effective Ground State Potential Energy Function of Ozone from High Resolution Infrared Spectra, J. Mol. Spectrosc. **198**, 57–76 (1999).
49. V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, P. Jensen, T. Cours, A. Barbe, M. Jacou, Variational EKE-Calculations of Rovibrational Energies of the Ozone Molecule from an Empirical Potential Function, Chem. Phys. Lett. **316**, 271–279 (2000).
50. V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, and D.W. Schwenke, An accurate isotopically invariant potential function of the

- hydrogen sulphide molecule, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 223–234 (2001).
51. *Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun*, private communication.
 52. *S.N. Mikhailenko, Vl.G. Tyuterev, K.A. Keppler, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, G. Mellau, S. Klee, K.N. Rao*, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 330–349 (1997).
 53. *S.N. Mikhailenko, Vl.G. Tyuterev, V.I. Starikov, K.K. Albert, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, G. Mellau, C. Camy-Peyret, R. Lanquetin, J.-M. Flaud and J.W. Brault*, Water spectra in the 4200–6250 cm^{-1} region: extended analysis of $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$, and $3\nu_2$ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long-path observations, *J. Mol. Spectrosc.* **213**, 91–121 (2002).
 54. *L.P. Giver, C. Chackerian, Jr., and P. Varanasi*, Visible and near-infrared 161 line intensity corrections for HITRAN-96, *JQSRT* **66**, 101–105 (2000).
 55. *M. Carleer, A. Jenouvrier, A.C. Vandaele, P. Bernath, M-F. Mérienne, R. Colin, N.F. Zobov, O.L. Polyansky, J. Tennyson and V.A. Savin*, The near infrared, visible, and near ultraviolet overtone spectrum of water, *J. Chem. Phys.* **111**, 2444–2450 (1999).
 56. *N.F. Zobov, O.L. Polyansky, J. Tennyson, S.V. Shirin, R. Nassar, T. Hirao, P.F. Bernath, L. Wallace*, Using Laboratory Spectroscopy to Identify Lines in the K- and L-Band Spectrum of Water in a Sunspot, *The Astrophysical Journal* **530**, 994–998 (2000).
 57. *O. Naumenko, A. Campargue, E. Bertseva, D. Schwenke*, Experimental and ab initio Studies of the HDO Absorption Spectrum in the 13 165 – 13 500 cm^{-1} Spectral Region, *J. Mol. Spectrosc.* **201**, 297–309 (2000).
 58. *S.N. Mikhailenko, Vl.G. Tyuterev, G. Mellau*, (000) and (010) States of H_2^{18}O : Analysis of Rotational Transitions in Hot Emission Spectrum in the 400–850 cm^{-1} Region, *J. Mol. Spectrosc.*, accepted (2002).
 59. *Быков А.Д., Сунца Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
 60. *C.P. Rinsland, J.-M. Flaud, A. Perrin, M. Birk, G. Wagner, A. Goldman, A. Barbe, M.-R. De Backer-Barilly, S.N. Mikhailenko, Vl.G. Tyuterev, M.A.H. Smith, V. Malathy Devi, D.C. Benner, F. Schreier, K.V. Chance, J. Orphal, T.M. Stephen*, Spectroscopic Parameters for Ozone and Its Isotopes: Recent Measurements, Outstanding Issues, and Prospects for Improvements to HITRAN, *JQSRT*, special HITRAN issue, 2003 (to be published).
 61. *A. Barbe, A. Chichery, Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, S.N. Mikhailenko*, Infrared High-Resolution Spectra of Ozone in the Range 5500–5570 cm^{-1} : Analysis of $\nu_2+5\nu_3$ and $\nu_1+\nu_2+4\nu_3$ Bands, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, 2559–2569 (1998).
 62. *A. Barbe, S.N. Mikhailenko, J.J. Plateaux, Vl.G. Tyuterev*, Analysis of the $2\nu_1+\nu_2+2\nu_3$ Band of Ozone, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 333–341, (1997).
 63. *A. Barbe, A. Chichery, Vl.G. Tyuterev, J.J. Plateaux*, Analysis of High Resolution Measurements of the $\nu_1+5\nu_3$ Band of Ozone: Coriolis Interactions with the $6\nu_3$ and $3\nu_1+\nu_2+2\nu_3$ Bands, *Molecular Physics* **94**, 751–757 (1998).
 64. *S.N. Mikhailenko, A. Barbe, Vl.G. Tyuterev, A. Chichery*, High Resolution IR Spectra of the Ozone Molecule, *Atmospheric and Oceanic Optics* **12**, 771–785 (1999).
