

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Егоров Олег Викторович

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ
ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ НАГРЕТЫХ ГАЗОВ
 H_2O , H_2S , SO_2 И NO_2

01.04.05 – Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Войцеховская Ольга Кузьминична

Томск – 2016

Введение.....	4
1 Анализ современных методов расчёта параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка.....	16
1.1 Метод эффективных операторов.....	17
1.2 Вариационные методы.....	22
1.3 Метод аппроксимаций Паде.....	26
1.4 Проблема расчёта интенсивностей линий «горячих» переходов молекул типа асимметричного волчка.....	31
1.5 Выводы.....	37
2 Разработка математических моделей, описывающих интенсивности линий высоковозбуждённых переходов H ₂ O.....	39
2.1 Применение аппроксимации Паде для описания центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полосы ν_2 H ₂ O.....	41
2.2 Повышение точности предсказательных расчётов интенсивностей спектральных линий H ₂ O посредством Паде-аппроксимации.....	52
2.3 Вычисление интенсивностей вращательных линий H ₂ O для переходов между высоковозбуждёнными уровнями энергии.....	53
2.4 Использование приближения симметричного волчка для расчёта интенсивностей «горячих» линий H ₂ O.....	57
2.5 Выводы.....	61
3 Проведение экстраполяционных расчётов параметров спектральных линий «горячих» полос серосодержащих асимметричных молекул (H ₂ S и SO ₂) на основе новых наборов параметров функции дипольного момента.....	63
3.1 Анализ параметров функции дипольного момента H ₂ S, найденных из различных колебательных моментов переходов.....	69
3.2 Определение параметров второго порядка функции дипольного момента SO ₂ с применением колебательных моментов переходов полос ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$, рассчитанных из ab initio интенсивностей линий.....	74
3.3 Формирование высокотемпературной базы данных параметров спектральных линий H ₂ S в терагерцовом и инфракрасном диапазонах.....	78
3.4 Расчёт параметров спектральных линий SO ₂ для разработки оптических методов бесконтактной диагностики реактивных двигателей.....	89
3.5 Верификация параметров спектральных линий H ₂ S, представленных в HITRAN2012 и GEISA2009, с использованием результатов настоящей работы и экспериментальных	

данных.....	96
3.6 Анализ точности расчётов спектральных параметров SO ₂ с применением измеренных данных и ab initio вычислений.....	100
3.7 Выводы.....	105
4 Сравнение «локального» и «глобального» методов эффективных операторов для расчёта центров и интенсивностей линий NO ₂	108
4.1 Расчёт производных функции дипольного момента NO ₂ до второго порядка включительно с использованием экспериментальных колебательных моментов переходов полос ν_1 , ν_2 , ν_3 , $2\nu_3$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_2+\nu_3$	112
4.2 Применение «локального» метода эффективных операторов для вычисления высокотемпературных параметров спектральных линий NO ₂ в интервале 0 – 3700 см ⁻¹	116
4.3 Сравнение показателей поглощения NO ₂ , полученных на основе «локального» и «глобального» списков высокотемпературных параметров спектральных линий, с экспериментальными данными.....	124
4.4 Выводы.....	129
Заключение.....	131
Список использованных источников и литературы.....	137
Приложение А. Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	159
Приложение Б. Пример использования высокотемпературных параметров спектральных линий NO ₂ и SO ₂ для решения прямой задачи оптики газовых сред.....	162
Приложение В. Решение обратной задачи оптики газовых сред на основе высокотемпературных параметров спектральных линий газов.....	165

Актуальность темы исследования

Спектральные характеристики высокотемпературных газообразных соединений необходимы для многих приложений, требующих определения качественного и количественного состава газовых сред [1–7]. Нагретые газы образуются при сжигании топлив, в результате извержений вулканов, присутствуют в звёздных и планетарных космических объектах [8–13]. Сегодня возрастает актуальность разработки методов дистанционной диагностики функционирования реактивных двигателей, применение которых основывается на знании спектров выхлопных газов. Дистанционные методы, в сравнении с традиционными методами забора проб, не оказывают влияние на поле потока и могут использоваться в режиме реального времени [14–26]. Основными газовыми компонентами выхлопов, помимо оксидов водорода и углерода, являются и оксиды других веществ, таких как серы и азота [14, 16, 17, 20, 22, 25, 26]. Применение дистанционных методов актуально для вулканологии, так как непрерывное детектирование вулканических газов позволяет изучать сложные физико-химические процессы, происходящие внутри вулканов, и прогнозировать наступление извержений [27–30].

Исследование спектров нагретых газов имеет экспериментальные и теоретические трудности. К экспериментальным следует отнести повышенную химическую активность нагретых газов с внутренними стенками кюветы, приводящую к нежелательным химическим соединениям, вносящим погрешность в измерения. Наряду с этим существует сложность поддержания однородных термодинамических условий по всей длине кюветы. Идентификация отдельных линий в спектрах высокого разрешения осложняется перекрыванием «горячих» и «холодных» линий поглощения. Увеличение интенсивностей слабых при комнатной температуре «горячих» линий происходит вследствие возрастания заселённости верхних энергетических уровней молекулы. С теоретической точки зрения расчёт центров и интенсивностей «горячих» спектральных линий требует разработки специальных физико-математических моделей, обладающих высокой предсказательной способностью, так как эмпирические параметры моделей определяются на основе спектров, измеренных при комнатной температуре.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время спектры поглощения газов активно исследуются в терагерцовом и инфракрасном диапазонах при комнатной температуре. Параметры спектральных линий (центр, интенсивность, коэффициенты уширения, идентификация линии и др.) для нескольких десятков

газов, определённые из измеренных спектров поглощения, содержатся в международных спектроскопических базах данных, наиболее популярные из которых – HITRAN2012 [31, 32], GEISA2009 [33, 34], JPL [35, 36], CDMS [37, 38], информационная система «SPECTRA» [39] и др. Международная база данных HITEMP2010 [40, 41] является источником высокотемпературных параметров спектральных линий только для пяти молекул (H_2O , CO_2 , CO , NO и OH), среди которых только одна молекула типа асимметричного волчка (H_2O).

Проблема расчёта высокотемпературных параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка, в частности водяного пара, решается в литературе главным образом разработкой математических моделей, описывающих энергии высоковозбужденных колебательно-вращательных уровней. Построение новых моделей осуществляется на базе вариационного исчисления, а также с использованием дробно-рациональных выражений в виде аппроксимации Паде и её разновидностей. Превалирование количества работ по изучению уровней высоковозбуждённых энергий над работами, связанными с интенсивностями «горячих» линий, вызвано возможностью определения центров «горячих» линий, например, из анализа солнечного спектра. Однако извлечение интенсивностей поглощения «горячих» линий напрямую из солнечного спектра невозможно, а измеряемые при комнатной температуре их значения малы и имеют большие погрешности. Включение в обработку таких линий может привести к неправильным предсказательным расчетам при высоких температурах. Интенсивности некоторых линий H_2O , включённые в базу данных HITEMP2010, имеют завышенные значения, что следует из результатов недавней верификации этой базы с измеренными с разрешением 1 см^{-1} коэффициентами пропускания при температурах порядка 1000 K [42, 43]. Это подтверждает необходимость разработки новых физико-математических моделей, имеющих высокую предсказательную способность к описанию интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка. Особенностью данной задачи является то, что корректный расчёт величины интенсивности линии зависит от учёта центробежных эффектов как в операторе дипольного момента, так и в значениях собственных векторов гамильтониана.

Актуальность выбранного исследования следует также из его поддержки стипендиями фонда некоммерческих программ «Династия» (2013–2015 гг.), стипендиями президента Российской Федерации молодым учёным и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2016–2018 годы (приказ № 375 от 5.04.2016) и аспирантам, осваивающим образовательные программы высшего образования, на 2015/2016 и 2016/2017 учебные года (приказ № 1132 от 13.10.2015 и приказ № 1138 от 5.09.2016) и стипендией имени Д.И.

Менделеева Томского государственного университета для аспирантов естественных факультетов в 2016 году.

Цели и задачи диссертационной работы

Цели исследования – разработка новых физико-математических моделей, имеющих высокую предсказательную способность к описанию интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка по сравнению с моделью эффективного дипольного момента; расчёт высокотемпературных параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка (H_2S , SO_2 и NO_2), отсутствующих в международной спектроскопической базе данных HITEMP2010.

Для достижения указанных целей необходимо решить следующие задачи:

1. Описание центробежных эффектов в интенсивностях линий высоковозбуждённых переходов молекул типа асимметричного волчка с экспериментальной погрешностью с использованием аппроксимации Паде. Оценка точности предсказательных расчётов разработанной модели с применением результатов последних измерений интенсивностей линий полосы ν_2 H_2O и *ab initio* расчётов интенсивностей вращательных линий полосы (000) – (000) H_2O до $K_a \leq 25$ и $J \leq 30$.

2. Применение приближения симметричного волчка для расчёта интенсивностей «горячих» линий ($K_a \geq 10$ и $J \leq 30$) молекул типа асимметричного волчка. Установление границ достоверности физической модели. Апробация разработанной модели посредством расчёта интенсивностей «горячих» линий основного колебательного состояния H_2O с использованием точной методики, приближения симметричного волчка и результатов *ab initio* расчётов.

3. Проведение экстраполяционных расчётов параметров спектральных линий «горячих» полос серосодержащих асимметричных молекул (H_2S и SO_2) с учётом колебательно-вращательных резонансов и центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента и с применением определённых в данной работе наборов параметров функции дипольного момента. Формирование списков (баз данных) высокотемпературных параметров спектральных линий данных молекул. Верификация полученных результатов.

4. Определение параметров второго порядка функции дипольного момента NO_2 . Вычисление центров и интенсивностей линий «холодных» и «горячих» полос NO_2 в рамках метода эффективных операторов с учётом спин-вращательного взаимодействия. Формирование базы данных параметров спектральных линий NO_2 . Верификация результатов расчётов данной работы и вычислений на основе «глобального» метода эффективных операторов с привлечением доступных экспериментальных данных.

5. Создание веб-страницы для свободного доступа к скачиванию списков высокотемпературных параметров спектральных линий H_2S , SO_2 и NO_2 , сформированных в данной работе.

Методы исследования

Для решения поставленных задач применялись следующие методы: метод эффективных операторов, формализм аппроксимаций Паде и Паде-Бореля, численные методы нахождения собственных значений и собственных векторов эрмитовых операторов и метод наименьших квадратов. Программная реализация разработанных алгоритмов расчёта осуществлена с использованием языка программирования Delphi и программного комплекса Maple 17.

Положения, выносимые на защиту:

I. Центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента полос типа B молекул типа асимметричного волчка описываются математической моделью в виде аппроксимации Паде

$$F^{\text{Паде}}(J, \Delta J, K, \Delta K) = \left(\frac{a_0 + a_1 \cdot J \cdot \Delta J + a_2 \cdot \frac{A(K, \Delta K)}{G} + a_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G} + a_4 \cdot \frac{D(J, K, \Delta J, \Delta K)}{G}}{1 + b_1 \cdot J + b_2 \cdot \frac{A(K, \Delta K)}{G} + b_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G}} \right)^2,$$

в которой J , K и ΔJ , ΔK – квантовые числа нижнего состояния и соответствующие разности квантовых чисел верхнего и нижнего состояний, a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , b_1 , b_2 и b_3 – эмпирические параметры, а G , $A(K, \Delta K)$, $B(K^2)$ и $D(J, K, \Delta J, \Delta K)$ – выражения, представленные в виде произведения матричного элемента направляющего косинуса φ_{zx} в базисе вращательных волновых функций молекулы типа асимметричного волчка и множителей K , ΔK , K^2 и ΔJ . Эта модель справедлива при $0 \leq K_a \leq 25$, $0 \leq J \leq 30$.

II. Интенсивности линий высоковозбуждённых вращательных переходов внутри основного колебательного состояния паров H_2O описываются физической моделью симметричного волчка со среднеквадратичным отклонением от ab initio результатов не более 11 %, если $[2,494 + 0,403 \cdot J] \leq K_a \leq 25$ при $5 \leq J \leq 30$, где [] – знак округления.

III. «Горячие» полосы (т.е. $V_1 + V_2 + V_3 \geq 1$, где V_1 , V_2 и V_3 – колебательные квантовые числа нижнего состояния) газа SO_2 дают вклад более 50 % в величину интегрального показателя поглощения при его моделировании методом полинейного счёта при температурах $T \geq 900$ К. В случае газа H_2S , напротив, величина интегрального показателя поглощения определяется «холодными» полосами (т.е. $V_1 + V_2 + V_3 = 0$), так как вклад «горячих» полос менее 30 % вплоть до температур $T = 1200$ К.

IV. В молекуле NO_2 сильные резонансные взаимодействия типа Кориолиса и центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента приводят к аномалии – смещению значения максимума интегральных интенсивностей «холодных» полос поглощения, в том числе фундаментальных, в область высоких температур ($300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$).

Достоверность первого научного положения подтверждается тем, что математическая модель учёта центробежных эффектов в форме аппроксимации Паде в операторе эффективного дипольного момента получена по правилу вывода Паде-аппроксимаций для конкретного ряда Тейлора, описанного в известной монографии [44]. В качестве исходного ряда Тейлора использовано выражение для матричного элемента эффективного дипольного момента в базисе колебательно-вращательных волновых функций молекулы типа асимметричного волчка, в котором произведена группировка слагаемых по степеням полного углового момента J и его проекции K . Апробация разработанной модели проводилась сравнением с экспериментальными интенсивностями линий полосы ν_2 H_2O , измеренных двумя различными научными коллективами – [45] и [46]. Модель данной работы показала значения среднеквадратичного отклонения теоретических интенсивностей линий от экспериментальных в пределах ошибки измерения 3 %.

Достоверность научного положения II основывается на том, что для численного расчёта вращательных волновых функций молекулы типа асимметричного волчка в качестве базисных применяются вращательные волновые функции молекулы типа симметричного волчка, а коэффициенты разложения – собственные вектора определяются в результате численной диагонализации матрицы эффективного вращательного гамильтониана [47]. В данной работе показано, что квадрат компоненты собственного вектора, соответствующий проекции K_a (K_c), стремится к единице при K_a (K_c) $\rightarrow J$. Тем самым, математическая модель вращательных волновых функций асимметричной молекулы сводима к модели вытянутого (сплюснутого) симметричного волчка при определённых значениях проекции K_a (K_c). Для определения границ применимости симметричного приближения проведен анализ собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана, аппроксимированного методом Паде-Бореля [48], что обеспечило сходимость рядов теории возмущений до $J = 20$ и $K_a = 20$. В результате установлены минимальные значения проекции K_a для любого J в интервале от 5 до 20, при которой относительное отклонение между компонентами собственных векторов, соответствующих проекции K_a , вращательных состояний (J, K_a, K_c) и $(J, K_a, K_c - 1)$ не превышает 1 % и асимметричная молекула (H_2O) переходит в предельный случай (вытянутого) симметричного волчка. Для проверки данного факта проведено сравнение интенсивностей линий H_2O , рассчитанных в симметричном приближении, с результатами *ab initio* расчётов, представленных в базе данных HITEMP2010, полученных на основе наиболее точной

поверхности функции дипольного момента H_2O [49]. Для случая рассматриваемой в данной работе вращательной полосы (000) – (000) H_2O среднеквадратичное отклонение не превысило 11 %.

Обоснованность положения III основана на результатах расчётов центров и интенсивностей линий «горячих» полос H_2S и SO_2 , проведенных автором данной работы посредством известного метода эффективных операторов, в рамках которого проводится численная диагонализация матрицы эффективного вращательного гамильтониана, содержащая операторы колебательно-вращательных резонансных взаимодействий и применяется оператор эффективного дипольного момента [47]. Для расчёта колебательных моментов переходов «горячих» полос автором определён набор параметров функции дипольного момента до второго порядка включительно с применением известных аналитических соотношений [50]. В качестве входных параметров использованы колебательные моменты переходов «холодных» полос, определённые в литературе из обработки экспериментальных интенсивностей линий. Для случая полос ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$ SO_2 , интенсивности линий которых не обрабатывались в литературе ранее, колебательные моменты переходов определены автором данной работы на основе *ab initio* интенсивностей линий [51]. Полученные наборы параметров функции дипольного момента апробированы посредством верификации теоретических показателей поглощения H_2S и SO_2 , рассчитанных наиболее точным методом полинейного счёта, с экспериментальными данными Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [52] при $T = 298 \text{ K}$ и величине спектрального разрешения $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Достоверность данных положений дополнительно подтверждается особенностями энергетических спектров H_2S и SO_2 : расстояние между энергиями колебательных состояний, а, следовательно, и между конкретными колебательно-вращательными уровнями данных состояний (так как $E_{\text{колеб.}} \gg E_{\text{вращ.}}$), больше в молекуле H_2S по сравнению с SO_2 . Например, колебательная энергия первого возбужденного колебательного состояния ν_2 равна примерно 1183 cm^{-1} и 518 cm^{-1} для H_2S и SO_2 . Таким образом, вероятность заселения верхних энергетических уровней в исследованном в данной работе интервале температур $300 - 1200 \text{ K}$ выше у SO_2 по сравнению с H_2S при использовании распределения Максвелла-Больцмана в формуле для расчёта интенсивности линии.

Достоверность положения IV следует, с одной стороны, из результатов вычислений автора настоящей работы, выполненных в рамках метода эффективных операторов в отношении NO_2 , когда помимо колебательно-вращательных резонансов и центробежных эффектов проводится учёт спин-вращательного взаимодействия в значениях как уровней энергий, так и интенсивностей линий. Верификация результатов вычислений в спектральном интервале $0 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ осуществлена на основе экспериментальных данных PNNL. Дополнительно использовалась база данных HITRAN2012 и результаты расчётов с

применением «глобального» эффективного колебательно-вращательного гамильтониана [53, 54], матрица которого диагонализуется одновременно для всех обрабатываемых колебательных состояний. Далее проводился анализ интегральных интенсивностей «холодных» полос NO_2 , рассчитанных посредством суммирования интенсивностей их линий при температурах выше комнатной. Формула для перевода величины интенсивности линии от одной температуры к другой известна в литературе [41] и основана на постоянстве значения квадрата матричного элемента оператора дипольного момента спектральной линии. Для таких фундаментальных полос NO_2 как $2\nu_2$ (1498 см^{-1}) и ν_1 (1319 см^{-1}) величина интегральной интенсивности показывала рост при $T > 296 \text{ К}$, что, напротив, не наблюдалось в случае другой фундаментальной полосы ν_3 (1616 см^{-1}), а также «холодной» полосы $\nu_1 + \nu_3$ (2906 см^{-1}). В свою очередь, значения интегральных интенсивности всех этих полос не показывали рост при расчётах без учёта эффектов резонансных взаимодействий между энергиями колебательно-вращательных уровней и центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента (приближение «жесткий» волчок). Влияние сильных резонансных и центробежных эффектов на поведение интегральных интенсивностей NO_2 при $T > 296 \text{ К}$ дополнительно подтверждается тем, что колебательный момент перехода полосы $2\nu_2$, согласно последней экспериментальной работе [55], равен нулю. Из этого следует, что величина квадрата матричного элемента спектральных линий этой полосы определяется компонентами собственного вектора резонансных колебательных состояний и поправками первого и второго порядка малости в операторе эффективного дипольного момента (центробежные эффекты). Это приводит к увеличению интенсивностей слабых при комнатной температуре линий высоковозбуждённых переходов «холодных» полос, в результате чего значения их интегральных интенсивностей показывают рост при $T > 296 \text{ К}$.

Научная новизна положения I заключается в том, что впервые центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента полос типа *B* асимметричных молекул описаны посредством математической модели в форме аппроксимации Паде, в то время как классическое выражение, применяемое в литературе, имеет форму ряда Тейлора.

В случае положения II применено приближение симметричного волчка для расчёта интенсивностей «горячих» линий асимметричных молекул, что ранее в литературе делалось только в отношении высоковозбуждённых уровней энергий H_2O [56]. В настоящей работе получено аппроксимационное выражение для расчёта минимальных значений проекции K_a для любого J в интервале от 5 до 20, при которых наблюдается переход асимметричной молекулы (H_2O) в предельный случай (вытянутого) симметричного волчка из анализа собственных векторов вращательных состояний (J, K_a, K_c) и $(J, K_a, K_c - 1)$, а не уровней их энергий.

Новизна положения III основана на определении вклада «горячих» полос поглощения молекул H_2S и SO_2 в интегральный показатель поглощения в интервале температур от 300 К до 1200 К. Сегодня в литературе нет экспериментальных данных по интегральным интенсивностям «горячих» полос поглощения H_2S и SO_2 . Предсказательные расчёты их значений с использованием *ab initio* интенсивностей линий, например, результатов [51] в отношении SO_2 , также невозможны, так как *ab initio* расчёты не имеют колебательной идентификации полос.

Новизна положения IV следует из установления различного поведения интегральных интенсивностей «холодных» полос, в том числе фундаментальных (ν_2 , ν_1 и ν_3), асимметричной молекулы при температурах выше комнатной, рассчитанных в рамках метода эффективных операторов. Согласно распределению Максвелла–Больцмана, увеличение температуры приводит к возрастанию интенсивностей линий «горячих» полос, в то время как интенсивности линий «холодных» полос уменьшаются. Однако значения интегральных интенсивностей полос $2\nu_2$ и ν_1 NO_2 показывают рост при $T > 296$ К, что, в свою очередь, не происходит в случае других «холодных» полос $\text{NO}_2 - \nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$.

Научная ценность положения I в том, что оно ставит задачу разработки аппроксимации Паде для описания центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полос типа *A* ($\Delta\nu_3 = 2n+1$, где $n \in \mathbb{N}$) асимметричных молекул. Аналогично полосам типа *B* ($\Delta\nu_3 = 2n$, где $n \in \mathbb{N}$), рассмотренным в данной диссертации, выражение для матричного элемента эффективного дипольного момента полос типа *A* в базисе колебательно-вращательных волновых функций также зависит квантовых чисел J , K , ΔJ и ΔK [47]. Одновременное использование аппроксимаций Паде для полос типа *B* и *A* необходимо для описания центробежных эффектов в интенсивностях «горячих» линий полос, связанных резонансными взаимодействиями ($2\nu_2$, ν_1 , ν_3 , $3\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$ и т.д.).