 65. *B.Y. Chang, C.Y. Kung, C. Kittrell, C.W. Hsiao, B.R. Johnson, S.G. Glogover, J.L. Kinsey*, High-Accuracy Measurement of Vibrational Raman Bands of Ozone at 266 and 270 nm Excitations, *J. Chem. Phys.* **101**, 1914–1922 (1994).
 66. *R. Siebert, P. Fleurat-Lessard, R. Schinke, M. Bittererova, and S.C. Farantos*, The vibrational energies of ozone up to the dissociation threshold: dynamics calculations on an accurate potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **116**, 9749–9767 (2002).
 67. *P. Rosmus, P. Palmieri, R. Schinke*, The asymptotic region of the potential energy surface relevant for the $\text{O}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ reaction, *J. Chem. Phys.* **117**, 4871–4877 (2002).
 68. *Barbe A., Tyuterev Vl.G., Tashkun S.A., De Backer-Barilly M.-R., Bourgeois M.T.* New analysis of dense spectra of ozone isotopic species $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ assisted with global predictions. MODAS Irkutsk, Russia, 25–29 juin 2001.
 69. *Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, and A. Barbe*, An accurate isotopically invariant potential function of the ozone molecule near the open state equilibrium determined from spectroscopic data, to be published.
 70. *A. Chichery, A. Barbe, Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun*, High Resolution IR Spectra of ^{18}O -Enriched Ozone: Band Centers of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, and $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 347–349 (2001).
 71. *De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev Vl.G., Chichery A., Bourgeois M.T.*, High-Resolution IR Spectra of the $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ in the range 900–5000 cm^{-1} , *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 454–464 (2002).
 72. *De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tashkun S., Tyuterev Vl.G.*, The $5\nu_3$ bands of ^{18}O enriched ozone: line positions of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, *Molecular Physics* **100**, 3499–3506 (2002).
 73. *A. Flaud, O. Vattinen, and A. Campargue*, *J. Mol. Spectrosc.* **190**, 262 (1998).
 74. *O. Naumenko and A. Campargue*, H_2^{32}S : First Observation of the (70[±],0) Local Mode Pair and Updated Global Effective Vibrational Hamiltonian, *J. Mol. Spectrosc.* **210**, 224–232 (2001).
 75. *J. Senekowitsch, S. Carter, A. Zilch, H.-J. Werner, N.C. Handy and P. Rosmus*, *J. Chem. Phys.* **90**, 783–794 (1989).
 76. *O.N. Sulakshina, Yu. Borkov and Vl.G. Tyuterev*, Calculating parameters of the H_2S molecule dipole moment function. *Atmospheric and Oceanic Optics.* **14**, 753–761 (2001).
 77. *Vl.G. Tyuterev, D.W. Schwenke and S.A. Tashkun*, Intensities of isotopic species of hydrogen sulphide molecule from an accurate potential and dipole moment functions, *J. Chem. Phys.*, in preparation (2002).
 78. *Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, L. Regalia and Yu. Borkov*, Global calculations of IR transitions of 9 isotopic species H_2S , D_2S , HDS with substitutions ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and simulations of high-resolution spectra. Work in progress (2003).

Vl.G. Tyuterev. Recent advance in global variational and effective calculations of line positions and intensities of triatomic molecules: some features of a new generation of spectroscopic databanks.

Theoretical methods currently used for calculations and modelling of line position and intensities for rovibrational transitions in high-resolution molecular spectra are briefly reviewed. Problems related to an accurate description of bands corresponding to large ΔV , to high rovibrational states and intensity anomalies are illustrated with examples for isotopic species of O_3 , H_2S , H_2O molecules. Some features of a new generation of spectroscopic databanks which contain information on potential/dipole moment functions and global predictions are discussed.