Научная ценность положения II заключается в том, что установлены границы применимости математической модели вращательных волновых функций молекулы типа симметричного волчка для расчёта интенсивностей вращательных линий асимметричных молекул.

Научная ценность положений III и IV связана с постановкой новой задачи: необходимо исследовать поведение интегральных интенсивностей «холодных» и «горячих» полос при $T > 296$ К у других молекул типа асимметричного волчка (например, H_2O) с использованием *ab initio* интенсивностей линий, для которых проведена квантовая идентификация [49] для установления критериев нормальной и аномальной зависимостей.

Содержание положения IV дополнительно стимулирует постановку ещё одной задачи. Следует проверить, действительно ли интенсивности линий высоковозбуждённых переходов

некоторых «холодных» полос NO_2 подвержены сильным возмущениям вследствие резонансных взаимодействий и центробежных эффектов. Для этого необходимо провести *ab initio* расчёты интенсивностей линий NO_2 , так как точность предсказательных расчётов в методе эффективных операторов ниже, чем в случае *ab initio*.

Практическая значимость

Применение разработанной модели в виде Паде-аппроксимации, о которой сообщается в положении I, для описания центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полос типа B позволяет: а) уменьшить величину среднеквадратичного отклонения примерно в два раза (2,82 % вместо 6,20 %) в сравнении с традиционным методом (выражение для оператора эффективного дипольного момента берётся в виде ряда Тейлора) при обработке интенсивностей спектральных линий полосы ν_2 H_2O ; б) повысить точность предсказательных расчётов математической модели эффективного дипольного момента: 1) интенсивности линий полосы ν_2 H_2O (диапазон 1250 – 1750 cm^{-1}) вычисляются со среднеквадратичным отклонением от экспериментальных данных не более 3 %, даже если эмпирические параметры модели учёта центробежных эффектов в виде Паде-аппроксимации получены из обработки примерно 50 % экспериментальных интенсивностей линий (диапазон 1250 – 1510 cm^{-1}); 2) интенсивности линий полосы (000) – (000) H_2O , рассчитанные для квантовых чисел K_a , превышающих экспериментальные ($14 \leq K_a \leq 28$, $J^{\text{макс.}} = 31$), имеют примерно в два раза меньшее среднеквадратичное отклонение от *ab initio* данных (14,90 % вместо 38,75 %) при описании центробежных эффектов аппроксимацией Паде данной работы по сравнению с традиционным методом.

Положение II представляет более простой способ расчёта интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка в приближении симметричного по сравнению со специальными дробно-рациональными формами для эффективного вращательного гамильтониана. Согласно статистическому анализу среднеквадратичное отклонение для интенсивностей линий полосы (000) – (000) H_2O , рассчитанных с применением приближения симметричного волчка до $J^{\text{макс.}} = 31$, $K_a^{\text{макс.}} = 28$, составило 10,60 % от данных *ab initio* расчётов.

Практическая значимость положений III и IV заключается в том, что проведены расчёты высокотемпературных параметров спектральных линий серо- (SO_2 и H_2S) и азотосодержащих (NO_2) молекул типа асимметричного волчка, которые не представлены в международной высокотемпературной базе данных HITEMP2010, но необходимы для точных полинейных вычислений спектральных характеристик нагретых газов. Для обеспечения свободного доступа к скачиванию результатов расчётов данной работы разработана специальная веб-страница: <http://dept5.rff.tsu.ru/slpdb/slpdb.html>. На основе высокотемпературных параметров спектральных линий SO_2 и NO_2 , полученных в данной работе, проведено моделирование

спектров поглощения выхлопных газов реактивных двигателей и определены длины волн для измерения концентраций конкретного газового компонента выхлопа в интервале температур от 300 К до 900 К (см. приложение Б).

Внедрение результатов работы и рекомендации по их использованию

Полученные в рамках данной работы результаты по высокотемпературным параметрам спектральных линий асимметричных молекул использовались при выполнении проекта в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.132.21.1586, госзаданий № 14.514.11.4050 и № 16.1032.2014/К, грантов фонда РФФИ № 13-07-98027 и № 15-01-03176 и проекта научного фонда им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета № 8.2.10.2015.

Апробация результатов исследования

Представленные в данной работе результаты обсуждались на всероссийских и международных конференциях: XVII, XX, XXI и XXII Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Томск 2011, 2015 и 2016, и Новосибирск 2014); The X International Conference “Atomic and Molecular Pulsed Lasers” (Томск 2011); 50-я, 51-я, 52-я, 53-я и 54-я Международная научная студенческая конференция «МНСК» (Новосибирск 2012, 2013, 2014, 2015 и 2016); Всероссийская конференция с международным участием «Математическое и физическое моделирование опасных природных явлений и техногенных катастроф» (Томск 2012); VIII Всероссийский симпозиум «Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2012» (Томск 2012); 4-я, 5-я и 6-я Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы радиопластики» (Томск 2012, 2013 и 2015); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва 2013 и 2016); Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов (Томск 2014); XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy (Томск 2015).

Публикации

По теме диссертации опубликована 41 работа, в том числе 14 статей в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук (из них 3 статьи в высокорейтинговых зарубежных научных журналах «Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer» (импакт-фактор 2,859), «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy» (импакт-фактор 2,653) и «Applied Optics» (импакт-фактор 1,598), индексируемых Web of Science, и 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science), 5 статей в зарубежном электронном научном журнале, индексируемом Web of Science, 3

свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, 19 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских симпозиумов и конференций.

Личное участие автора

Результаты диссертационной работы были получены автором лично или в ходе совместной работы автора с научным руководителем и другими соавторами. Моделирование спектральных характеристик газов осуществлено программным обеспечением «TRAVA», разработанного при участии Д.Е. Каширского, совместно с которым также осуществлено создание веб-страницы. Результаты, содержащиеся в приложении Б, получены совместно с Д.Е. Каширским и О.В. Шефер, а в выполнении работы, описанной в положении В, принимали участие Д.Е. Каширский, Р.Ш. Цвык, В.М. Сазанович и М.В. Шерстобитов.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованных источников и литературы из 297 наименований. Общий объём диссертации составляет 166 страниц, включая 32 рисунка, 34 таблицы и 3 приложения.

Краткое содержание диссертации

Во **введении** обсуждается актуальность выполняемой работы в её фундаментальных и прикладных аспектах. Ставятся цели работы и соответствующие им задачи. Сформулированы научные положения, выносимые на защиту, представлена их научная новизна, научная и практическая значимость и приводится структура работы с кратким описанием её глав.

Первая глава диссертации посвящена анализу современных методов расчёта центров и интенсивностей колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волчка: формулируются их преимущества и недостатки. Вводятся базовые понятия необходимые для понимания оригинальной части работы. Дается описание и обоснование применяемых в данной работе методов.

Во **второй главе** представлена новая математическая модель в виде аппроксимации Паде, описывающая центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента полос типа *B* асимметричных молекул. Проводится верификация и оценка предсказательной способности разработанной модели на примере расчёта интенсивностей «горячих» линий H_2O для переходов внутри основного колебательного состояния (000) и полосы ν_2 .

Устанавливаются границы применимости физической модели симметричного волчка для расчёта интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка. В итоге, интенсивности «горячих» линий основного колебательного состояния H_2O , рассчитываются с использованием точных собственных векторов эффективного гамильтониана, аппроксимированного методом Паде-Бореля и с использованием приближения симметричного

волчка. Полученные результаты сравниваются с известными полуэмпирическими и *ab initio* результатами из литературы.

В **третьей главе** приведены результаты расчётов центров и интенсивностей линий «горячих» полос серосодержащих молекул типа асимметричного волчка (SO_2 и H_2S) с учётом колебательно-вращательных резонансов и центробежных эффектов, на основе определённых в данной работе значений параметров функции дипольного момента до второго порядка включительно. Для вычисления параметров эффективного дипольного момента полос ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$, осуществлена привязка экспериментальных центров их линий, измеренных ранее в литературе, к *ab initio* интенсивностям линий. Получены аппроксимационные выражения для расчёта коэффициентов уширения линий молекул H_2S и SO_2 . Сформированы списки высокотемпературных параметров спектральных линий молекул SO_2 и H_2S . Осуществлена верификация расчётов сравнением с экспериментальными данными PNNL. Проведена оценка вкладов интенсивностей линий «горячих» полос H_2S и SO_2 в интегральный показатель поглощения в интервале температур от 300 К до 1200 К.

Четвертая глава содержит описание расчётов высокотемпературных параметров спектральных линий молекулы NO_2 , имеющей ненулевой суммарный электронный спин. Дано описание работ, использованных в качестве источников вращательных, центробежных, резонансных и спин-вращательных параметров эффективного гамильтониана. Впервые определены параметры функции дипольного момента NO_2 до второго порядка включительно. Проанализировано поведение интегральных интенсивностей фундаментальных полос NO_2 при высоких температурах. Проведена аппроксимация экспериментальных коэффициентов самоуширения линий NO_2 . Формируется список высокотемпературных параметров спектральных линий NO_2 . Выполнено сравнение расчётов данной работы с результатами вычислений на основе «глобального» эффективного гамильтониана и с экспериментальными данными PNNL. Впервые рассчитаны интенсивности линий комбинационной полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ NO_2 .

В **заключении** сформулированы выводы по ключевым результатам работы.

В **приложении А** представлены три свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ. Приложение Б содержит пример использования высокотемпературных параметров спектральных линий NO_2 и SO_2 для решения прямой задачи оптики газовых сред согласно публикации автора [26]. В приложение В описана методика решения обратной задачи оптики газовых сред на основе высокотемпературных параметров спектральных линий газов по публикации автора [24].

1 Анализ современных методов расчёта параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка

Рассматриваемые в настоящей работе спектры поглощения молекул типа асимметричного волчка (H_2O , H_2S , SO_2 и NO_2) имеют фундаментальное и прикладное значение для атмосферной оптики. Специфика трехатомных молекул типа асимметричного волчка заключается в неравенстве значений всех трёх моментов инерции между собой, что требует применения более сложного математического аппарата для описания их колебательно-вращательных спектров по сравнению со случаем молекул типа симметричного волчка. В ранних работах для проведения расчётов центров и интенсивностей линий данных молекул использовалось приближение «жёсткого» асимметричного волчка, при котором не учитывалась деформация межатомных связей и связанное с ней центробежное искажение [57–60]. Кроссом, Хайнером и Кингом [60] была предложена удобная итерационная процедура вычисления энергий вращательных уровней и соответствующих им волновых функций, основанная на использовании трехдиагональной формы матрицы энергий «жёсткого» асимметричного волчка в базисе функций симметричного волчка. Точный колебательно-вращательный гамильтониан молекулы получен авторами работ [61–63], однако его использование для практических целей оказалось невозможным. В работе [64] был представлен гамильтониан, описывающий эффекты центробежного искажения в уровнях энергий молекул типа асимметричного волчка, полученный посредством классической теории возмущений. Основным недостатком гамильтониана, предложенного в работе [64], заключался в том, что число его неизвестных параметров могло превосходить количество входных данных – экспериментальных уровней энергий, применяемых для их определения. По этой причине Уотсоном была получена редуцированная (эффективная) форма для вращательного гамильтониана изолированного колебательного состояния [65] в результате применения метода теории возмущений в форме контактных преобразований [66]. Позже предложенный подход был обобщён на случай группы резонирующих колебательных состояний, называемых полиадами [47, 50, 67–85]. В случае молекул типа асимметричного волчка с отличным от нуля суммарным электронным спином, имеющих открытую электронную оболочку, значение уровней энергий имеет дополнительную добавку, связанную со спин-вращательным взаимодействием. Вид матричных элементов оператора спин-вращательного взаимодействия известен и описан ещё авторами работ [86–88]. Позднее в [89] представлены выражения для матричных элементов редуцированного спин-вращательного гамильтониана.

Метод эффективных операторов (называемый в литературе как традиционный метод)

нашел широкое применение при обработке экспериментальных спектров поглощения как в случае двухатомных, так и трёх и более атомных молекул. Однако, у традиционного метода существуют свои недостатки, основной из которых – низкая сходимость эффективного вращательного гамильтониана при обработке высоковозбуждённых уровней энергий молекул с легкими ядрами ($J, K_a > 10$ в случае H_2O). Для описания сильных центробежных эффектов в значениях высоковозбуждённых уровней энергий разрабатываются специальные формы для эффективного вращательного гамильтониана, основанные на использовании аппроксимации Паде и её разновидностей [44, 48, 56, 90–102], а также на базе производящих функций [103–107].

Другой альтернативный метод решения уравнения Шредингера для случая сильного возмущения связан с применением вариационного исчисления, получившего большое распространение в настоящее время, например [49, 51, 108–129]. В случае вариационных методов колебательно-вращательный гамильтониан молекулы рассматривается в общей неупрощённой форме, а полученный *ab initio* без использования теории возмущений. Успешное решение уравнения Шредингера с таким гамильтонианом позволяет описывать центры и интенсивности линий молекулы в широком спектральном диапазоне и интервале квантовых чисел. Однако, основную трудность в вариационном исчислении представляет приведение гамильтониана к такому виду, при котором возможна его диагонализация в базисе специально подобранных для этого волновых функций.

1.1 Метод эффективных операторов

В настоящем разделе рассматриваются ключевые моменты метода эффективных операторов, в то время как детальные выражения для матричных элементов, применяемые для расчётов в данной работе, приведены в главах 3 и 4 для случаев отсутствия и наличия спин-вращательного взаимодействия. В методе эффективных операторов полный колебательно-вращательный гамильтониан молекулы H , описывающий все типы взаимодействий в молекуле, связан с эффективным $H^{\text{эффект.}}$ посредством следующего унитарного преобразования, например [66, 76, 80]:

$$H^{\text{эффект.}} = U^+ H U = e^{iS} H e^{-iS} = \sum_{V, V'} H^{VV'} |V\rangle \langle V'|. \quad (1.1)$$

Суммирование в выражении (1.1) проводится по всем колебательным состояниям, которые связаны между собой резонансными взаимодействиями. Гамильтонианы таких колебательных состояний объединяют в один блок или полиаду $\{P\}$:

$$H_{\{P\}}^{VV'} = \begin{pmatrix} H_r^V & H^{VV'} & \dots \\ H^{VV'} & H_r^{V'} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (1.2)$$

Диагональные операторы H_r^V , входящие в операторную матрицу (1.2), представляют собой операторы вращательного движения для данного колебательного состояния V (v_1, v_2, v_3):

$$H_r^V = \sum_{pqr} h_{pqr}^V (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p), \quad (1.3)$$

где h_{pqr}^V – эмпирические параметры, определяемые в результате решения обратной спектроскопической задачи с применением экспериментальных уровней энергии. Количество неизвестных эмпирических параметров в операторе (1.3) превосходит число входных известных данных, используемых для их определения, поэтому существует редуцированная форма для эффективного вращательного гамильтониана, называемая также уотсоновской [65], которая включает в себя восстанавливаемые из экспериментальных данных спектроскопические параметры:

$$\begin{aligned} H_w^V = E_V + & \left[A^V - \frac{1}{2}(B^V + C^V) \right] J_z^2 + \frac{B^V + C^V}{2} J^2 - \Delta_K^V J_z^4 - \Delta_{JK}^V J_z^2 J^2 - \Delta_J^V J^4 + H_K^V J_z^6 + \\ & + H_{KJ}^V J_z^4 J^2 + H_{JK}^V J_z^2 J^4 + H_J^V J^6 + L_K^V J_z^8 + L_{KJ}^V J_z^6 J^2 + L_{JK}^V J_z^4 J^4 + L_{JK}^V J_z^2 J^6 + L_J^V J^8 + \dots, \quad (1.4) \\ \dots + & \frac{B^V - C^V}{2} J_{xy}^2 - \delta_K^V \{J_z^2, J_{xy}^2\} - 2\delta_J^V J^2 J_{xy}^2 + h_K^V \{J_z^4, J_{xy}^2\} + h_{KJ}^V \{J_z^2, J_{xy}^2\} J^2 + 2h_J^V J^4 J_{xy}^2 + \\ & + l_K^V \{J_z^6, J_{xy}^2\} + l_{KJ}^V \{J_z^4, J_{xy}^2\} J^2 + l_{JK}^V \{J_z^2, J_{xy}^2\} J^4 + 2l_J^V J^6 J_{xy}^2 + \dots \end{aligned}$$

где A^V , B^V и C^V – вращательные параметры; $\Delta_K^V, \Delta_{JK}^V, \Delta_J^V, H_K^V, H_{KJ}^V, H_{JK}^V, H_J^V$ и т.д. – параметры центробежного искажения; $\{ \}$ – антикоммутиатор; $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ – оператор полного углового момента; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; J_x , J_y и J_z – операторы компонентов полного углового момента.

Недиагональные операторы $H^{VV'}$, содержащиеся в выражении (1.2), являются операторами резонансных взаимодействий. Типы резонансных взаимодействий делятся на две

группы – ангармонические и резонансы типа Кориолиса. Существование ангармонических резонансов связано с ангармоничностью потенциала молекулы, а резонансы типа Кориолиса возникают вследствие сильных центробежных эффектов в значениях энергий колебательно-вращательных уровней с большими J . Выражение в общей форме для оператора $H_F^{VV'} = \langle V|H|V' \rangle$, связывающего ангармоническим резонансом колебательные состояния V и V' , относящихся к одному типу колебательной симметрии (разность $\Delta v_3 = v_3 - v_3'$ является чётной), имеет следующий вид [77]:

$$H_F^{VV'} = \sum_{lmp} F_{2lm2p}^{VV'} J^{2l} \left\{ J_+^{2p} (J_z + p)^m + (-1)^m (J_z + p)^m J_-^{2p} \right\}, \quad (1.5)$$

где $F_{2lm2p}^{VV'}$ – наборы эмпирических параметров; $J_+ = J_x - iJ_y$, $J_- = J_x + iJ_y$. В свою очередь оператор $H_C^{VV'} = \langle V|H|V' \rangle$, связывающий резонансом типа Кориолиса колебательно-вращательные состояния разного типа колебательной симметрии (разность $\Delta v_3 = v_3 - v_3'$ является нечётной), имеет вид [78]:

$$H_C^{VV'} = \sum_{lmp} C_{2lm2p+1} J^{2l} \left\{ J_+^{2p+1} (2J_z + 2p + 1)^m + (-1)^{m+1} (2J_z + 2p + 1)^m J_-^{2p+1} \right\}. \quad (1.6)$$

Вычисление матричных элементов операторов (1.4–1.6) проводится в базисе симметризованных вращательных волновых функций молекулы типа симметричного волчка:

$$\begin{aligned} |J, K, \gamma\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |J, k\rangle + \gamma |J, -k\rangle \}, \quad \gamma = \pm 1, \quad K = 0, 1, \dots, J; \\ |J, K = 0\rangle &= |J, k = 0\rangle. \end{aligned} \quad (1.7)$$

При использовании (1.7) в качестве базисных функций матрица оператора (1.4) разбивается на четыре подматрицы в зависимости от значений K и γ : E^+ , O^+ , E^- и O^- . Плюс и минус в обозначении подматриц означает равенство параметра γ плюсу и минусу соответственно. В свою очередь подматрицы типа E (от англ. even – чётный) формируются только с чётными значениями проекции K , а подматрицы типа O (от англ. odd – нечётный) – с нечётными. Для случая n резонирующих колебательных состояний матрица гамильтониана $H_{\{P\}}^{VV'}$ в базисе функций $|J, K, \gamma\rangle$ также разбивается на четыре подматрицы ($+s$, $+a$ и $-s$, $-a$). Однако вид

вращательных подматриц диагональных блоков внутри подматриц $+s$, $+a$, $-s$ и $-a$ будет дополнительно зависеть от колебательной симметрии блока (см. детали в главе 3).

В рамках метода эффективных операторов расчёт интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов (S_{vr}) проводится с использованием эффективного дипольного момента:

$$S_{vr} = \frac{8\pi^3 \cdot g_a}{4\pi\epsilon_0 3hc \cdot Q_{vr}(T)} \cdot \nu \cdot e^{-\frac{hc}{kT} E_a} \cdot (1 - e^{-\frac{hc}{kT} \nu}) \cdot R_a^b, \quad (1.8)$$

где R_a^b – квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента (Дебай); $\nu = E_b - E_a$ – центр линии (см^{-1}); E_b и E_a – энергии верхнего и нижнего колебательно-вращательных уровней; g_a – ядерный статистический вес нижнего состояния; $Q_{vr}(T)$ – колебательно-вращательная статистическая сумма; T – температура (К); h , c , k – физические постоянные.

Оператор эффективного дипольного момента, получаемый посредством унитарных преобразований, аналогичных (1.1), в базисе колебательных волновых функций представляет собой разложение по вращательным операторам, коэффициенты которого объявляются эмпирическими параметрами [50]. Матричные элементы данных вращательных операторов рассчитываются в базисе вращательных волновых функций молекулы типа асимметричного волчка, вычисляемых на основе собственных векторов гамильтониана (1.2) и симметризованных вращательных волновых функций молекулы типа симметричного волчка (1.7) (см. детальные выражения в главе 3).

Возможности метода эффективных операторов не ограничиваются только описанием центров и интенсивностей линий групп резонансно взаимодействующих колебательных состояний молекул («локальный» метод эффективных операторов). Каждый эмпирический параметр, входящий в выражения для операторов (1.4–1.6), разложим по колебательным квантовым числам, вследствие чего возможно построение «глобального» гамильтониана, описывающего уровни энергий множества колебательных состояний единым набором эмпирических параметров. Для вращательных и центробежных параметров эффективного вращательного гамильтониана (1.4) степенные ряды имеют следующий вид:

$$P^V = P_0 + \sum_i \alpha_i^P \nu_i + \sum_{i \geq j} \beta_{i,j}^P \nu_i \nu_j + \sum_{i \geq j \geq k} \gamma_{i,j,k}^P \nu_i \nu_j \nu_k + \dots, \quad (1.9)$$

в котором в качестве P^V используются A^V , B^V , C^V , Δ_K^V , Δ_{JK}^V , Δ_J^V , H_K^V и т.д.; P_0 равно значению соответствующего параметра для основного колебательного состояния. Для параметров операторов резонансного взаимодействия разложение по степеням колебательных квантовых чисел следующее:

$$F^{VV'}(C^{VV'}) = F_0(C_0) + \sum_i \alpha_i^{F(C)} (v_i + (\Delta v_i + 1)/2) + \\ + \sum_{ij} \beta_{i,j}^{F(C)} (v_i + (\Delta v_i + 1)/2)(v_j + (\Delta v_j + 1)/2) + \dots \quad (1.10)$$

где символами F и C обозначены соответствующие параметры операторов ангармонического резонанса (1.5) и резонанса типа Кориолиса (1.6). Полиномиальная формула для вычисления колебательной энергии молекулы представляет собой степенной ряд по гармоническим частотам (ω_i) и параметрам ангармоничности (x_{ij} , y_{ijk} , z_{ijkl} и т.д.):

$$E_V = \sum_i \omega_i v_i + \sum_{i \geq j} x_{ij} v_i v_j + \sum_{i \geq j \geq k} y_{ijk} v_i v_j v_k + \sum_{i \geq j \geq k \geq l} z_{ijkl} v_i v_j v_k v_l + \dots \quad (1.11)$$

Построение «глобальных» эффективных гамильтонианов, являющихся колебательно-вращательными операторами, оказалось целесообразным в случае линейных молекул [130, 131], вследствие хорошей сходимости рядов теории возмущений. В отношении молекул типа асимметричного волчка глобальное описание центров линий проведено для молекул D_2S [132], HDS [133] и NO_2 [53, 54]. Расчёты авторов [132] и [133] не являются по-настоящему глобальными: единая параметризация проведена только для вращательных параметров операторов (1.4–1.6), в то время как, колебательная энергия бралась как константа для каждого состояния. Из анализа, представленного в главе 4 настоящей работы, следует, что «глобальный» список линий NO_2 авторов [53, 54], не содержит дополнительных «холодных» полос помимо тех, экспериментальные уровни энергий которых использовались при определении наборов параметров «глобального» эффективного колебательно-вращательного гамильтониана. Таким образом, вопрос использования «глобальных» эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов для предсказательных расчётов центров и интенсивностей линий «холодных» полос молекул типа асимметричного волчка остаётся открытым.

При условии сходимости рядов теории возмущений на базе метода эффективных операторов возможна экстраполяция в сторону увеличения вращательных квантовых чисел для идентификации «горячих» переходов. Однако для молекул типа асимметричного волчка вида H_2X сильные центробежные эффекты могут стать причиной уменьшения сходимости

гамильтониана при $J, K_a > 10$. Для таких случаев интерес представляет разработка новых методов с использованием вариационного исчисления и дробно-рациональных форм для эффективного вращательного гамильтониана.

1.2 Вариационные методы

В методах вариационного исчисления собственные значения E гамильтониана H вычисляются посредством его прямой диагонализации в подходящем наборе волновых функций Φ_i без использования теории возмущений:

$$\sum_{j=1}^N \langle \Phi_i | H - E | \Phi_j \rangle C_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.12)$$

где N определяет размерность базиса волновых функций $\{\Phi_i\}$, C_j – собственные вектора. Молекулярный гамильтониан H задается в виде суммы:

$$H = T + V, \quad (1.13)$$

в которой оператор T описывает кинетическую энергию молекулы, а оператор V – потенциальную. Развитие вариационных методов главным образом осуществляется в двух направлениях в зависимости от вида H . Выделяют вариационные методы, основанные на использовании в качестве H молекулярного колебательно-вращательного гамильтониана в уотсоновской форме [134]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (J_\alpha - \pi_\beta) \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k p_k^2 - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V(q), \quad (1.12)$$

в которой $\pi_\alpha = \sum_{i,j} \zeta_{ij}^\alpha (\omega_j / \omega_i)^{1/2} q_i p_j$ – безразмерные компоненты оператора колебательного углового момента; ζ_{ij}^α – постоянные Кориолиса; q_i и p_j – компоненты операторов координаты и импульса в нормальных безразмерных координатах; $\mu_{\alpha\beta}$ – компоненты матрицы обратных тензоров инерции. Диагонализация гамильтониана (1.12) может проводиться, например, в

базисе волновых функций гармонического осциллятора [110], представленных в виде произведения полиномов Эрмита и функций сферических гармоник.

С другой стороны разрабатываются вариационные методы на основе гамильтонианов, построенных на базе геометрически определяемых координат [117], что позволяет, во-первых, рассматривать гамильтонианы единого вида для линейных и нелинейных молекул; во-вторых, улучшить сходимость гамильтониана в случае квазилинейных молекул. В качестве геометрически определяемых координат наиболее часто используются валентные координаты [108] и координаты Радо [116, 120], последние из которых лучше подходят для описания динамики движения ядер в трёхатомных молекулах с относительно тяжёлым центральным атомом.

Валентные координаты имеют простую интерпретацию и состоят из координат R_1 , R_2 и θ , где R_1 и R_2 – мгновенные значения длин связей между центральным атомом B и атомами A и C ; θ – мгновенный угол ABC . В работе [113] предложен универсальный способ построения полного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы в валентных координатах:

$$H = H_V + H_{VR}, \quad (1.13)$$

где член H_V описывает молекулярную колебательную энергию ($J = 0$), а член H_{VR} ответственен за колебательно-вращательную ($J \neq 0$) составляющую энергии уровня молекулы. В свою очередь в составе гамильтонианов H_V и H_{VR} можно выделить следующие операторы [114]:

$$H = H_V + H_{VR} = (T_V + V) + (T_x^2 + T_y^2 + T_z^2 + T_{VR}), \quad (1.14)$$

где T_V – чисто колебательный оператор молекулярной кинетической энергии; V – функция потенциальной энергии молекулы; T_x^2 , T_y^2 , T_z^2 и T_{VR} – операторы колебательно-вращательной кинетической энергии молекулы, явный вид которых следующий [119]:

$$T_x^2 = \frac{1}{8 \sin^2(\theta/2)} \left(\frac{1}{M_1 R_1^2} + \frac{1}{M_2 R_2^2} - \frac{2}{M_B R_1 R_2} \right) J_x^2, \quad (1.15)$$

$$T_y^2 = \frac{1}{8} \left(\frac{1}{M_1 R_1^2} + \frac{1}{M_2 R_2^2} + \frac{2 \cos(\theta)}{M_B R_1 R_2} \right) J_y^2, \quad (1.16)$$

$$T_z^2 = \frac{1}{8\cos^2(\theta/2)} \left(\frac{1}{M_1 R_1^2} + \frac{1}{M_2 R_2^2} + \frac{2}{M_B R_1 R_2} \right) J_z^2, \quad (1.17)$$

$$T_{VR} = -\frac{1}{4\sin(\theta)} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} - \frac{1}{\mu_2 R_2^2} \right) \{J_z, J_x\} + \frac{1}{2i} \left(\frac{1}{M_1 R_1^2} - \frac{1}{M_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\text{ctg}(\theta)}{2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) J_y + \frac{\sin(\theta)}{2M_B i} \left(\frac{1}{R_2} \frac{\partial}{\partial R_1} - \frac{1}{R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} \right) J_y, \quad (1.18)$$

где M_B – масса центрального атома B ; $1/M_1 = 1/M_B + 1/M_A$ и $1/M_2 = 1/M_B + 1/M_C$.
Выражение для чисто колебательного оператора кинетической энергии молекулы следующее [112]:

$$T_V = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_1 R_1^2} + \frac{1}{M_2 R_2^2} - \frac{2\cos(\theta)}{M_B R_1 R_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{\hbar^2}{M_B} \frac{\sin(\theta)}{R_1 R_2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hbar^2 \cos(\theta)}{M_B} \left(\frac{1}{R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{\hbar^2 \cos(\theta)}{M_B} \frac{\partial^2}{\partial R_1 \partial R_2} + \frac{\hbar^2 \sin(\theta)}{M_B} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{\hbar^2 \cos(\theta)}{M_B R_1 R_2}. \quad (1.19)$$

Функция потенциальной энергии молекулы в естественных координатах имеет вид [109]:

$$V = f_{rr} (\Delta r^2 + \Delta r'^2) + f_{r'r} \Delta r \Delta r' + f_{r\theta} (\Delta r \Delta \theta + \Delta r' \Delta \theta) + f_{\theta\theta} \Delta \theta^2 + \dots, \quad (1.20)$$

где $\Delta r = r - r_e$ и $\Delta \theta = \theta - \theta_e$.

Вычисление матричных элементов гамильтониана (1.14) проводится в базе волновых функций [114]:

$$\Phi_{n_1, n_2, n_3}^{J, l} (R_1, R_2, \theta, \beta, \gamma) = \varphi_{n_1} (R_1) \varphi_{n_2} (R_2) \varphi_{n_3}^{|l|} (\theta) D_{0l}^J (\beta, \gamma), \quad (1.21)$$

где $\varphi_n (R)$ – функции осциллятора Морзе; функции $\varphi_{n_3}^{|l|} (\theta)$ связаны с полиномами Лежандра $P_{n_3}^{|l|} (\cos(\theta))$; $D_{0l}^J (\beta, \gamma)$ – независящие от угла Эйлера α вращательные волновые функции.

Для описания уровней энергий линейных, квазилинейных и изгибных молекул удобно в качестве оператора кинетической энергии использовать приближение HBJ-гамильтониана (Hougen, Bunker, Johns) [108] совместно с потенциалом MORBID (Morse oscillator rigid bender internal dynamics) [121, 124, 125], представляющего собой функцию от координат смещения атомов молекулы Δr_{12} и Δr_{32} и изгибной координаты $\bar{\rho}$:

$$V(\Delta r_{12}, \Delta r_{32}, \bar{\rho}) = V_0(\bar{\rho}) + \sum_j F_j(\bar{\rho}) y_j + \sum_{j \leq k} F_{jk}(\bar{\rho}) y_j y_k + \sum_{j \leq k \leq m} F_{jkm}(\bar{\rho}) y_j y_k y_m + \\ + \sum_{j \leq k \leq m \leq n} F_{jkmn}(\bar{\rho}) y_j y_k y_m y_n, \quad (1.22)$$

где $y_j = 1 - \exp[-\alpha_j \Delta r_{j2}]$, i, j, m и n принимают значения от 1 до 3, α_j – молекулярные постоянные, а $\Delta r_{i2} = r_{i2} - r_{i2}^e$ – отклонения от равновесного значения r_{i2}^e . Коэффициенты разложения $F_{jk\dots}$ являются функциями от $\bar{\rho}$:

$$F_{jk\dots}(\bar{\rho}) = f_{jk\dots}^{(0)} + \sum_{i=1}^N f_{jk\dots}^{(i)} (\cos(\rho_e) - \cos(\bar{\rho}))^i, \quad (1.23)$$

где $f_{jk\dots}^{(i)}$ – параметры; Функция $V_0(\bar{\rho})$ в выражении (1.22) является функцией потенциальной энергии изгибной молекулы в условиях отсутствия деформации длин связи:

$$V_0(\bar{\rho}) = \sum_{i=2}^8 f_0^{(i)} (\cos(\rho_e) - \cos(\bar{\rho}))^i. \quad (1.24)$$

Таким образом, вариационные методы позволяют решать уравнение Шредингера с полным колебательно-вращательным гамильтонианом молекулы, полученным в частности, *ab initio* и переменные которого имеют простую физическую интерпретацию. Однако основная сложность в таком подходе заключается в приведении гамильтониана посредством преобразования координат к такому виду, при котором возможно вычисление его матричных элементов в базисе конкретных волновых функций.

Сегодня посредством вариационных методов проводятся расчёты как уровней энергий молекул, так и вероятностей квантовых переходов. Несмотря на то, что вариационные методы всё ещё уступают в точности методу эффективных операторов, предсказательная способность первого выше. Авторами работ [126–128] разработаны наиболее точные *ab initio* функции потенциальной энергии (PES) и дипольного момента (DMS) H_2O . На основе этих функций

получен многомиллионный высокотемпературный список линий водяного пара, который послужил основой для создания списка BT2 [49] и списка линий H₂O в базе данных HITEMP2010. Для ключевых изотопов молекулы SO₂ недавно составлен высокотемпературный список линий (Ames-296K) [51]. Однако спектральные параметры базы данных Ames-296K не имеют идентификации, за исключением величины полного углового момента J и полной симметрии верхнего и нижнего уровней. Среднеквадратичное отклонение центров линий SO₂, рассчитанных в работе [51], от данных базы HITRAN равно 0,013 см⁻¹, что на порядок больше аналогичной величины в случае расчётов на основе эффективного вращательного гамильтониана.

1.3 Метод аппроксимаций Паде

Предсказательная способность расчётов центров и интенсивностей линий молекул типа асимметричного волчка может быть повышена, с одной стороны, применением рассмотренных в разделе 1.2 вариационных методов, а с другой стороны, посредством преобразования эффективного вращательного гамильтониана (1.4) к виду, при котором наблюдается лучшая сходимость членов его ряда. Согласно монографии [44], посвящённой аппроксимациям Паде (или Паде-аппроксимациям, или Паде-аппроксимантам), любой степенной ряд:

$$f(z) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i z^i, \quad (1.25)$$

представляющий функцию $f(z)$, может быть заменён рациональной функцией вида:

$$[l, m] = \frac{a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots + a_l z^l}{b_0 + b_1 z + b_2 z^2 + \dots + b_m z^m}, \quad (1.26)$$

коэффициенты a_l и b_m которой выбираются таким образом, чтобы коэффициенты тейлоровского разложения функции $[l, m]$ при степенях от 0 до $l+m$ совпадали с соответствующими коэффициентами ряда (1.25):

$$\sum_{i=0}^{\infty} c_i z^i = \frac{a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots + a_l z^l}{b_0 + b_1 z + b_2 z^2 + \dots + b_m z^m} + O(z^{l+m+1}). \quad (1.27)$$

Из выражения (1.27) следует, что для нахождения коэффициентов b_m аппроксимации Паде (1.26) необходимо решить систему из m линейных уравнений (при условии, что $b_m = 1$, а $c_i = 0$ при $i < 0$). В свою очередь коэффициенты a_l представляют собой линейную комбинацию, состоящую из коэффициентов c_i и b_m . Воспользовавшись правилами Крамера можно получить явный вид для коэффициентов знаменателя и числителя выражения (1.26) [44]:

$$Q^{[l,m]}(z) = \begin{vmatrix} c_{l-m+1} & c_{l-m+2} & \cdots & c_l & c_{l+1} \\ c_{l-m+2} & c_{l-m+3} & \cdots & c_{l+1} & c_{l+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{l-1} & c_l & \cdots & c_{l+m-2} & c_{l+m-1} \\ c_l & c_{l+1} & \cdots & c_{l+m-1} & c_{l+m} \\ z^m & z^{m-1} & \cdots & z & 1 \end{vmatrix}, \quad P^{[l,m]}(z) = \begin{vmatrix} c_{l-m+1} & c_{l-m+2} & \cdots & c_{l+1} \\ c_{l-m+2} & c_{l-m+3} & \cdots & c_{l+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{l-1} & c_l & \cdots & c_{l+m-1} \\ c_l & c_{l+1} & \cdots & c_{l+m} \\ \sum_{i=0}^{l-m} c_i z^{m+i} & \sum_{i=0}^{l-m+1} c_i z^{m+i-1} & \cdots & \sum_{i=0}^l c_i z^i \end{vmatrix}, \quad (1.28)$$

с учётом которого справедливо следующее определение для аппроксимации Паде:

$$\sum_{i=0}^{\infty} c_i z^i - \frac{P^{[l,m]}(z)}{Q^{[l,m]}(z)} = O(z^{l+m+1}), \quad (1.29)$$

при условии, что $Q^{[l,m]}(0) \neq 0$.

Формализм аппроксимаций Паде неоднократно применялся в теории молекулярных спектров поглощения высокого разрешения. В работах [90–95] для обработки вращательных спектров молекул с малыми моментами инерции предложен эффективный вращательный гамильтониан в форме Паде-оператора:

$$H_{pade} = \frac{1}{2} \left(H \frac{1}{1+h} + \frac{1}{1+h} H \right), \quad (1.30)$$

где в роли H и h используются эффективные вращательные гамильтонианы в форме Уотсона (1.4). Для упрощения расчётов в качестве базисных функций оператора (1.30) удобно использовать собственные функции оператора h :

$$h \left| \phi_{J,a}^{(h)} \right\rangle = \lambda_{J,a}^{(h)} \left| \phi_{J,a}^{(h)} \right\rangle, \left| \phi_{J,a}^{(h)} \right\rangle = \sum_K C_{a,K}^{(h)} \left| \phi_{J,K}^{(\pm)} \right\rangle, \quad (1.31)$$

где $\left| \phi_{J,K}^{(\pm)} \right\rangle$ – симметризованные вращательные волновые функции симметричного волчка (1.7).

С учётом выражения (1.31) матричные элементы оператора (1.30) примут следующий вид:

$$\left\langle \phi_{J,a'}^{(h)} \left| H_{Pade} \right| \phi_{J,a}^{(h)} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 + \lambda_{J,a'}} + \frac{1}{1 + \lambda_{J,a}} \right) \sum_{K,K'} T_{a',a,K',K}^{(h)} \left\langle \psi_{J,K'}^{(\pm)} \left| H \right| \psi_{J,K}^{(\pm)} \right\rangle, \quad (1.32)$$

где

$$T_{a',a,K',K}^{(h)} = \frac{1}{2} C_{a',K'}^{(h)*} C_{a,K}^{(h)} \left(\frac{1}{1 + \lambda_{J,a'}} + \frac{1}{1 + \lambda_{J,a}} \right). \quad (1.33)$$

В результате применения оператора (1.30) впервые показано, что экспериментальные центры вращательных линий молекул типа H_2X обрабатываются в пределах ошибки измерений. К основному недостатку модели (1.30) следует отнести большее число эмпирических параметров по сравнению с моделью эффективного вращательного гамильтониана в уотсоновской форме (1.4) ($2n$ вместо n). По этой причине, выражение для Паде-оператора (1.30) получило следующее развитие в работе [95]:

$$H_{Pade} = -\frac{E}{2} \left(\left(1 + \eta \sum_{K=1}^3 h_K \right) \frac{1}{1 + \sum_{K=1}^4 h_K} + \frac{1}{1 + \sum_{K=1}^4 h_K} \left(1 + \eta \sum_{K=1}^3 h_K \right) \right), \quad (1.34)$$

где E – глубина потенциальной ямы, а η – константа, характеризующая молекулу ($0 \leq \eta < 1$).

Альтернативный вариант представления эффективного вращательного гамильтониана (1.4) в Паде-форме связан с разбиением членов его ряда по параметру малости τ ($\tau = m_e / M$, где m_e – масса электрона, M – масса ядра) [48]:

$$H_w^V = H_{\text{диаг.}}^{(2N)}(\tau) + \frac{1}{2} H_{\text{недиаг.}}^{(2N)}(\tau) (J_x^2 - J_y^2) + \frac{1}{2} (J_x^2 - J_y^2) H_{\text{недиаг.}}^{(2N)}(\tau), \quad (1.35)$$

в котором

$$\begin{cases} H_{\text{диаг.}}^{(2N)}(\tau) = c_0 + c_1\tau + c_2\tau^2 + c_3\tau^3 + \dots + c_{N-1}\tau^{N-1} \\ H_{\text{недиаг.}}^{(2N)}(\tau) = b_0 + b_1\tau + b_2\tau^2 + b_3\tau^3 + \dots + b_{N-1}\tau^{N-1} \end{cases}, \quad (1.36)$$

где в качестве $c_0, c_1, c_2, c_3, \dots, c_{N-1}$ и $b_0, b_1, b_2, b_3, \dots, b_{N-1}$ применяются диагональные и недиагональные операторы гамильтониана (1.4) второй, четвертой, шестой, восьмой и $N-1$ степеней соответственно. В итоге, выражения для членов числителя и знаменателя однопараметрических аппроксимаций Паде рядов (1.36) находятся по классическим правилам (1.28). Использование метода Бореля позволяет дополнительно усилить сходимость ряда:

$${}^B H_{(\text{не})\text{диаг.}}^{(2N)}(\tau) = \int_0^{\infty} e^{-\tau} \cdot {}^P H_{(\text{не})\text{диаг.}}^{(2N)}(\tau) d\tau, \quad (1.37)$$

где индексы B и P соответствуют формам Бореля и Паде для рядов (1.36). Применение метода аппроксимации эффективного вращательного гамильтониана, описываемого выражениями (1.35–1.37), для обработки уровней энергии основного состояния H_2O позволило получить согласие с экспериментальными данными в пределах 8 см^{-1} для уровней с $J = 20$ и $K = 20$ при условии использования только 24 эмпирических параметров, что соответствует восьмой степени оператора (1.4) [48]. В работе [97] показано, что данный метод позволяет снизить максимальную степень оператора при обработке центров вращательных линий H_2S по сравнению S -редуцированным эффективным вращательным гамильтонианом. Метод Паде-Бореля [48] применяется в разделе (2.3) настоящей работы при исследовании центробежных эффектов в интенсивностях вращательных линий высоковозбужденных переходов H_2O , а в разделе (2.4) на основе этого метода установлены границы применимости приближения симметричного волчка для расчёта интенсивностей «горячих» вращательных линий H_2O .

Для описания сильных эффектов центробежного искажения в энергиях высоковозбуждённых вращательных уровней молекул типа H_2X предложена модель производящих функций для эффективного вращательного гамильтониана [103–107]. Суть метода производящих функций сводится к представлению диагональных (d) и недиагональных (n.d) членов уотсоновского эффективного вращательного гамильтониана в виде ряда по степеням элементарного G -оператора:

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^d H_w^V = \sum_{n,m} g_{nm} J^{2n} \left\{ G(\alpha^{(J)}) \right\}^m \\ {}^{n.d} H_w^V = \sum_{n,m} u_{nm} J^{2n} \left[(J_+^2 + J_-^2), \left\{ G(\beta^{(J)}) \right\}^m \right]_+ \end{array} \right. , \quad (1.38)$$

в котором $n, m = 0, 1, 2, 3, \dots$, g_{nm} и u_{nm} – эмпирические параметры, а элементарная G-функция является простой неполиномиальной функцией углового момента:

$$G \equiv G(\alpha^{(J)}) = \left(\frac{2}{\alpha^{(J)}} \right) \left\{ \sqrt{1 + \alpha^{(J)} J_z^2} - 1 \right\}. \quad (1.39)$$

В выражениях (1.38–1.39) $\alpha^{(J)}$ и $\beta^{(J)}$ – вращательные операторы:

$$\alpha^{(J)} = \sum_n \alpha_n J^{2n} \quad \text{и} \quad \beta^{(J)} = \sum_n \beta_n J^{2n}, \quad (1.40)$$

где α_n и β_n – эмпирические параметры.

Модель производящих функций показала высокую точность предсказательных расчётов энергий высоковозбужденных уровней H_2O ($J \leq 20$, $K_a \leq 20$) в сравнении с известными на момент выхода статьи [104] формами для эффективного вращательного гамильтониана. В дальнейшем модель G-функций получила развитие в рамках формализма дробно-рациональных выражений. Дробно-рациональная форма для модели производящих функций [106] предложена по аналогичной форме для эффективного вращательного гамильтониана, рассмотренной авторами ранее [94]. В работе [107] модель дробно-рациональных производящих функций применялась для обработки энергий колебательно-вращательных уровней резонансно-связанных состояний H_2O . Гамильтонианы диагональных колебательных блоков в [107] представляются в виде:

$$H_w^V = {}^{d0} H^V + {}^{d2} H^V + {}^{d3} H^V, \quad (1.41)$$

в котором

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^{d0}H_V = \sum_{n,m} g_{nm} J^{2n} G^m / \left(1 + \sum_{r,s} d_{rs} J^{2r} G^s \right) \\ {}^{dk}H_V = \sum_{n,m} u_{nmk} J^{2n} \left\{ G^m / \left(1 + \sum_{r,s} p_{rsk} J^{2r} G^s \right), (J_+^k + J_-^k) \right\} \end{array} \right. \quad (1.42)$$

где $k = 2, 4$, а d_{rs} и p_{rsk} – эмпирические параметры, как в случае выражения (1.38). Из выражения (1.42) следует, что гамильтонианы имеют нередуцированный вид, что согласно [106] дополнительно улучшает сходимость ряда при $J > 25$.

Необходимо также отметить, что для рядов теории возмущений Релея-Шредингера авторами работ [98, 99, 101, 102] показана возможность вычисления уровней энергий одним методом как для изолированных, так и резонирующих колебательных состояний посредством использования аппроксимаций Паде и её разновидностей. Установлено также [102], что аппроксиманты Паде-Эрмита, получаемые в результате решения уравнения второго порядка, вместо линейного, являются наиболее универсальными и позволяют осуществлять суммирование рядов различного типа: сходящихся, медленно сходящихся, знакопеременных, знакопостоянных и без видимых закономерностей в чередовании знака.

Таким образом, метод дробно-рациональных функций и, аппроксимаций Паде в частности, представляет собой универсальный и простой способ преобразования эффективного вращательного гамильтониана к виду, при котором повышается точность описания энергий высоковозбуждённых уровней молекул с сильными центробежными эффектами. Из представленного обзора следует, что исследования в данном направлении главным образом сосредоточены на проблеме расчёта уровней энергий, в то время как, проблема повышения точности расчётов интенсивностей линий изучена менее подробно. В главе 2 настоящей работы предлагается оригинальная Паде-форма для оператора эффективного дипольного момента полос типа B асимметричных молекул, применение которой повысило точность как интерполяционных, так и экстраполяционных расчётов интенсивностей линий полос (000) – (000) и ν_2 H_2O .

1.4 Проблема расчёта интенсивностей линий «горячих» переходов молекул типа асимметричного волчка

В молекулярной спектроскопии атмосферных и примесных газов всегда существовала проблема расчёта интенсивностей слабых при комнатной температуре линий, называемых

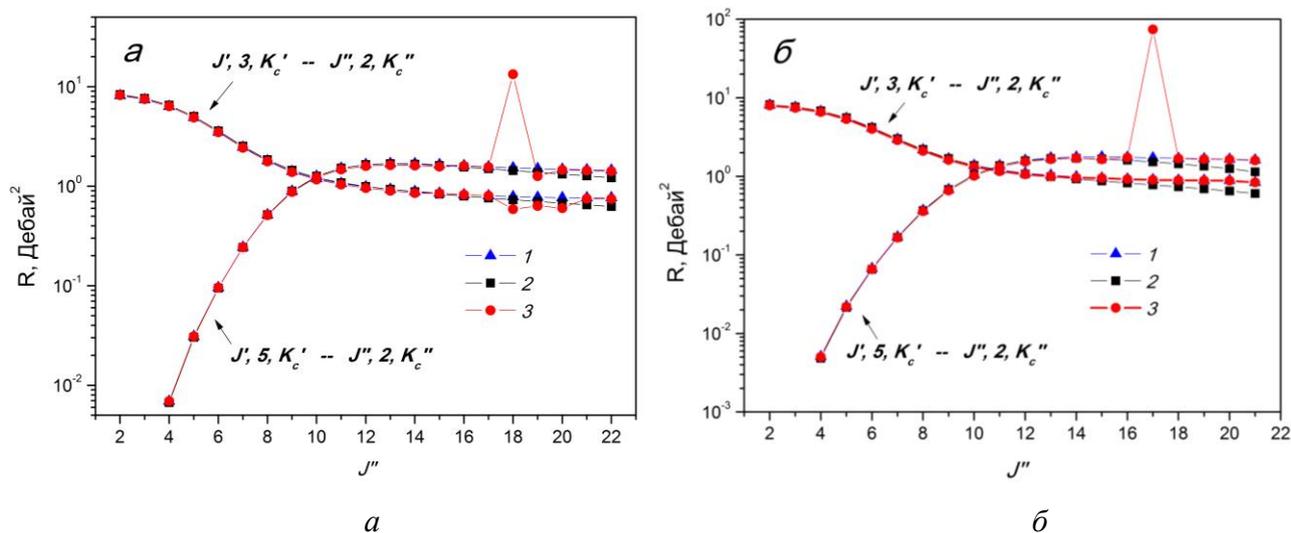
«горячими», величина поглощения которыми возрастает с повышением температуры. Определение погрешности измерения интенсивностей «горячих» линий при комнатной температуре, как правило, представляет собой сложную задачу и включение результатов их измерений в процедуру определения эмпирических параметров модели может привести к неправильным предсказательным расчётам при высоких температурах. Точность измерения центров линий в отличие от их интенсивностей главным образом зависит от разрешающей способности спектрометра, что позволяет извлекать положения «горячих» линий из анализа спектра пламени или солнечного спектра. По этой причине в литературе наблюдается превалирование работ по разработке новых математических моделей на базе вариационного исчисления, а также с использованием дробно-рациональных выражений в виде аппроксимации Паде и её разновидностей, описывающих энергии высоковольтных колебательно-вращательных уровней, например [107, 135–141]. Между тем точные данные по интенсивностям «горячих» линий необходимы для корректного решения прямых и обратных оптических задач высокотемпературных газовых сред [14–26] (см. приложение В). В работе [26] автора данной диссертации определены перспективные длины волн для лазерного зондирования концентраций основных компонентов выхлопных газов реактивных двигателей (H_2O , CO_2 , CO , NO , SO_2 и NO_2) в интервале температуры от комнатной до высокой (см. приложение Б). Для газов SO_2 и NO_2 , отсутствующих в базе данных HITEMP2010, моделирование стало возможным благодаря разработанным высокотемпературным базам параметров спектральных линий, описанию которых посвящены главы 3 и 4. В случае газа NO_2 полученные спектральные интервалы содержат длины волн, на которых в работе [20] проводились измерения в рамках аналогичной задачи и применительно к NO_2 , что подтверждает корректность проведённых расчётов.

Интерес к изучению спектральных линий, интенсивность поглощения которых при комнатной температуре порядка 10^{-5} – 10^{-6} $\text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ в настоящее время вызван появлением высокочувствительных спектрометров, оптический путь в кювете которых может достигать 1000 метров и более, а также применением метода внутривибрационной лазерной спектроскопии, например [142–151]. Высокотемпературная база данных HITEMP2010, являющаяся основным источником спектральных параметров «горячих» линий H_2O , представляет собой комбинацию экспериментальных данных и результатов вариационных расчётов BT2. Недавно в [152] проведён анализ интенсивностей линий H_2O из HITRAN2012 на основе экспериментальных данных, измеренных ранее в диапазоне 6450 – 9400 см^{-1} [149]. Авторы работы [152] отмечают наличие расхождений, превышающих порядок величины, между результатами измерений и вариационным расчётом BT2, который частично вошёл в последнюю версию базы данных HITRAN2012 по сравнению с предыдущей (HITRAN2008).

Немаловажным результатом [152] стало также установление больших относительных отклонений (>50 %) между значениями экспериментальных интенсивностей линий авторов и измерениями [153–161], которые содержатся в каталоге [162], который, в свою очередь, представлен как в HITRAN2012, так и HITEMP2010. Как следует из [152] экспериментальные данные [162] систематически превышают результаты последних измерений.

Наиболее полная и последняя верификация базы данных HITEMP2010 проведена в [42]. В результате сравнения измеренных с разрешением 1 см^{-1} коэффициентов пропускания с теоретическими, рассчитанными на основе HITEMP2010, установлены волновые числа, на которых теоретические значения превышают (>20 %) эксперимент при $T \approx 1300 \text{ К}$. Автором настоящей диссертации проведён анализ [43] параметров спектральных линий HITEMP2010 на основе волновых чисел, сообщаемых в работе [42]. Согласно номеру источника данных в базе HITEMP2010, линии, имеющие интенсивности с завышенными значениями, принадлежат каталогу [162]. Таким образом, из результатов последних высокочувствительных измерений при комнатной температуре и измерений со средним разрешением при высокой следует, что интенсивности некоторых «горячих» линий из [162] имеют завышенные значения.

Для обработки интенсивностей линий H_2O , измеренных при комнатной температуре, автором каталога [162] применялась математическая модель оператора эффективного дипольного момента в классической форме (см. раздел 1.1). Согласно исследованиям автора данной работы, список «проблемных» линий каталога [162] включает в себя спектральные линии, соответствующие переходам с $\Delta K_a > \pm 1$, которые согласно теории возмущений должны быть слабее линий, соответствующих более вероятным переходам с $\Delta K_a \leq \pm 1$. Из рисунка 1.1 видно, что квадрат матричного элемента функции дипольного момента для линий, источником которых в базе данных HITEMP2010 является каталог [162], может отличаться на порядок величины от данных других авторов. В то же время квадраты матричных элементов функции дипольного момента для остальных переходов из серий, указанных на рисунке 1.1, согласуются в различных источниках. Для остальных переходов в качестве источника данных в базе HITEMP2010 указываются результаты вариационных расчетов ВТ2. На наш взгляд, причины завышенных значений у ряда интенсивностей линий каталога [162] могут обуславливаться не только ошибками модели, но и недооценёнными экспериментальными погрешностями. Ошибка измерения интенсивностей «горячих» линий в каталоге [162] не превышает 15 %, что выглядит сомнительным в силу малых их значений комнатной температуре ($\sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}$). Из результатов недавних измерений спектра поглощения H_2O при $T = 1723 \text{ К}$ с разрешением $0,0001 \text{ см}^{-1}$ [163] очевидно следует наличие ошибок в значениях параметров «горячих» линий H_2O в HITEMP2010.



$a - (000) - (000)$, $b - (010) - (010)$

1 – [150], 2 – данная работа, 3 – HITEMP2010

Рисунок 1.1 – Квадраты матричных элементов функции дипольного момента (R) H_2O для некоторых переходов с $\Delta K_a = 1$ и $\Delta K_a = 3$: $J' = J'' + 1$, $K_c' = K_c'' - 1$

Несмотря на существующие недочёты в значениях параметров спектральных линий H_2O , представленных в HITEMP2010, моделирование спектральных характеристик на её основе при высокой температуре позволяет достигать наилучшего согласия с экспериментальными данными [42] по сравнению с моделированием на основе альтернативных высокотемпературных баз. На рисунке 1.2 приведено абсолютное отклонение между экспериментальным и теоретическими коэффициентами пропускания H_2O при $T = 1302,15$ К. В случае расчётов на основе HITEMP2010 видны значительные отклонения ($\geq 20\%$) от эксперимента, в частности, в областях 1013 см^{-1} и 1064 см^{-1} , что обуславливается завышенными значениями интенсивностей у некоторых линий, обсуждаемых выше. Тем не менее величина среднего абсолютного отклонения: $\Delta_{\text{ср.}} = \sum_{i=1}^N |\Delta_i| / N \times 100\%$ равна $4,12\%$, что меньше, чем в случае моделирования на основе полуэмпирического высокотемпературного списка линий [150] (нижний график на рисунке 1.2) – $\Delta_{\text{ср.}} = 5,72\%$. Значительные отклонения в диапазоне $1850 - 2000\text{ см}^{-1}$ наблюдаемые на нижнем графике рисунка 1.2 обуславливаются главным образом завышенным значением интегральной интенсивности «горячей» полосы $3\nu_2 - 2\nu_2$ в работе [150], которое примерно в два раза больше, чем в HITEMP2010: $S_{3\nu_2 - 2\nu_2}^{\text{HITEMP2010}} = 3,586\text{ см}^{-2}\text{ атм}^{-1}$ и $S_{3\nu_2 - 2\nu_2}^{\text{Coudert [etal.]}} = 6,857\text{ см}^{-2}\text{ атм}^{-1}$ при $T = 1302\text{ К}$.

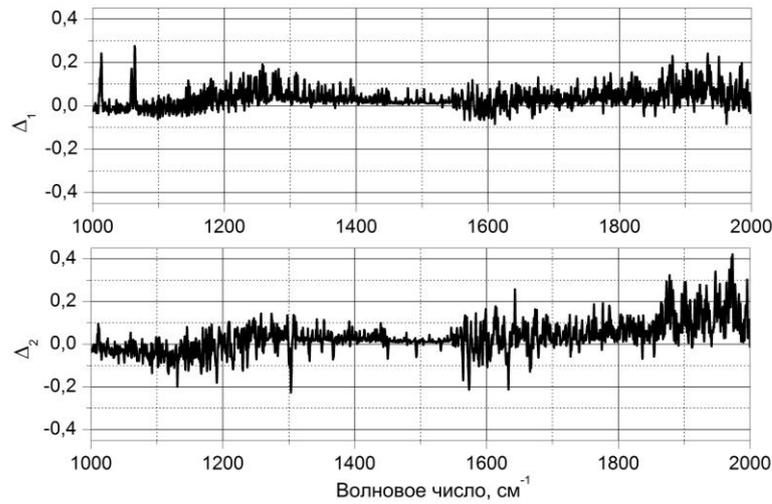


Рисунок 1.2 – Отклонение теоретического коэффициента пропускания H_2O , рассчитанного на основе HITEMP2010 (Δ_1) и высокотемпературного списка линий [150] (Δ_2), от экспериментального при $T = 1302,15 \text{ K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9811 \text{ атм}$ и $P = 1,04 \text{ атм}$

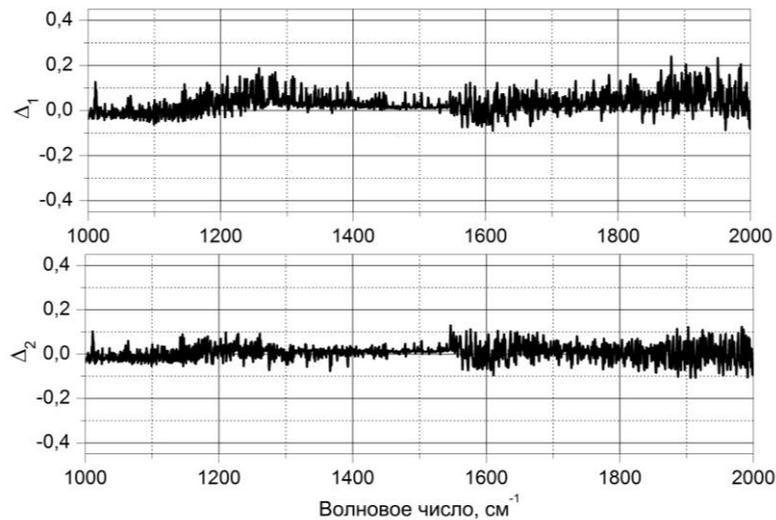


Рисунок 1.3 – Отклонение теоретического коэффициента пропускания H_2O , рассчитанного на основе HITEMP2010, от экспериментального при $T = 1302,15 \text{ K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9811 \text{ атм}$ и $P = 1,04 \text{ атм}$: Δ_1 – при условии использования интенсивностей линий [150] вместо [162] (см. детали в тексте); Δ_2 – условия как для Δ_1 , но значения температурных коэффициентов как в [162]

Величина среднего отклонения при моделировании на основе HITEMP2010 может быть дополнительно уменьшена (рисунок 1.3), если заменить интенсивности линий, соответствующие каталогу [162], на альтернативные данные, взятые, в частности, из высокотемпературного списка линий [150]. Верхний график на рисунке 1.3 получен при условии замены в HITEMP2010 интенсивностей линий [162] на интенсивности [150] в том

случае если интенсивности [162] в три раза и более превышают соответствующие значения работы [150]. В результате такой замены среднее абсолютное отклонение теоретического коэффициента пропускания, полученного на основе HITEMP2010, от экспериментального уменьшается на 0,1 % (4,02 % вместо 4,12 %). Дальнейшее улучшение расчётов коэффициента пропускания при использовании HITEMP2010 оказалось возможным благодаря применению только положительных температурных коэффициентов. Известно, что отрицательные температурные коэффициенты увеличивают размер полуширины линии при переходе от комнатной температуры к высокой, что дополнительно повышает величину показателя поглощения. Нижний график на рисунке 1.3 получен на основе HITEMP2010 при условии использования альтернативных как интенсивностей линий, так и только положительных температурных коэффициентов из каталога [162]. В последнем варианте расчёта коэффициента пропускания среднее абсолютное отклонение от экспериментальных данных удаётся уменьшить до 2,64 %. Необходимость использования только положительных температурных коэффициентов для H₂O отмечена при переходе от предпоследней версии (HITRAN2008) базы данных HITRAN к последней (HITRAN2012). Однако при формировании высокотемпературной базы данных HITEMP2010 принцип расчёта температурных коэффициентов H₂O был аналогичен, применённому в HITRAN2008.

Таким образом, в настоящее время существует проблема расчёта интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка, в частности H₂O, для решения которой требуется как создание новых физико-математических моделей, имеющих высокую предсказательную способность к их описанию, так и проведение точных измерений интенсивностей «горячих» линий с целью верификации разрабатываемых моделей. Особенностью данной задачи является то, что корректный расчёт величины интенсивности линии зависит от учёта центробежных эффектов как в разложении оператора эффективного дипольного момента, так и в значениях собственных векторов гамильтониана. Ранее в литературе подчеркивалось, что использование только восьми эмпирических параметров в составе эффективного дипольного момента недостаточно для достижения экспериментальной погрешности при обработке экспериментальных интенсивностей линий H₂O в широком спектральном диапазоне. Например, в работах [153, 157] данный недостаток «преодолевался» добавлением эмпирически полученных слагаемых в состав разложения эффективного дипольного момента, а также делением спектрального диапазона на несколько частей. В главе 2 настоящей работы предложен иной подход к повышению точности описания экспериментальных интенсивностей линий асимметричных молекул, основанный на использовании аппроксимации Паде. Разработанная аппроксимация Паде [164–167] позволяет описывать центробежные эффекты в разложении оператора эффективного дипольного момента

полос типа B молекул типа асимметричного волчка и её использование приводит к уменьшению среднеквадратичного отклонения более чем в два раза по сравнению с традиционным методом при обработке интенсивностей линий полосы ν_2 H_2O . Помимо этого, в главе 2 показано, что модель расчёта интенсивностей линий молекул типа симметричного волчка может использоваться для расчёта интенсивностей «горячих» линий асимметричной молекулы H_2O [168–172]. Для определения границ использования симметричного приближения, в случае чисто вращательных переходов H_2O , проведён анализ точных собственных векторов, полученных в результате диагонализации эффективного вращательного гамильтониана, аппроксимированного методом Паде-Бореля.

1.5 Выводы

На основании проведённого анализа методов расчёта параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка можно сделать следующие выводы:

1. Метод эффективных операторов наиболее часто используется в литературе при обработке экспериментальных спектров молекул типа асимметричного волчка по причине своей относительной простоты и высокой точности по сравнению с альтернативными методами. При условии сходимости рядов теории возмущений на базе метода эффективных операторов можно проводить вращательную экстраполяцию для идентификации «горячих» переходов. Однако для молекул асимметричного волчка вида H_2X сильные центробежные эффекты могут стать причиной уменьшения сходимости гамильтониана при $J, K_a > 10$. Колебательная экстраполяция на базе метода эффективных операторов реализуется посредством построения «глобальных» эффективных гамильтонианов, применение которых позволяет также учесть эффекты межполиадных резонансных взаимодействий. Однако вопрос использования «глобальных» эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов для предсказательных расчётов центров и интенсивностей линий «холодных» полос молекул типа асимметричного волчка остаётся открытым.

2. Вариационные методы позволяют решать уравнение Шредингера с полным колебательно-вращательным гамильтонианом молекулы, полученным в частности, *ab initio* и переменные которого имеют простую физическую интерпретацию. Однако основная сложность в таком подходе заключается в приведении гамильтониана, посредством преобразования координат, к такому виду, при котором возможно вычисление его матричных элементов в базисе конкретных

волновых функций. Несмотря на то, что точность вариационных методов всё ещё уступает точности метода эффективных операторов, предсказательная способность первого выше.

3. Для описания сильных центробежных эффектов в значениях высоковозбуждённых уровней энергий молекул типа асимметричного волчка разрабатываются специальные формы для эффективного вращательного гамильтониана, основанные на использовании аппроксимации Паде и её разновидностей, а также на базе производящих функций. Несмотря на это, вопрос создания дробно-рационального выражения для оператора эффективного дипольного момента в литературе ещё не рассматривался.

4. В настоящее время существует проблема расчёта интенсивностей «горячих» линий высоковозбуждённых переходов молекул типа асимметричного волчка, в частности H_2O , для решения которой требуется как создание новых физико-математических моделей, имеющих высокую предсказательную способность к описанию интенсивностей таких линий, так и проведение точных измерений интенсивностей «горячих» линий с целью верификации разрабатываемых моделей. Значения интенсивностей для некоторых слабых при комнатной температуре линий, содержащиеся в базе данных HITEMP2010, расходятся как с результатами последних высокочувствительных измерений при комнатной температуре, так и с измерениями со средним разрешением при высокой.

5. Повышение точности описания экспериментальных интенсивностей линий асимметричных молекул на базе метода эффективных операторов возможно посредством приведения выражения для оператора эффективного дипольного момента к дробно-рациональному виду, позволяющему точнее описывать центробежные эффекты в интенсивностях линий молекул с малыми моментами инерции. Разработке такой модели посвящена глава 2 настоящей работы.

6. Высокотемпературные параметры спектральных линий таких асимметричных молекул как SO_2 , H_2S и NO_2 не представлены в базе данных HITEMP2010. Между тем точные данные по интенсивностям «горячих» линий этих молекул необходимы для корректного расчёта спектральных характеристик газов при высоких температурах, в частности, при моделировании выхлопов реактивных двигателей. Определение перспективных длин волн для лазерного зондирования концентраций основных выхлопных газов реактивных двигателей в интервале температуры от комнатной до высокой стало возможным благодаря применению базы данных HITEMP2010 совместно с разработанными высокотемпературными списками параметров спектральных линий SO_2 и NO_2 , описанию которых посвящены главы 3 и 4 настоящей работы.

2 Разработка математических моделей, описывающих интенсивности линий высоковольтных переходов H₂O

Проявление центробежных эффектов в значениях интенсивностей линий молекул обусловлено деформацией межъядерных связей, которые рассматриваются как стационарные в нулевом приближении теории возмущений. В настоящее время существует множество математических моделей как полуклассических [173, 174], так и квантовомеханических [175–177], позволяющих учитывать центробежные эффекты в величине матричного элемента оператора дипольного момента. Основой для традиционного метода расчёта интенсивностей линий нелинейных X₂Y молекул типа асимметричного волчка послужила математическая модель эффективного дипольного момента, подробно описанная в [47, 50]. Авторами работы [47] использовался формализм эффективных операторов: выражение для оператора дипольного момента получено посредством теории возмущений в форме контактных преобразований, а волновые функции формируются в результате численной диагонализации матрицы эффективного вращательного гамильтониана. Такой подход позволяет одновременно описывать центробежные и Δ_k-эффекты, а также эффект резонансной связи между группами колебательных состояний в величине интенсивностей линий. Матричный элемент преобразованного оператора дипольного момента включает в себя восемь параметров (в случае изолированных колебательных состояний), которые обычно определяются при обработке экспериментальных спектров поглощения. Конкретный вид вращательных операторов, стоящих перед каждым параметром различается для полос типа A или B (таблица 2.1). В общем случае данный подход применим для квантовых переходов с изменением величины проекции углового момента ΔK на 1 или 3 для полос типа B и на 0 или 2 – для полос типа A.

Таблица 2.1 – Вид вращательных операторов в разложении эффективного дипольного момента молекул типа асимметричного волчка [47]

<i>j</i>	Переходы типа A, Δ _v ₃ – нечётное	Переходы типа B, Δ _v ₃ – чётное
1	φ_z	φ_x
2	$\{\varphi_z, J^2\}$	$\{\varphi_x, J^2\}$
3	$\{\varphi_z, J_z^2\}$	$\{\varphi_x, J_z^2\}$
4	$1/2[\{\varphi_x, iJ_y\} - \{i\varphi_y, J_x\}]$	$\{i\varphi_y, J_z\}$
5	$1/2[\{\varphi_x, J_xJ_z + J_zJ_x\} - \{i\varphi_y, i(J_yJ_z + J_zJ_y)\}]$	$\{\varphi_z, iJ_y\}$
6	$1/2[\{\varphi_x, iJ_y\} + \{i\varphi_y, J_x\}]$	$\{\varphi_z, J_xJ_z + J_zJ_x\}$
7	$1/2[\{\varphi_x, J_xJ_z + J_zJ_x\} + \{i\varphi_y, i(J_yJ_z + J_zJ_y)\}]$	$1/2[\{\varphi_x, J_{xy}^2\} - \{i\varphi_y, i(J_xJ_y + J_yJ_x)\}]$
8	$\{\varphi_z, J_{xy}^2\}$	$1/2[\{\varphi_x, J_{xy}^2\} + \{i\varphi_y, i(J_xJ_y + J_yJ_x)\}]$

В данной работе получена математическая модель учёта центробежной поправки в операторе эффективного дипольного момента в дробно-рациональной (Паде) форме [164–167]. При выводе конечного выражения за основу взята модель эффективного дипольного момента с восьмью параметрами [47], в матричных элементах которого оказалось возможным выделение степенных зависимостей по величине полного углового момента и его проекции.

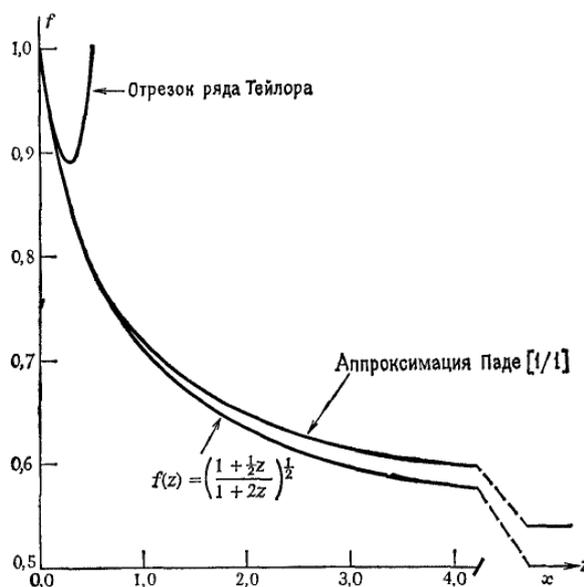


Рисунок 2.1 – Графики функции $f(z) = \sqrt{(1+z/2)(1+2z)}$, отрезка её ряда Тейлора $1 - 3z/4 + 39z^2/32$ и соответствующей аппроксимации Паде [1/1] [44]

Известно, что использование аппроксимации Паде позволяет увеличить радиус сходимости ряда (рисунок 2.1). В спектроскопии, как и в других физико-математических науках, приходится сталкиваться с описанием явлений, математические модели которых предполагают вариацию аргумента в широком диапазоне значений. Примером этого служат высокотемпературные спектры поглощения, в которых доминируют «горячие» спектральные линии квантовых переходов со значениями полного углового момента более десяти (в случае молекул с легкими атомами – H_2O и H_2S). Такие спектральные линии могут быть зарегистрированы и при нормальной температуре, например, посредством внутривибрационной лазерной спектроскопии [147, 148, 151]. Этот факт накладывает определённые требования на математическую модель, которая используется для описания массива экспериментальных интенсивностей линий, имеющих как малые, так и большие значения квантовых чисел. В литературе известны случаи, когда обработка экспериментальных интенсивностей линий традиционными методом приводила к получению набора параметров оператора момента перехода, для которого параметр нулевого приближения оказывался меньше по величине по сравнению с поправками теории возмущений первого порядка, например, полоса ν_3 H_2S (см.

параметры в таблице 9 в работе [81]). Такой результат свидетельствует о том, что центробежные эффекты в асимметричных молекулах могут оказывать существенное влияние на вероятность колебательно-вращательных переходов. В настоящей работе установлено, что Паде-форма матричного элемента преобразованного оператора дипольного момента превосходит по точности аппроксимации классическое выражение в форме ряда Тейлора.

2.1 Применение аппроксимации Паде для описания центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полосы ν_2 H_2O

Существование спектральных полос двух типов – *A* и *B* в спектрах нелинейных X_2Y молекул типа асимметричного волчка, имеющих группу симметрии C_{2v} , обусловлено нарушением симметрии молекулы при возбуждении третьей моды – полосы типа *A* ($\Delta\nu_3$ – нечётное целое число). В том случае, если колебания происходят так, что межатомное расстояние изменяется синхронно и симметрия молекулы не нарушается, то наблюдаются полосы типа *B* ($\Delta\nu_3$ – чётное целое число). В данной работе в рассмотрение включены следующие полосы поглощения типа *B* H_2O – (000) – (000) и ν_2 .

Спектр поглощения водяного пара в области 6,3 мкм, соответствующий колебательно-вращательным переходам в первое возбуждённое колебательное состояние (010), экспериментально исследовался с высоким разрешением во многих работах, среди которых следует выделить следующие: [45, 46, 71, 145–146, 153, 157]. В работе [71] впервые для обработки спектра поглощения полосы ν_2 применён традиционный метод, что позволило описать значения интенсивностей линий с минимальной относительной погрешностью не более 6 % для 65,2 % от общего числа экспериментально зарегистрированных линий. Автором работы [153] осуществлена обработка экспериментального спектра, записанного в интервале от 1066 до 2582 cm^{-1} (874 спектральные линии), при помощи подхода [71]. При этом в разложение матричного элемента преобразованного оператора дипольного момента добавлены одиннадцать, эмпирически полученных слагаемых, что по данным [153] позволяет существенно улучшить обработку спектральных линий с малыми значениями интенсивности.

Матричные элементы вращательных операторов (таблица 2.1), входящих в разложение эффективного оператора дипольного момента для спектральных полос типа *B* нелинейных X_2Y молекул типа асимметричного волчка, имеют следующий вид [71]:

$$\begin{aligned}
1: & \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
2: & \{ J(J+1) + (J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) \} \cdot \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
3: & \left(K + (K + \Delta K)^2 \right) \cdot \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
4: & (1 + 2K\Delta K) \cdot \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
5: & (1 + 2K\Delta K - 2m) \cdot \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
6: & (1 + 2K\Delta K)(1 + 2K\Delta K - 2m) \cdot \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
7: & \left(J(J+1) - 2m(m-1) + (2m-1)K \cdot \Delta K - K^2 - 1 \right) \cdot \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\
8: & \left\{ (J' - K\Delta K - 1) \cdot (J' - K\Delta K - 2) \cdot (J' + K\Delta K + 2) \cdot (J' + K\Delta K + 3) \right\}^{1/2} \times \\
& \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle,
\end{aligned} \tag{2.1}$$

где $m = \Delta J \left[J + 1/2(1 + \Delta J) \right]$.

Во всех приведённых выше слагаемых, имеется одинаковый множитель – матричный элемент направляющего косинуса φ_{zx} в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка, который соответствует нулевому приближению («жесткий» волчок). (Волновые функции асимметричного волчка отличаются от соответствующих функций симметричного наличием суммы по собственным векторам эффективного вращательного гамильтониана). Для упрощения выкладок данный множитель будет опущен. Восьмое слагаемое, содержащее корень, используется для описания центробежных эффектов в значениях интенсивностей линий, соответствующих квантовым переходам с $\Delta K = \pm 3$. Исключим временно из рассмотрения переходы такого типа и остановимся на тех, для описания центробежных эффектов в которых применяются остальные с первого по седьмое слагаемые – квантовые переходы с $\Delta K = \pm 1$.

Раскроем скобки и приведём подобные слагаемые в выражении (2.1):

$$\begin{aligned}
1: & 1; \\
2: & (2J^2 + \Delta J^2) + 2J + 2\Delta J \cdot J + \Delta J; \\
3: & 2K^2 + \Delta K^2 + 2K\Delta K; \\
4: & 1 + 2K\Delta K; \\
5: & 1 + 2K\Delta K - 2m; \\
6: & 4(K\Delta K)^2 + 4K\Delta K - 4mK\Delta K + 1 - 2m \\
7: & J^2 - 2m^2 - K^2 + J + 2m + 2mK \cdot \Delta K - K \cdot \Delta K - 1.
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Как видно из (2.2) центробежная поправка зависит от первых и вторых степеней вращательных квантовых чисел нижнего колебательного состояний – полного углового

момента (J) и его проекции (K). Дополнительно к этим аргументам данные выражения содержат разности между квантовыми числами верхнего и нижнего состояний – ΔJ и ΔK , а также различные комбинации произведений между J , K , ΔJ и ΔK . Таким образом, выражение для центробежной поправки конкретного квантового перехода, является функцией от J , K , ΔJ и $\Delta K - F(J, K, \Delta J, \Delta K)$.

Рассмотрим частный случай – переходы внутри конкретной ветви (P , Q или R) и для фиксированного значения проекции полного углового момента, например, $K = 0$. Пусть также значение разности проекции полного углового момента (ΔK) равно единице. Тогда значения ΔJ , m , K и ΔK будут постоянны для всего массива отобранных таким образом спектральных линий:

$$\begin{aligned} \Delta J &= -1, 0 \text{ или } 1; \\ m &= -J, 0 \text{ или } J + 1; \\ K &= 0, 0 \text{ или } 0; \\ \Delta K &= 1, 1 \text{ или } 1, \end{aligned} \quad (2.3)$$

для ветви P , Q или R соответственно.

В этом случае величина центробежной поправки может быть оценена следующей степенной зависимостью:

$$F^{\text{Тейлор}}(J) = (a + bJ + cJ^2)^2, \quad (2.4)$$

где a , b и c – некоторые эмпирические параметры. Для степенной зависимости в виде ряда Тейлора (2.4), соответствующая Паде-аппроксимация [1/1] или [0/2] будет иметь простой вид:

$$F^{\text{Паде}}(J) = [1/1] = \left(\frac{a + bJ}{1 + cJ} \right)^2, \quad (2.5)$$

$$F^{\text{Паде}}(J) = [0/2] = \left(\frac{a}{1 + cJ + bJ^2} \right)^2. \quad (2.6)$$

Проведем обработку экспериментальных интенсивностей линий с помощью выражений (2.4 – 2.6) с учётом условий (2.3). В данной работе в качестве экспериментальных значений интенсивностей колебательно-вращательных линий H_2O в полосе ν_2 используются результаты работ [45] и [46]. Преимущества данных работ обуславливаются как величиной разрешающей способности экспериментального оборудования: от 0,0025 до 0,10 см^{-1} [45] и от 0,0039 до

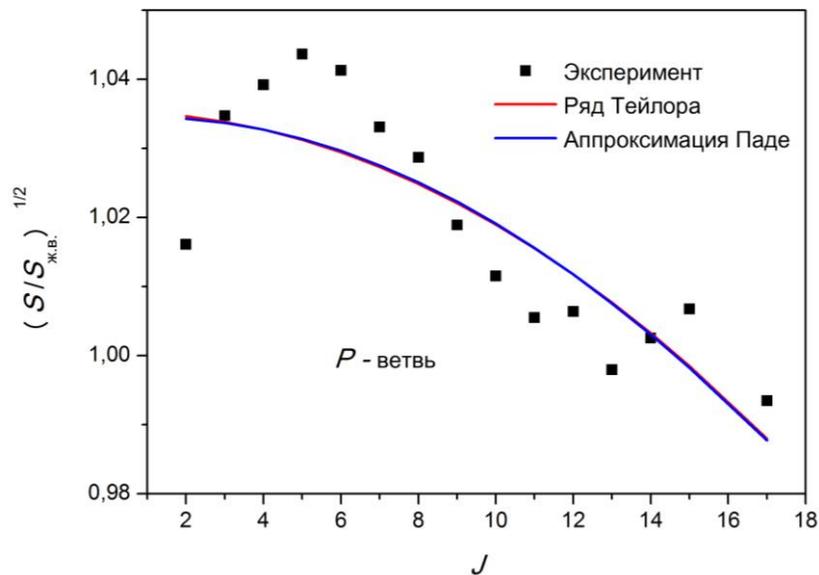
0,011 см⁻¹ [46], так и шириной интервала зарегистрированного спектра поглощения: от 800 до 1750 см⁻¹ [45] и от 783 до 2378 см⁻¹ [46]. Определение эмпирических параметров аппроксимирующих выражений (2.4–2.6) осуществляется методом наименьших квадратов. При расчётах используются параметры эффективного вращательного гамильтониана (1.4) для колебательных состояний (000) и (010) из работы [71].

Таблица 2.2 – Наборы параметров (a , b и c) аппроксимирующих выражений (2.4 – 2.6), определённых при условии (2.3) и с использованием экспериментальных данных [46]

Ветвь	a		b		c	
	Тейлор	Паде	Тейлор	Паде	Тейлор	Паде
P	1,03529412	1,03441043	0,00001898	-0,00033046	-0,00016493	0,00018302
Q	1,08152997	1,08108306	-0,05601384	-0,03447231	0,00083767	0,02113504
R	1,00045032	0,98215626	0,00481743	0,23826158	-0,00010834	0,22392749

Примечания

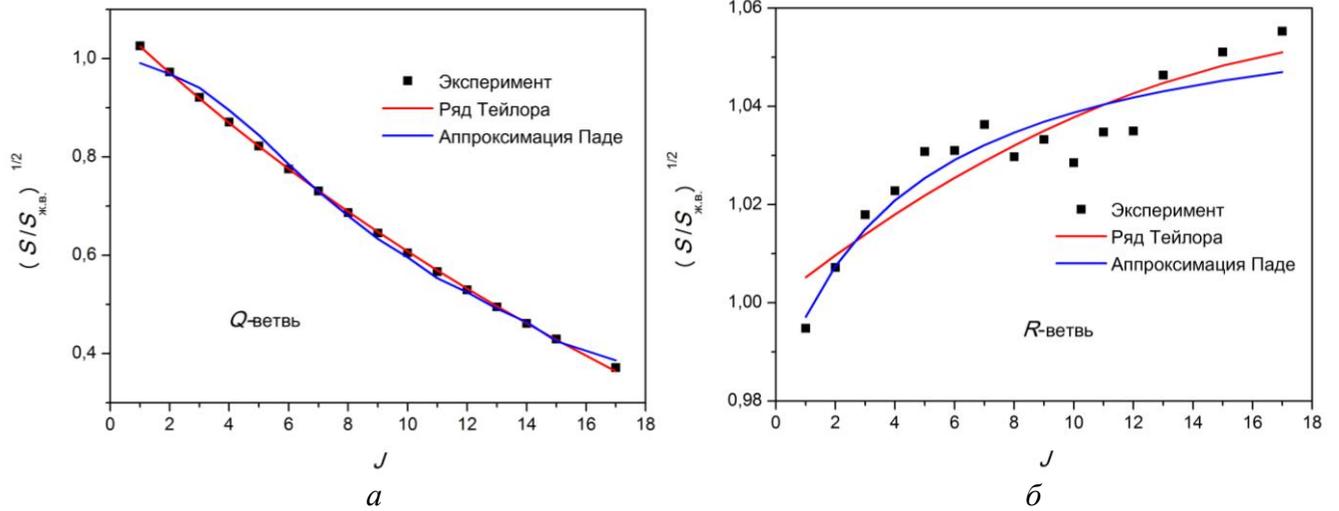
1. Паде-аппроксимации (2.5) и (2.6) применялись для случаев Q , R и P ветвей соответственно.
2. Значения стандартных отклонений для случаев ряда Тейлора и аппроксимации Паде равны соответственно: P -ветвь – 0,96 % и 0,96 %; Q -ветвь – 1,65 % и 1,78 %; R -ветвь – 0,67 % и 0,58 %.



$$\sigma_{\text{тейлор}} = 0,96 \%, \sigma_{\text{паде}} = 0,96 \%$$

Рисунок 2.2 – Результаты аппроксимации центробежных эффектов рядом Тейлора (2.4) и его Паде-аппроксимацией [0/2] (2.6) для случая экспериментальных интенсивностей линий

P -ветви полосы ν_2 H₂O [46] при $K = 0$ и $\Delta K = 1$



$$a - \sigma_{\text{тейлор}} = 1,65 \%, \sigma_{\text{паде}} = 1,78 \%; \quad б - \sigma_{\text{тейлор}} = 0,67 \%, \sigma_{\text{паде}} = 0,58 \%$$

Рисунок 2.3 – Результаты аппроксимации центробежных эффектов рядом Тейлора (2.4) и его Паде-аппроксимацией [1/1] (2.5) для случаев экспериментальных интенсивностей линий

$Q(a)$ и $R(б)$ ветвей полосы ν_2 H_2O [46] при $K = 0$ и $\Delta K = 1$

На рисунках 2.2 и 2.3 представлены зависимости аппроксимирующих функций в форме ряда Тейлора и в Паде-форме в сравнении с экспериментальными значениями центробежных эффектов (отношение экспериментальной интенсивности линии к рассчитанной в приближении «жесткого» волчка). Наборы параметров рассматриваемых аппроксимирующих выражений определены отдельно для каждой из трех ветвей полосы ν_2 H_2O (таблица 2.2). При этом Паде-форма ряда Тейлора (2.4) достигает наименьших стандартных отклонений (σ), когда выражение (2.6) используется для P -ветви, а выражение (2.5) для Q и R ветвей. Из анализа полученных результатов следует, что предложенная математическая модель учёта центробежных эффектов в виде Паде-формы имеет близкие к классической зависимости значения стандартных отклонений при обработке экспериментальных интенсивностей линий, соответствующих условиям (2.3).

Перейдём к обобщению выражения (2.4) для случая спектральных линий с произвольными значениями проекции углового момента ($K = -J \dots 0 \dots J$) и для группы переходов с $\Delta K = \pm 1$:

$$F^{\text{Тейлор}}(J, K, \Delta K) = \left(a + b \cdot J + c \cdot J^2 + d \cdot \frac{A(K, \Delta K)}{G} + e \cdot \frac{B(K^2)}{G} + f \cdot J \cdot \frac{A(K, \Delta K)}{G} \right)^2, \quad (2.7)$$

где a, b, c, d, e и f – эмпирические параметры,

$$\begin{cases} G = \sum_K \sum_{K'} C_K^{000} C_{K'}^{010} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\ A(K, \Delta K) = \sum_K \sum_{K'} K \cdot \Delta K \cdot C_K^{000} C_{K'}^{010} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\ B(K^2) = \sum_K \sum_{K'} K^2 \cdot C_K^{000} C_{K'}^{010} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle, \end{cases} \quad (2.8)$$

где C_K^{000} , $C_{K'}^{010}$ – собственные вектора нижнего (000) и верхнего (010) колебательных состояний, получаемые из численной диагонализации эффективного вращательного гамильтониана.

Построение аппроксимации Паде для двумерного ряда Тейлора (2.7) требует использования таких значений для степеней полного углового момента и его проекции, входящих в числитель и знаменатель, чтобы их сумма не превышала максимальных степеней, входящих в ряд Тейлора. В выражении (2.7) значение максимальных степеней по J и K равно 2. В данной работе установлено, что аппроксимация Паде для выражения (2.7), включающая в себя только первые степени по J и K не может быть использована для описания центробежных эффектов в интенсивностях колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O . При этом наименьшая величина среднеквадратичного отклонения достигается после включения в числитель и знаменатель членов, содержащих квадрат проекции полного углового момента K :

$$F^{\text{Паде}}(J, K, \Delta K) = \left(\frac{a_0 + a_1 \cdot J \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + a_2 \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + a_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G}}{1 + b_1 \cdot J + b_2 \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + b_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G}} \right)^2, \quad (2.9)$$

где a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 , и b_3 – эмпирические параметры, а $A(K, \Delta K)$, $B(K^2)$ и G определены в соответствии с выражением (2.8). Таким образом, выражение (2.9) не является аппроксимацией Паде для ряда Тейлора (2.7), а представляет собой аппроксимационную функцию для набора экспериментальных значений центробежных эффектов полосы ν_2 H_2O . Дробно-рациональную функцию, значения которой в ряде точек совпадает со значениями некоторой функции (в роли которых в данном случае выступают значения центробежных эффектов) в литературе называют многоточечной аппроксимацией Паде [44].

В таблицах 2.3 и 2.4 приведены наборы параметров для выражений (2.7) и (2.9) соответственно, определённые методом наименьших квадратов для всей совокупности линий P и R ветвей с $\Delta K = \pm 1$.

Таблица 2.3 – Наборы параметров (a , b , c , d , e и f) аппроксимирующего выражения (2.7), определённые для спектральных линий с $\Delta K = \pm 1$ для P , Q и R ветвей полосы ν_2 H_2O на основе экспериментальных интенсивностей линий [46]

Параметр	Ветвь		
	P	Q	R
a	1,06682943801822	1,04065751773223	1,00755585052420
b	-0,0121032654910397	-0,0149257282727801	-0,00531444718407794
c	-0,000113695062460183	0,00169216379741759	0,0000409644999115002
d	-0,0699401529543321	-0,0847190704458070	-0,108029304082724
e	-0,00399390818888194	-0,00340938556113581	-0,00150568672711882
f	-0,00604860623305906	-0,00193040174829874	0,00259005085044837
Примечание			
Значения стандартных отклонений для случаев P , Q и R -ветвей равны соответственно: 11,45 %, 7,52 % и 4,55 %.			

Таблица 2.4 – Наборы параметров Паде-аппроксимации (2.9), определённые для спектральных линий с $\Delta K = \pm 1$ для P , Q и R ветвей полосы ν_2 H_2O на основе экспериментальных интенсивностей линий [46]

Параметр	Ветвь		
	P	Q	R
a_0	0,971786909827461	0,972715805466503	0,992613843981956
a_1	-0,000370075515220434	-0,0000244847602710528	0,000840555009496029
a_2	-0,0628394308635051	-0,0587523330690768	-0,0707656716100589
a_3	-0,00300801551960150	-0,000913826384166518	-0,00160240680273733
b_1	0,00207077589570218	-0,00255531813558701	-0,00145294009081181
b_2	0,0480975184554958	0,0525264647045343	0,0465047845465300
b_3	0,00272547643477839	0,00469515708041280	0,00363261153505423
Примечание			
Значения стандартных отклонений для случаев P , Q и R -ветвей равны соответственно: 2,56 %, 1,99 % и 2,16 %.			

Включение степенной зависимости по ΔJ в аппроксимационное выражение (2.9) позволяет расширить область его применения на случай одновременной обработки экспериментальных интенсивностей линий P , Q и R ветвей полосы ν_2 H_2O , соответствующих квантовым переходам с $\Delta K = \pm 1$:

$$F^{Паде}(J, \Delta J, K, \Delta K) = \left(\frac{a_0 + a_1 \cdot J \cdot \Delta J + a_2 \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + a_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G}}{1 + b_1 \cdot J + b_2 \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + b_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G}} \right)^2. \quad (2.10)$$

При условии одновременной обработки центробежных эффектов в интенсивностях линий P , Q и R ветвей полосы $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$ с $\Delta K = \pm 1$, значение стандартного отклонения оказывается примерно в три раза меньше ($\sigma_{\text{паде}} = (1,86 \pm 0,1) \%$) в случае выражения (2.10) по сравнению с традиционным методом, представленным первыми семью членами в разложении оператора момента перехода ($\sigma_{\text{ТМ}} = (6,76 \pm 0,36) \%$). Данный результат достигается при включении в рассмотрение экспериментальных интенсивностей линий с $\Delta K = \pm 1$ из работы [46], ошибка измерения которых не более 2 % (712 спектральных линий). Соответствующие наборы параметров и статистический анализ результатов расчёта приведены в таблицах 2.5 и 2.6 соответственно. В таблице 2.7 показаны примеры результатов расчёта интенсивностей колебательно-вращательных линий в сравнении с известными экспериментальными данными. Значения относительных отклонений рассчитанных интенсивностей линий от экспериментальных [46] для переходов с $\Delta K = \pm 1$ демонстрируются рисунком 2.4.

Таблица 2.5 – Наборы параметров аппроксимирующих выражений (2.1) и (2.10) для спектральных линий с $\Delta K = \pm 1$ полосы $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$

Параметр	Традиционный метод	Параметр	Аппроксимация Паде (2.10)
1	1,03062049181400	a_0	0,972466450667371
2	0,000143350564986696	a_1	0,00320030543107334
3	-0,000702629969536944	a_2	-0,0604242155646264
4	-0,0503027470747192	a_3	-0,00148208817016761
5	-0,00160284155803310	b_1	-0,00150093826466154
6	-0,000191799776096307	b_2	0,0527187867745806
7	0,000502596401559624	b_3	0,00419438172050584
Примечание			
Значения стандартных отклонений: $\sigma_{\text{ТМ}} = (6,76 \pm 0,36) \%$, $\sigma_{\text{паде}} = (1,86 \pm 0,10) \%$.			

Таблица 2.6 – Статистический анализ результатов расчёта интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O для переходов с $\Delta K = \pm 1$ в сравнении с экспериментальными данными [46]

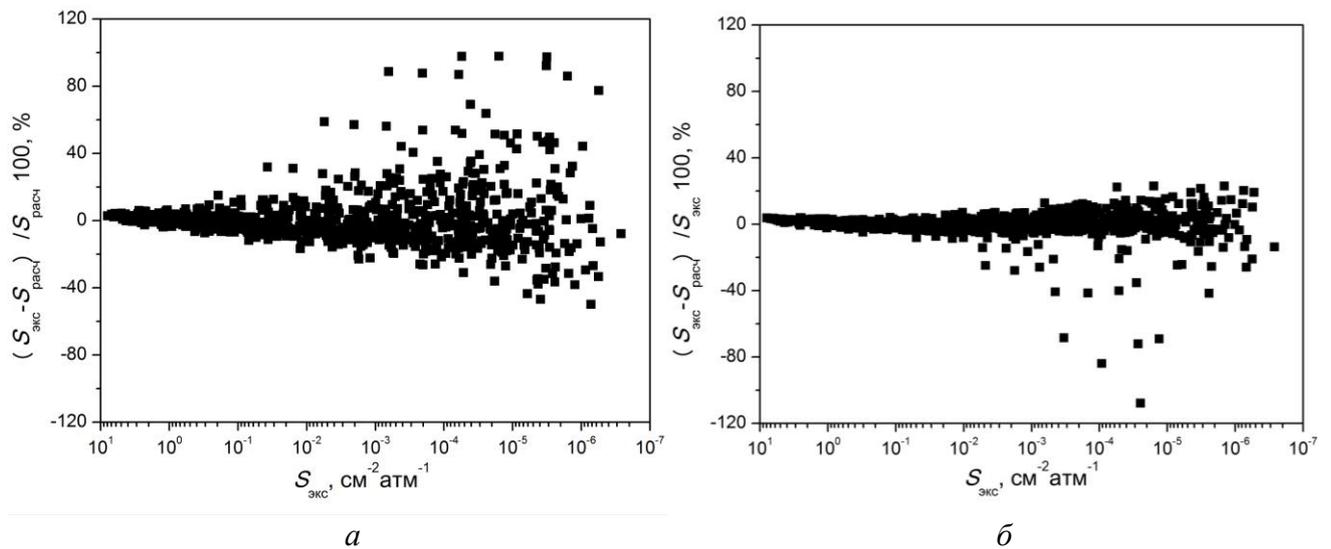
$\delta = S_{\text{экс}} - S_{\text{расч}} /S_{\text{экс}} \cdot 100 \%$	Доля спектральных линий, %	
	Традиционный метод	Аппроксимация Паде (2.10)
$0 \leq \delta < 1$	9,9	25,4
$1 \leq \delta < 5$	35,2	53,6
$5 \leq \delta < 10$	23,7	12,0
$10 \leq \delta < 15$	13,1	4,9
$15 \leq \delta < 20$	5	1,2
$20 \leq \delta < 25$	3,9	1,1
$25 \leq \delta < 30$	3,1	0,6
$30 \leq \delta < 35$	1,1	0
$35 \leq \delta$	5	1,2

Таблица 2.7 – Примеры результатов расчёта интенсивностей линий полосы ν_2 H_2O в сравнении с известными экспериментальными данными

Идентификация						Интенсивность, $\text{см}^{-1}/\text{атм} \cdot \text{см}$					δ_1 , %	δ_2 , %
J	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	S^{TM}	$S^{\text{Паде}}$	$S^{[46]}$	$S^{[45]}$	$S^{[145]}$		
13	5	8	14	6	9	$1,280 \cdot 10^{-5}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$1,219 \cdot 10^{-5}$	$1,211 \cdot 10^{-5}$	-	4,97	1,79
12	7	5	13	8	6	$6,864 \cdot 10^{-6}$	$5,906 \cdot 10^{-6}$	$6,099 \cdot 10^{-6}$	$6,070 \cdot 10^{-6}$	-	12,53	3,17
11	6	6	12	7	5	$6,506 \cdot 10^{-5}$	$6,040 \cdot 10^{-5}$	$6,149 \cdot 10^{-5}$	$6,335 \cdot 10^{-5}$	-	5,81	1,78
16	2	15	16	3	14	$1,001 \cdot 10^{-5}$	$1,188 \cdot 10^{-5}$	$1,199 \cdot 10^{-5}$	$1,209 \cdot 10^{-5}$	-	16,49	0,99
16	1	15	16	2	14	$3,343 \cdot 10^{-6}$	$3,963 \cdot 10^{-6}$	$3,846 \cdot 10^{-6}$	$4,860 \cdot 10^{-6}$	-	13,07	3,05
15	2	13	15	3	12	$2,537 \cdot 10^{-5}$	$2,643 \cdot 10^{-5}$	$2,613 \cdot 10^{-5}$	$2,499 \cdot 10^{-5}$	-	2,91	1,13
17	2	16	16	1	15	$1,412 \cdot 10^{-5}$	$1,440 \cdot 10^{-5}$	$1,399 \cdot 10^{-5}$	-	$1,356 \cdot 10^{-5}$	0,92	2,94
15	2	13	14	3	12	$1,889 \cdot 10^{-4}$	$1,791 \cdot 10^{-4}$	$1,745 \cdot 10^{-4}$	-	$1,708 \cdot 10^{-4}$	8,28	2,67
14	3	11	13	4	10	$6,770 \cdot 10^{-5}$	$6,178 \cdot 10^{-5}$	$6,085 \cdot 10^{-5}$	-	$5,926 \cdot 10^{-5}$	11,26	1,54
15	3	13	14	2	12	$6,314 \cdot 10^{-5}$	$5,982 \cdot 10^{-5}$	$5,861 \cdot 10^{-5}$	-	$5,604 \cdot 10^{-5}$	7,73	2,05

Примечания

- S^{TM} – расчёт интенсивностей линий в соответствии с традиционным методом (TM); $S^{\text{Паде}}$ – расчёт с учётом центробежных эффектов посредством Паде-аппроксимации (2.10).
- $S^{[145]}$, $S^{[45]}$ и $S^{[46]}$ – экспериментальные данные из работ [145], [45] и [46] соответственно.
- $\delta_1 = |S^{[46]} - S^{\text{TM}}| / S^{[46]} \cdot 100 \%$; $\delta_2 = |S^{[46]} - S^{\text{Паде}}| / S^{[46]} \cdot 100 \%$.



a – центробежные эффекты описываются традиционным методом (выражение (2.1));

б – центробежные эффекты описаны Паде-аппроксимацией (2.10)

Рисунок 2.4 – Относительное отклонение рассчитанных интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O для квантовых переходов с $\Delta K = \pm 1$ от экспериментальных [46]

Величина стандартного отклонения, определяемая как среднеквадратичное отклонение от математического ожидания, является завышенным показателем при оценке точности восстановления экспериментальных данных. Более строгий показатель – среднеквадратичное отклонение (RMS), определяемое через сумму квадратов относительных отклонений экспериментальной величины от восстановленного значения:

$$\text{RMS} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{S(i)_{\text{экс.}} - S(i)_{\text{расч.}}}{S(i)_{\text{экс.}}} \right\}^2 \right]^{1/2} \cdot 100 \% . \quad (2.11)$$

Применение выражения (2.11) для оценки точности восстановления экспериментальных данных [46] с ошибкой измерения не более 2 % при помощи традиционного метода и Паде-аппроксимации (2.10) приводит к следующим результатам: $\text{RMS}_{\text{TM}} = 13,48 \%$ и $\text{RMS}_{\text{Паде}} = 6,25 \%$. С другой стороны, использование экспериментальных интенсивностей линий из работы [45] позволяет получать RMS, укладывающееся в минимальную ошибку измерения не более 3 %: $\text{RMS}_{\text{TM}} = 10,76 \%$ и $\text{RMS}_{\text{Паде}} = 2,22 \%$. Таким образом, экспериментальные данные работы [45] являются более пригодными для оценки максимально достижимой точности восстановления экспериментальных интенсивностей линий.

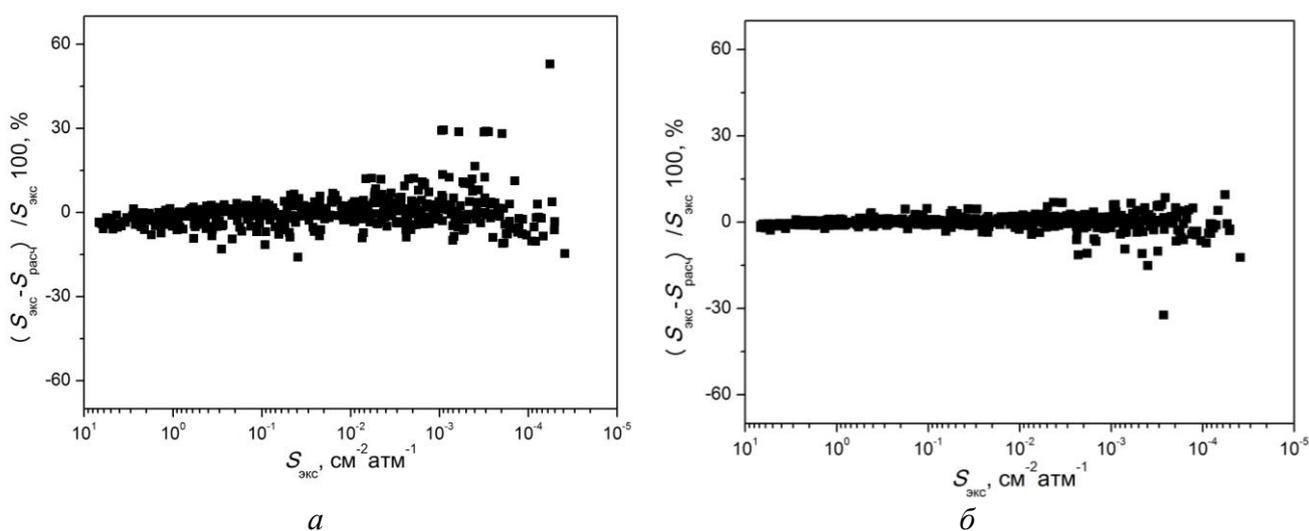
Выражение (2.10) можно обобщить на случай переходов с $\Delta K = \pm 3$. Очевидный способ получения необходимой степенной зависимости основан на разложении в ряд Тейлора восьмого слагаемого в выражении (2.1), учитывающего в рамках традиционного метода центробежные поправки в интенсивностях линий с $\Delta K = \pm 3$. Можно показать, что вне зависимости от выбора точки разложения для данного слагаемого первый порядок малости с точностью до константы имеет вид: $(J\Delta K - K\Delta K)$. Таким образом, Паде-аппроксимация для учёта центробежных эффектов в интенсивностях линий с $\Delta K = \pm 1$ и $\Delta K = \pm 3$ полос типа *B* имеет следующий вид:

$$F^{Паде}(J, \Delta J, K, \Delta K) = \left(\frac{a_0 + a_1 \cdot J \cdot \Delta J + a_2 \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + a_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G} + a_4 \cdot \frac{D(J, K, \Delta J, \Delta K)}{G}}{1 + b_1 \cdot J + b_2 \cdot \frac{A(K \cdot \Delta K)}{G} + b_3 \cdot \frac{B(K^2)}{G}} \right)^2, \quad (2.12)$$

в котором $A(K, \Delta K)$, $B(K^2)$ и G определены в соответствии с выражением (2.8),

$$D(J, K, \Delta J, \Delta K) = \sum_K \sum_{K'} (J \cdot \Delta J - K \cdot \Delta K) \cdot C_K^{000} C_{K'}^{011} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle \quad (2.13)$$

где $\Delta K = \pm 3$.



a – центробежные эффекты описываются традиционным методом (выражение (2.1));

б – центробежные эффекты описаны Паде-аппроксимацией (2.12)

Рисунок 2.5 – Относительное отклонение рассчитанных интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O от экспериментальных [45]

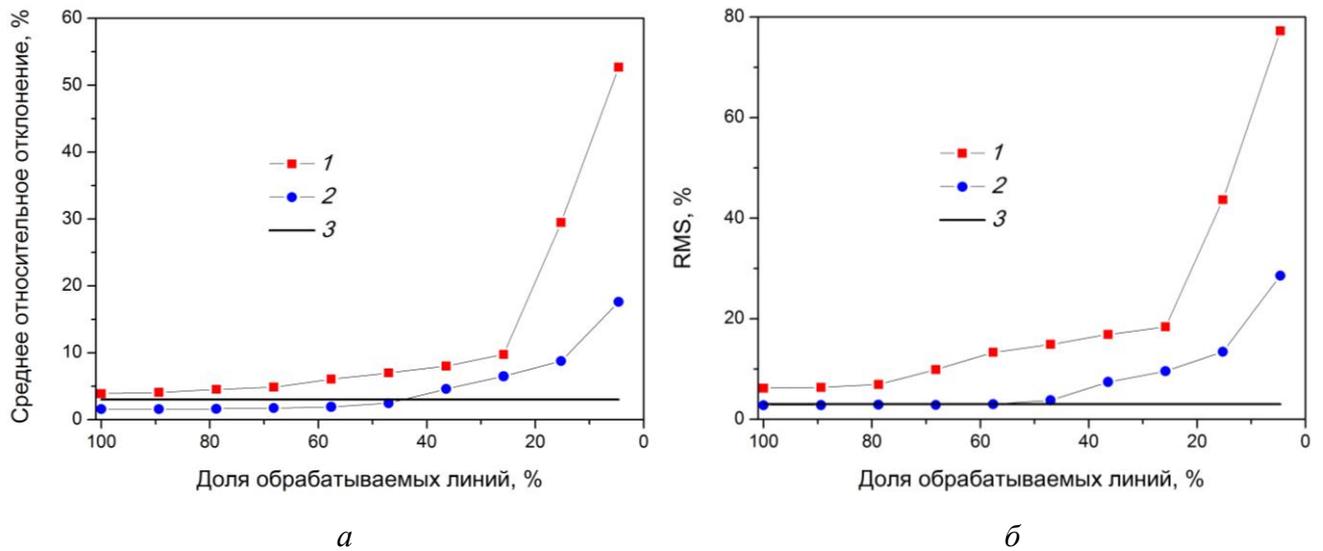
Результаты восстановления экспериментальных интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O с использованием традиционного метода и Паде-аппроксимации (2.12) следующие: $\text{RMS}_{\text{TM}} = 6,20 \%$ и $\text{RMS}_{\text{Паде}} = 2,82 \%$ (рисунок 2.5). Расчёты проведены для экспериментальных интенсивностей [45], ошибка измерения которых не более 3 % (472 спектральных линии). Таким образом, использование аппроксимации Паде (2.12) позволяет примерно в два раза повысить точность описания интенсивностей линий полосы ν_2 H_2O в сравнении с традиционным методом.

Рассмотрим кратко возможность применения Паде-аппроксимации (2.12) для описания центробежных эффектов в значениях интенсивностей спектральных линий вращательной полосы (000) – (000) H_2O , также относящейся к полосам типа *B*. В качестве экспериментальных интенсивностей вращательных линий этой полосы используются результаты работы [157], содержащиеся в электронном каталоге [162]. Обработка спектральных линий полосы (000) даёт следующие значения для среднеквадратичного отклонения (2.11): $\text{RMS}_{\text{TM}} = 2,98 \%$ и $\text{RMS}_{\text{Паде}} = 3,17 \%$ для линий, ошибка измерения интенсивностей которых не более 5 % (150 линий, $J_{\text{макс., экс.}} = 19$ и $K_a_{\text{макс., экс.}} = 14$). Отсюда следует, что оба результата укладываются в экспериментальную ошибку измерения. В разделе 2.3 настоящей работы будет рассмотрено применение Паде-аппроксимации (2.12) для описания центробежных эффектов в интенсивностях линий полосы (000) – (000) H_2O , соответствующих высоковозбуждённым квантовым переходам ($K_a \geq 14$ и $J \leq 30$), превышающим значения вращательных квантовых чисел обрабатываемых линий. Таким образом, будет проверена предсказательная способность и расходимость выражения (2.12) при больших квантовых числах. Для корректного расчёта собственных векторов высоковозбуждённых состояний используется дробно-рациональная форма эффективного вращательного гамильтониана.

2.2 Повышение точности предсказательных расчётов интенсивностей спектральных линий H_2O посредством Паде-аппроксимации

В литературе было неоднократно показано, что применение аппроксимаций Паде позволяет повысить точность расчёта энергий вращательных и колебательно-вращательных уровней молекул типа асимметричного волчка и увеличивает предсказательную способность математической модели [90–107]. В данном разделе представлены результаты тестирования предсказательной способности разработанной математической модели в виде Паде-аппроксимации (2.12), описывающей центробежные эффекты в интенсивностях линий полос типа *B* H_2O . Для оценки предсказательной способности определены параметры модели при

условии обработки различной доли экспериментальных интенсивностей линий полосы ν_2 H_2O в диапазоне $1250\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ [45]. Согласно результатам, представленным на рисунке 2.7, применение Паде-аппроксимации (2.12) позволяет восстанавливать все экспериментальные значения интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O (диапазон $1250\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) в пределах погрешности измерения не более 3 % даже, если параметры модели определены из обработки около 50 % экспериментальных данных (диапазон $1250\text{--}1510\text{ см}^{-1}$).



a – среднее относительное отклонение; b – среднеквадратичное отклонение (2.11)

1 – расчёт с использованием традиционного метода; 2 – расчёт с использованием Паде-аппроксимации (2.12); 3 – максимальная погрешность измерения интенсивностей обрабатываемых колебательно-вращательных линий

Рисунок 2.6 – Результаты расчёта интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H_2O в интервале $1250\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ при условии обработки различной доли экспериментальных данных [45]

2.3 Вычисление интенсивностей вращательных линий H_2O для переходов между высоковозбуждёнными уровнями энергии

Сильные центробежные эффекты, характерные для молекулы H_2O , приводят к расходимости эффективного вращательного гамильтониана. По этой причине, использование традиционного метода для расчёта центров и интенсивностей линий, как правило, ограничивается переходами, максимальные вращательные квантовые числа которых не превосходят соответствующих значений участвовавших в обработке экспериментальных

центров. Сходимость эффективного вращательного гамильтониана может быть существенно улучшена посредством специальных методов суммирования, основанных на применении аппроксимации Паде и её разновидностей, что неоднократно было показано ранее [90–107]. Вместе с этим повышается точность экстраполяционных расчётов энергий высоковозбужденных уровней, имеющих большие значения проекции K_a полного углового момента J . Однако на настоящий момент энергии высоковозбужденных уровней H_2O хорошо исследованы как экспериментально, так и теоретически по сравнению со значениями интенсивностей спектральных линий, образованных переходами между такими уровнями. Низкая вероятность переходов между высоковозбуждёнными состояниями приводит к малым значениям интенсивностей соответствующих линий при комнатной температуре. В случае высоких температур величина поглощения такими линиями становится значительной, вследствие чего они являются необходимой составляющей высокотемпературных баз данных.

В данном разделе представлены результаты вычисления интенсивностей вращательных линий высоковозбуждённых переходов полосы (000)–(000) H_2O , полученные автором настоящей работы [168–170], на основе собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана (1.4), аппроксимированного методом Паде-Бореля [48]:

$$H = {}^B H_{diag}^{(8)} + \frac{1}{2} {}^P H_{nondiag}^{(8)} (J_x^2 - J_y^2) + \frac{1}{2} (J_x^2 - J_y^2) {}^P H_{nondiag}^{(8)}. \quad (2.14)$$

Аналогично работе [48] в рассмотрение включены операторы эффективного вращательного гамильтониана до восьмого порядка включительно, недиагональные операторы которого аппроксимированы Паде-аппроксимацией [1/2] (см. выражения (1.26–1.28)):

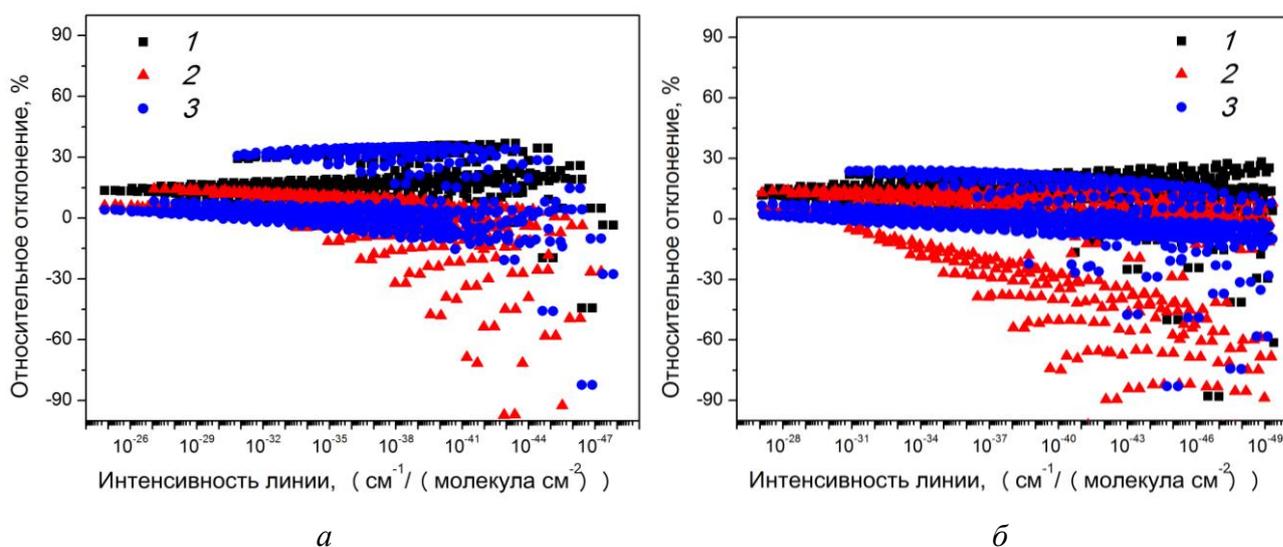
$${}^P H_{nondiag}^{(8)} = b_0 + \frac{b_1 (b_0 b_2 - b_1^2) - b_0 (b_3 b_1 - b_2^2)}{b_0 b_2 - b_1^2 + b_2 b_1 - b_0 b_3 + b_1 b_3 - b_2^2}, \quad (2.15)$$

где b_0 , b_1 , b_2 и b_3 – совокупности недиагональных операторов эффективного вращательного гамильтониана первого, второго четвертого и шестого порядков соответственно. В случае диагональных операторов применяется соответствующая Паде-аппроксимации [1/2] аппроксимация Паде-Бореля:

$${}^B H_{diag}^{(8)} = \int_0^\infty e^{-x} \frac{(U_0^2 U_2 - U_1^2 U_0)x + (2U_0 U_1 U_2 - U_0^2 U_3 - U_1^3)x^2}{U_0 U_2 - U_1^2 + (U_2 U_1 - U_0 U_3)x + (U_1 U_3 - U_2^2)x^2} dx, \quad (2.16)$$

где $U_0 = M_0/1!$, $U_1 = M_1/2!$, $U_2 = M_2/3!$ и $U_3 = M_3/4!$; M_0 , M_1 , M_2 и M_3 – совокупности диагональных операторов эффективного вращательного гамильтониана второго, четвертого, шестого и восьмого порядков соответственно. Для построенной таким образом аппроксимации использованы наборы эмпирических параметров из работы [178] для основного колебательного состояния (000) H_2O .

Определены параметры выражений, описывающих центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента. С этой целью проведена обработка экспериментальных интенсивностей из каталога [162] как с помощью традиционного метода, так и посредством разработанной на его основе Паде-аппроксимацией (2.12). Для набора экспериментальных линий, ошибка измерения интенсивностей которых не превышает 5 % (150 линий, $J^{\text{макс., экс.}} = 19$ и $K_a^{\text{макс., экс.}} = 14$), среднеквадратичное отклонение (2.11) составило: $\text{RMS}_{\text{TM}} = 2,98\%$ и $\text{RMS}_{\text{Паде}} = 3,17\%$. Проведено сравнение теоретических интенсивностей линий для переходов с $K_a \geq 14$ и $\Delta K_a = \pm 1$, полученных в данной работе, с результатами других источников, в роли которых выбраны база данных HITEMP2010 и высокотемпературный список линий H_2O из работы [150]. Результаты демонстрируются рисунком 2.7.



a – относительное отклонение от значений работы [150]; *б* – относительное отклонение от значений базы данных HITEMP2010

1 – расчёт проведен без учёта центробежных эффектов в разложении оператора момента перехода; 2 – центробежные эффекты описаны традиционным методом; 3 – центробежные эффекты описаны Паде-аппроксимацией (2.12)

Рисунок 2.7 – Относительное отклонение интенсивностей линий с $\Delta K_a = \pm 1$ и $K_a \geq 14$ полосы (000) – (000) H_2O , рассчитанных в данной работе, от данных других источников

Согласно статистическому анализу между интенсивностями 499 линий работы [150] ($J^{\text{макс.}} = 27$ и $K_a^{\text{макс.}} = 26$) и результатами настоящей работы определены следующие значения для среднеквадратичного отклонения (2.11): $\text{RMS}_1 = 20,56\%$, $\text{RMS}_2 = 22,36\%$ и $\text{RMS}_3 = 16,86\%$, а для случая базы данных HITEMP2010 (778 линий, $J^{\text{макс.}} = 31$ и $K_a^{\text{макс.}} = 28$) – $\text{RMS}_1 = 16,56\%$, $\text{RMS}_2 = 38,75\%$ и $\text{RMS}_3 = 14,90\%$ (RMS_1 , RMS_2 и RMS_3 – среднеквадратичные отклонения для интенсивностей линий данной работы, посчитанных без учёта центробежных эффектов в разложении оператора момента перехода, с учётом центробежных эффектов традиционным методом и посредством Паде-аппроксимации (2.12) соответственно). Примеры результатов расчёта приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8а – Примеры результатов расчёта интенсивностей рассматриваемых линий H_2O в сравнении с данными работы [150] при $T = 296\text{ K}$

Интенсивность, $\text{см}^{-1} / (\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$				δ_a ,	δ_b ,	δ_c ,	Идентификация					
[150]	a	b	c	%	%	%	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
$8,448 \cdot 10^{-28}$	$7,328 \cdot 10^{-28}$	$7,227 \cdot 10^{-28}$	$7,752 \cdot 10^{-28}$	13,2	14,4	8,2	14	14	1	14	13	2
$2,816 \cdot 10^{-28}$	$2,442 \cdot 10^{-28}$	$2,409 \cdot 10^{-28}$	$2,583 \cdot 10^{-28}$	13,3	14,4	8,2	14	14	0	14	13	1
$1,310 \cdot 10^{-33}$	$1,121 \cdot 10^{-33}$	$1,245 \cdot 10^{-33}$	$1,271 \cdot 10^{-33}$	14,4	5,0	3,0	22	15	7	21	14	8
$1,587 \cdot 10^{-35}$	$1,305 \cdot 10^{-35}$	$1,568 \cdot 10^{-35}$	$1,629 \cdot 10^{-35}$	17,8	1,2	2,7	22	19	4	21	18	3
$7,301 \cdot 10^{-38}$	$7,139 \cdot 10^{-38}$	$6,630 \cdot 10^{-38}$	$7,635 \cdot 10^{-38}$	2,2	9,2	4,6	24	16	9	24	15	10
$3,088 \cdot 10^{-44}$	$2,709 \cdot 10^{-44}$	$3,457 \cdot 10^{-44}$	$3,148 \cdot 10^{-44}$	12,3	11,9	1,9	24	24	0	24	23	1
$2,026 \cdot 10^{-39}$	$1,666 \cdot 10^{-39}$	$1,985 \cdot 10^{-39}$	$2,086 \cdot 10^{-39}$	17,8	2,0	3	25	19	7	24	18	6
$1,263 \cdot 10^{-45}$	$1,145 \cdot 10^{-45}$	$1,494 \cdot 10^{-45}$	$1,330 \cdot 10^{-45}$	9,3	18,3	5,3	25	25	0	25	24	1
$2,553 \cdot 10^{-44}$	$1,987 \cdot 10^{-44}$	$2,841 \cdot 10^{-44}$	$2,871 \cdot 10^{-44}$	22,2	11,3	12,4	26	26	1	25	25	0
$1,341 \cdot 10^{-41}$	$1,305 \cdot 10^{-41}$	$1,267 \cdot 10^{-41}$	$1,447 \cdot 10^{-41}$	2,7	5,5	7,9	26	18	9	26	17	10
$3,338 \cdot 10^{-42}$	$2,160 \cdot 10^{-42}$	$3,663 \cdot 10^{-42}$	$2,182 \cdot 10^{-42}$	35,3	9,7	34,6	27	16	11	26	17	10
$9,666 \cdot 10^{-41}$	$8,010 \cdot 10^{-41}$	$9,361 \cdot 10^{-41}$	$9,792 \cdot 10^{-41}$	17,1	3,1	1,3	27	18	9	26	17	10

Таблица 2.8б – Примеры результатов расчёта интенсивностей рассматриваемых линий H_2O в сравнении со значениями базы данных HITEMP2010 при $T = 296\text{ K}$

Интенсивность, $\text{см}^{-1} / (\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$				δ_a ,	δ_b ,	δ_c ,	Идентификация					
HITEMP2010	a	b	c	%	%	%	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
$8,303 \cdot 10^{-28}$	$7,328 \cdot 10^{-28}$	$7,227 \cdot 10^{-28}$	$7,752 \cdot 10^{-28}$	11,7	12,9	6,6	14	14	1	14	13	2
$2,797 \cdot 10^{-28}$	$2,442 \cdot 10^{-28}$	$2,409 \cdot 10^{-28}$	$2,583 \cdot 10^{-28}$	12,7	13,9	7,6	14	14	0	14	13	1
$1,279 \cdot 10^{-33}$	$1,121 \cdot 10^{-33}$	$1,245 \cdot 10^{-33}$	$1,271 \cdot 10^{-33}$	12,3	2,6	0,6	22	15	7	21	14	8

Продолжение таблицы 2.8б

$1,576 \cdot 10^{-35}$	$1,305 \cdot 10^{-35}$	$1,568 \cdot 10^{-35}$	$1,629 \cdot 10^{-35}$	17,2	0,5	3,4	22	19	4	21	18	3
$2,648 \cdot 10^{-44}$	$1,987 \cdot 10^{-44}$	$2,841 \cdot 10^{-44}$	$2,871 \cdot 10^{-44}$	25	7,3	8,4	26	26	1	25	25	0
$1,356 \cdot 10^{-41}$	$1,305 \cdot 10^{-41}$	$1,267 \cdot 10^{-41}$	$1,447 \cdot 10^{-41}$	3,8	6,6	6,7	26	18	9	26	17	10
$2,616 \cdot 10^{-42}$	$2,160 \cdot 10^{-42}$	$3,663 \cdot 10^{-42}$	$2,182 \cdot 10^{-42}$	17,4	40,0	16,6	27	16	11	26	17	10
$4,645 \cdot 10^{-42}$	$4,767 \cdot 10^{-42}$	$3,977 \cdot 10^{-42}$	$4,928 \cdot 10^{-42}$	2,6	14,4	6,1	28	15	14	28	14	15
$2,577 \cdot 10^{-47}$	$2,395 \cdot 10^{-47}$	$2,390 \cdot 10^{-47}$	$2,750 \cdot 10^{-47}$	7,1	7,3	6,7	29	20	11	29	19	11
$5,207 \cdot 10^{-46}$	$4,727 \cdot 10^{-46}$	$8,308 \cdot 10^{-46}$	$4,791 \cdot 10^{-46}$	9,2	59,5	8,0	30	16	15	29	17	12
$6,441 \cdot 10^{-49}$	$5,917 \cdot 10^{-49}$	$6,042 \cdot 10^{-49}$	$6,921 \cdot 10^{-49}$	8,1	6,2	7,4	30	21	10	30	20	11
$5,413 \cdot 10^{-50}$	$4,666 \cdot 10^{-50}$	$9,111 \cdot 10^{-50}$	$4,993 \cdot 10^{-50}$	13,8	68,8	7,8	31	19	13	30	20	10

Примечания

a – результаты расчётов без учёта центробежных эффектов в разложении оператора момента перехода;

b, *в* – расчёты с учётом центробежных эффектов традиционным методом и посредством Паде-аппроксимации (2.12) соответственно;

δ_a , δ_b и δ_v – соответствующие расчётам *a*, *b* и *в* относительные отклонения от данных работы [150] (в случае таблицы 2.8*a*) и значений базы данных NITEMP2010 (в случае таблицы 2.8*б*)

Таким образом, при проведении экстраполяционных расчётов интенсивностей линий полосы (000) – (000) H₂O для переходов с квантовыми числами, превышающими экспериментальные ($K_a \geq 14$), учёт центробежных эффектов с помощью Паде-аппроксимации (2.12) приводит к уменьшению среднеквадратичного отклонения от теоретических значений базы данных NITEMP2010 и высокотемпературного списка работы [150] в сравнении с традиционным методом. Результаты статистического анализа свидетельствуют о незначительных центробежных эффектах в значениях интенсивностей вращательных линий рассмотренных переходов (расчеты 1 и 3 на рисунке 2.7). Тем не менее, выводы об их истинных значениях могут быть сделаны при появлении соответствующих экспериментальных данных.

2.4 Использование приближения симметричного волчка для расчёта интенсивностей «горячих» линий H₂O

В настоящем разделе рассматривается возможность применения приближения симметричного волчка для расчёта интенсивностей линий высоковозбуждённых переходов молекул типа асимметричного волчка согласно публикациям автора [170–172]. Разработка

методик расчёта интенсивностей спектральных линий газов, соответствующих переходам между высоковозбуждёнными уровнями энергий, необходима для анализа спектров высокотемпературных газовых сред. Применение традиционного метода ограничивается расходимостью эффективного вращательного гамильтониана (1.4) при больших квантовых числах. Для преодоления расходимости гамильтониана применяются различные варианты аппроксимации Паде, один из которых рассмотрен в предыдущем разделе.

Известно, что для молекулы H_2O наблюдается вырождение энергий колебательно-вращательных уровней при возрастании проекции K_a полного углового момента J . Это позволяет рассматривать асимметричную по своей природе молекулу H_2O в качестве симметричного волчка. Вращательные волновые функции асимметричного волчка представляют собой возмущенные вращательные волновые функции симметричного волчка:

$$|J, K_a, K_c\rangle = \sum_{K=-n}^n C_K^V |J, K\rangle \quad (2.17)$$

где коэффициенты C_K^V вычисляются на основе собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана. В случае молекулы H_2O уменьшение свойств асимметричности приводит к возрастанию вероятности проекции полного углового момента J на молекулярную ось a и молекула переходит в предельный случай вытянутого симметричного волчка (рисунок 2.8). Результат, представленный на рисунке 2.8, получен в данной работе с использованием собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана, аппроксимированного методом Паде-Бореля [48] с набором параметров для колебательного состояния (000) H_2O из работы [178]. Аналогично уровням энергии, для собственных векторов также наблюдается вырождение, начиная с определённых величин проекции K_a (рисунок 2.9). Это видно и из данных рисунка 2.8, где исчезновение «осцилляций» обуславливается равенством значений компонент двух собственных векторов, имеющих одинаковые проекции K_a для конкретного J . При $K_a \rightarrow J$ величина компоненты собственного вектора, соответствующая проекции K_a , стремится к единице. Однако при больших значениях J наблюдается тенденция отклонения от единицы при максимальных K_a , что обуславливается уменьшением точности расчёта собственных векторов вследствие расходимости гамильтониана.

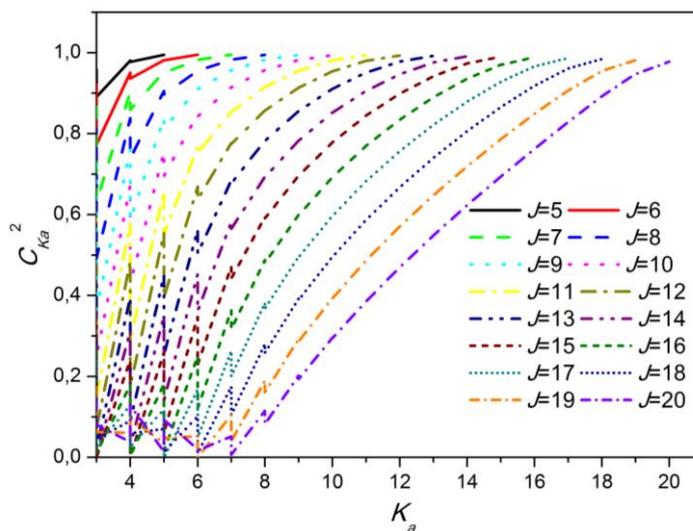


Рисунок 2.8 – Квадрат компоненты вращательного собственного вектора колебательного состояния (000) H_2O , соответствующий проекции K_a , при различных J

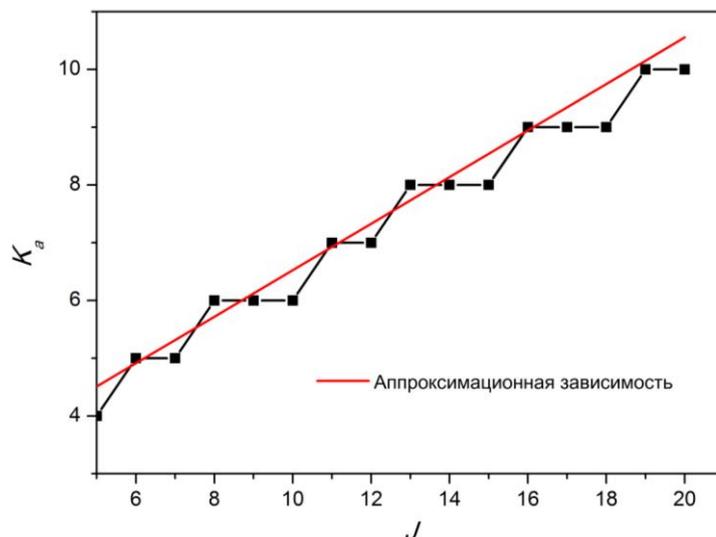


Рисунок 2.9 – Величина минимальной проекции K_a , начиная с которой относительная разница между компонентами собственных векторов, соответствующих проекции K_a , вращательных состояний (J, K_a, K_c) и (J, K_a, K_c-1) перестает превышать 1%

Данные, представленные на рисунке 2.9, можно аппроксимировать выражением следующего вида:

$$K_a = [2,494 + 0,403 \cdot J], \quad (2.18)$$

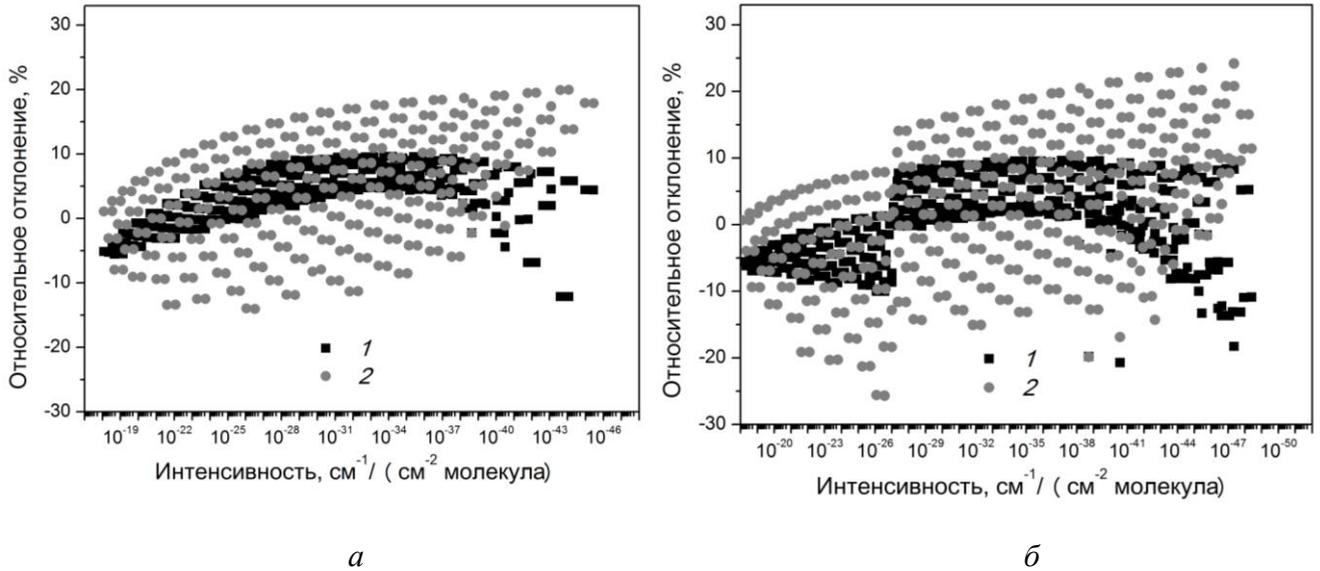
где $[]$ означает знак округления. В соответствии с выражением (2.18) для произвольного J можно, округляя до целого числа, определить минимальное значение K_a , начиная с которого

наблюдается вырождение значений компонент собственных векторов, соответствующих проекции K_a , вращательных состояний (J, K_a, K_c) и (J, K_a, K_c-1) (в данном случае – относительное отклонение между ними перестает превышать 1 %).

Руководствуясь выражениями для матричных элементов направляющего косинуса φ_{zx} в случае ветвей P , Q и R , осуществлён расчёт интенсивностей линий вращательной полосы $(000) - (000)$ H_2O . В рассмотрение включены переходы с $J \geq 5$ и величиной проекции K_a , большей либо равной правой части выражения (2.18). Значение интенсивности линии рассчитывалось с использованием вращательных волновых функций асимметричного и симметричного волчков. На рисунке 2.10 приведены относительные отклонения для полученных результатов от данных известных источников.

Согласно статистическому анализу среднеквадратичное отклонение (2.11) для интенсивностей линий, рассчитанных с применением приближения симметричного волчка, составило 9,48 % и 10,60 % для данных, представленных на рисунках 2.10а и 2.10б соответственно. Учитывая простоту использованного приближения, полученные результаты оказались близкими к величинам интенсивностей, соответствующих точной методике: в этом случае среднеквадратичные отклонения от данных работы [150] и HITEMP2010 составили 5,58 % и 6,10 % соответственно.

Рассмотренное в данной работе приближение симметричного волчка может быть использовано для анализа точности расчёта собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана: уменьшение сходимости ряда приводит к отклонению квадрата компоненты собственного вектора, соответствующего проекции K_a (в случае H_2O), от единицы при $K_a \rightarrow J$ и математическая модель вращательных волновых функций не переходит в предельный случай симметричного (вытянутого) волчка. В том случае, если расчёт собственных векторов производится корректно, то формула интенсивности линии для симметричного и асимметричного волчков аналогична в предельном случае ($K_a = J$). Однако, не стоит забывать про центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента, которые должны быть учтены в случае таких полос как ν_2 H_2O . Для полосы $(000) - (000)$ H_2O можно предположить о незначительности центробежной поправки, так как среднеквадратичное отклонение от данных HITEMP2010 при её учёте меняется не более чем на 2 % (см. раздел 2.3).



a – относительное отклонение от значений работы [150]; *б* – относительное отклонение от значений базы данных HITEMP2010

1 – интенсивности линий рассчитаны в данной работе с использованием собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана, аппроксимированного методом Паде-Бореля;

2 – расчёт проведён с применением приближения симметричного волчка

Рисунок 2.10 – Относительное отклонение рассчитанных интенсивностей линий полосы (000) – (000) H₂O от данных других источников

2.5 Выводы

В данной главе рассмотрена проблема учёта центробежных эффектов в значениях интенсивностей линий нелинейных X₂Y молекул типа асимметричного волчка. На основе разложения оператора эффективного дипольного момента и формализма аппроксимаций Паде предложена новая математическая модель, описывающая центробежные эффекты в интенсивностях спектральных линий полос типа *B* асимметричных молекул [164–167]. Помимо этого, рассмотрена возможность применения приближения симметричного волчка для расчёта интенсивностей вращательных линий высоковозбуждённых переходов молекул типа асимметричного волчка [168–172]. Основные выводы главы 2 состоят в следующем:

1. Интенсивности колебательно-вращательных линий полосы ν_2 H₂O в интервале значений $10 - 10^{-5} \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}$ ($T = 296 \text{ K}$) спектрального диапазона $1250 - 1750 \text{ см}^{-1}$ вычисляются со среднеквадратичным отклонением, не превышающим экспериментальную погрешность 3 %, при описании центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента математической моделью в виде Паде-аппроксимации (2.12).

2. Применение математической модели в виде Паде-аппроксимации (2.12) для описания центробежных эффектов в интенсивностях спектральных линий полосы ν_2 H_2O позволяет уменьшить величину среднеквадратичного отклонения от экспериментальных данных примерно в два раза (2,82 % вместо 6,20 %) в сравнении с традиционным методом.
3. Использование математической модели в виде Паде-аппроксимации (2.12) с эмпирическими параметрами, полученными при обработке около 50 % (диапазон 1250–1510 cm^{-1}) экспериментальных интенсивностей линий полосы ν_2 H_2O , позволяет описывать экспериментальные интенсивности линий во всем диапазоне 1250–1750 cm^{-1} со среднеквадратичным отклонением, не превышающим экспериментальную погрешность 3 %.
4. Предложен более простой способ расчёта интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка в приближении симметричного по сравнению со специальными дробно-рациональными формами для эффективного вращательного гамильтониана. Согласно статистическому анализу среднеквадратичное отклонение для интенсивностей линий полосы (000) – (000) H_2O , рассчитанных с применением приближения симметричного волчка до $J^{\text{макс.}} = 31$, $K_a^{\text{макс.}} = 28$, составило 10,60 % от данных *ab initio* расчётов. Установлены границы применимости математической модели вращательных волновых функций молекулы типа симметричного волчка для расчёта интенсивностей вращательных линий асимметричных молекул.

3 Проведение экстраполяционных расчётов параметров спектральных линий «горячих» полос серосодержащих асимметричных молекул (H_2S и SO_2) на основе новых наборов параметров функции дипольного момента

Колебательно-вращательные резонансы в спектрах нелинейных X_2Y молекул типа асимметричного волчка описываются посредством эффективного гамильтониана, имеющего блочно-диагональную форму (рисунок 3.1). Объединение колебательных состояний (ν_1, ν_2, ν_3) в блоки (полиады), осуществляется с учётом равенства их полиадному числу:

$$P = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3 = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

Вид выражения (3.1) основан на приблизительном равенстве частот гармонических колебаний молекулы: $\omega_1 \approx 2\omega_2 \approx \omega_3$.

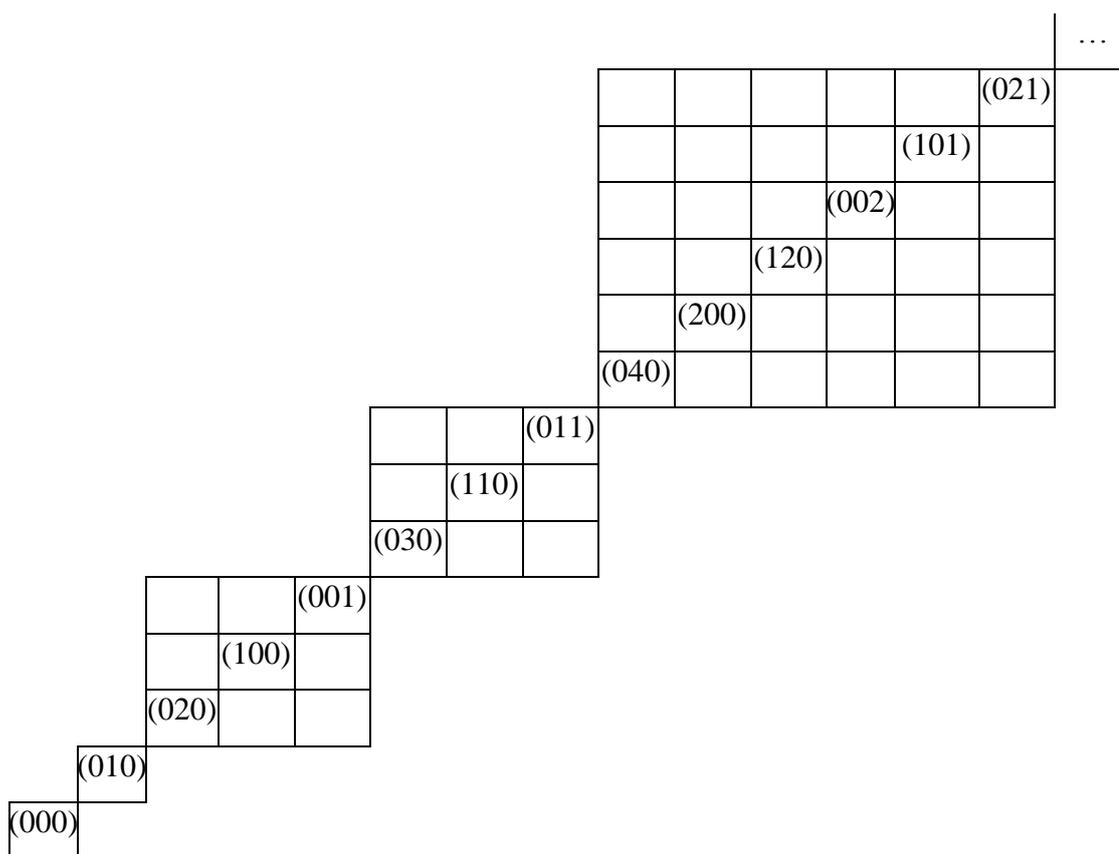


Рисунок 3.1 – Блочно-диагональная форма эффективного гамильтониана для нелинейных X_2Y молекул типа асимметричного волчка

Колебательные состояния (000) и (010), для которых P равно нулю и единице соответственно, являются изолированными и для описания энергий их уровней достаточно

применения эффективного вращательного гамильтониана в форме Уотсона (1.4). Матричные элементы оператора (1.4) в базисе симметризованных вращательных волновых функций (1.7) разбиваются на четыре подматрицы, каждой из которых соответствует свой тип вращательной симметрии – E^+ , E^- , O^+ или O^- .

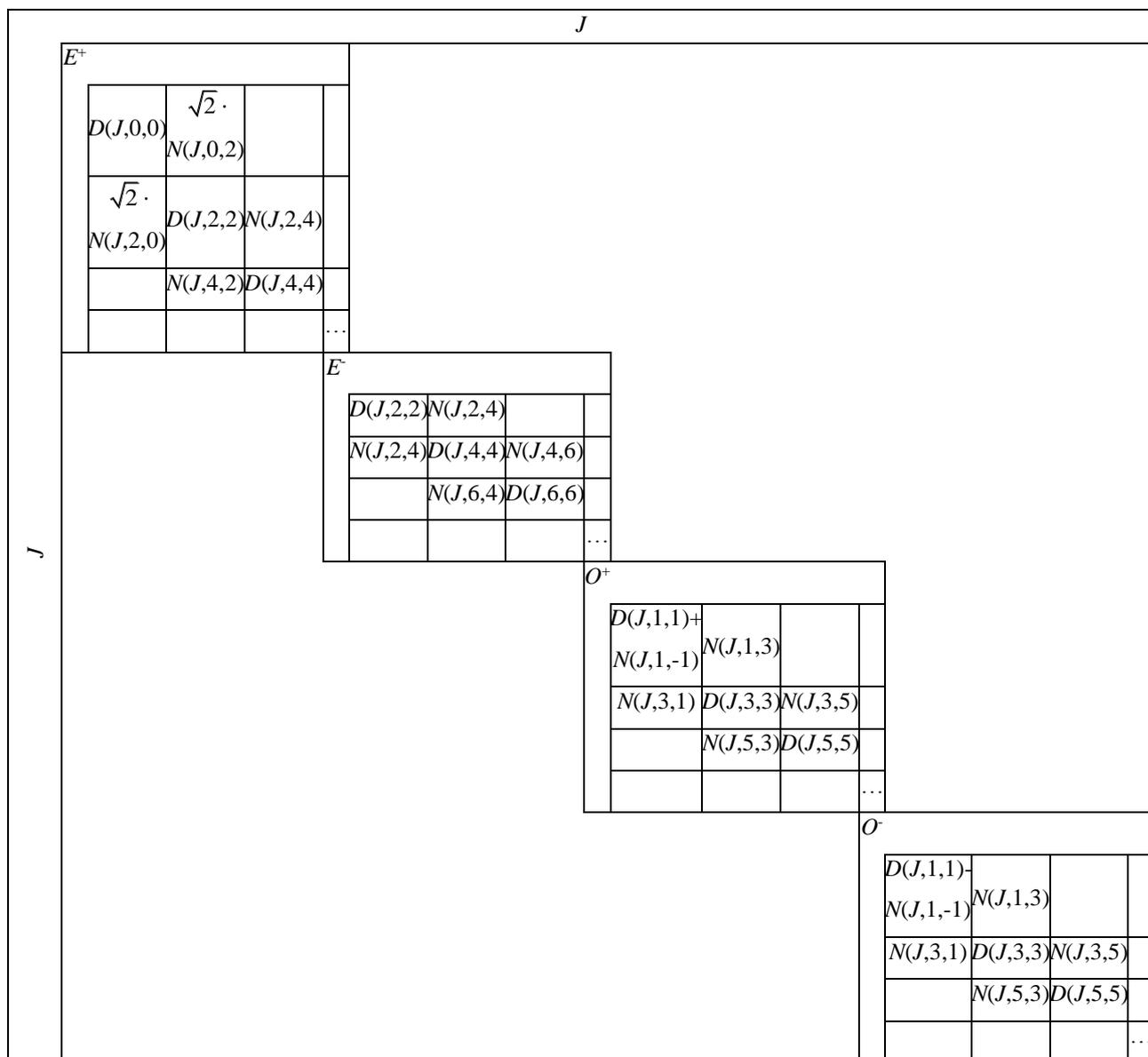


Рисунок 3.2 – Схема матрицы уотсоновского эффективного вращательного гамильтониана в базисе симметризованных вращательных волновых функций (1.7)

Как видно из рисунка 3.2 подматрицы гамильтониана (1.4) имеют трехдиагональный вид и симметричны относительно главной диагонали. Отличные от нуля диагональные элементы матрицы рассчитываются посредством следующего выражения:

$$\begin{aligned}
D(V, J, K, K) = \langle V, J, K, \gamma | H_w^V | V, J, K, \gamma \rangle = E_V + \left[A^V - \frac{1}{2}(B^V + C^V) \right] K^2 + \frac{1}{2}(B^V + C^V)(J^2 + J) - \\
- \Delta_K^V K^4 - \Delta_{JK}^V K^2 (J^2 + J) - \Delta_J^V (J^2 + J)^2 + H_K^V K^6 + H_{KJ}^V K^4 (J^2 + J) + H_{JK}^V K^2 (J^2 + J)^2 + \\
+ H_J^V (J^2 + J)^3 + L_K^V K^8 + L_{KJ}^V K^6 (J^2 + J) + L_{JK}^V K^4 (J^2 + J)^2 + L_J^V K^2 (J^2 + J)^3 + L_J^V (J^2 + J)^4 + \quad (3.2) \\
+ \dots + \delta_{K,I} (-1)^I \left\{ \left[\frac{1}{4}(B^V - C^V) - \delta_K^V + h_K^V + l_K^V + \dots \right] (J^2 + J) + \left[-\delta_J^V + h_{JK}^V + l_{KJ}^V + \dots \right] (J^2 + J)^2 + \right. \\
\left. + \left[h_J^V + l_{JK}^V + \dots \right] (J^2 + J)^3 + \left[l_J^V + \dots \right] (J^2 + J)^4 + \dots \right\},
\end{aligned}$$

где E_V – энергия колебательного состояния; $A^V, B^V, C^V, \Delta_K^V, \Delta_{JK}^V, \Delta_J^V, H_K^V, H_{KJ}^V, H_{JK}^V, H_J^V, L_K^V, L^V_{KJ}, L^V_{KJK}, L^V_{JK}, L^V_J, \delta_K^V, \delta_J^V, h_K^V, h^V_{JK}, h^V_J, l_K^V, l^V_{KJ}, l^V_{JK}, l^V_J$ и ... – эмпирические параметры гамильтониана Уотсона; $\delta_{K,I}$ – символ Кронекера. Отличные от нуля недиагональные элементы уотсоновского эффективного вращательного гамильтониана имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
N(V, J, K, K) = \langle V, J, K, \gamma | H_w^V | V, J, K \pm 2, \gamma \rangle = M_K Q(J, K \pm 0) Q(J, K \pm 1) \left\{ \frac{1}{2}(B^V - C^V) - \right. \\
- \delta_K^V \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] - 2\delta_J^V (J^2 + J) + h_K^V \left[K^4 + (K \pm 2)^4 \right] + h_{KJ}^V \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] (J^2 + J) + \quad (3.3) \\
+ 2h_J^V (J^2 + J)^2 + l_K^V \left[K^6 + (K \pm 2)^6 \right] + l_{KJ}^V \left[K^4 + (K \pm 2)^4 \right] (J^2 + J) + \\
\left. + l_{JK}^V \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] (J^2 + J)^2 + 2l_J^V (J^2 + J)^3 + \dots \right\},
\end{aligned}$$

где $M_K = 2^{1/2}$, если $K = 0$ при $\Delta K = +2$ или $K = 2$ при $\Delta K = -2$ и $M_K = 1$ во всех остальных случаях; выражение $Q(J, K \pm m)$ имеет следующий вид:

$$Q(J, K \pm m) = \left[(J^2 + J) - (K \pm m)(K \pm m \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

В случае $P \geq 2$ между энергиями колебательных состояний, удовлетворяющими условию (3.1), существуют резонансные взаимодействия. Для описания энергий резонирующих состояний матрица эффективного гамильтониана включает в себя элементы диагональных и недиагональных блоков. В качестве элементов диагональных блоков применяются матричные элементы эффективного вращательного гамильтониана ((3.2) и (3.3)), которые рассчитываются для каждого колебательного состояния. В роли элементов недиагональных блоков выступают матричные элементы операторов взаимодействия типов Ферми (1.5) и Кориолиса (1.6). Оператор взаимодействия типа Ферми имеет следующие отличные от нуля матричные элементы в базисе симметризованных вращательных волновых функций (1.7):

$$\langle V, J, K, \gamma | H_F^{V,V'} | V', J, K, \gamma' \rangle = F_0^{V,V'} + F_K^{V,V'} K^2 + F_J^{V,V'} (J^2 + J) + F_{KK}^{V,V'} K^4 + F_{KJ}^{V,V'} K^2 (J^2 + J) + \\ + F_{JJ}^{V,V'} (J^2 + J)^2 + \dots + \delta_{K,1} (-1)^\gamma \left\{ \left[\frac{1}{2} F_{xy}^{V,V'} + F_{xyK}^{V,V'} + \dots \right] (J^2 + J) + \left[F_{xyJ}^{V,V'} + F_{xyJK}^{V,V'} + \dots \right] (J^2 + J)^2 + \dots \right\}, \quad (3.5)$$

если $\Delta K = 0$,

$$\langle V, J, K, \gamma | H_F^{V,V'} | V', J, K \pm 2, \gamma' \rangle = M_K Q(J, K \pm 0) Q(J, K \pm 1) \left\{ F_{xy}^{V,V'} + F_{xyK}^{V,V'} \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] + \right. \\ \left. + F_{xyJ}^{V,V'} (J^2 + J) + F_{xyKK}^{V,V'} \left[K^4 + (K \pm 2)^4 \right] + F_{xyKJ}^{V,V'} \left[K^2 + (K \pm 2)^2 \right] (J^2 + J) + \dots \right\}, \quad (3.6)$$

если $\Delta K = \pm 2$,

где $F_0^{V,V'}$, $F_K^{V,V'}$, $F_J^{V,V'}$, $F_{KK}^{V,V'}$, $F_{KJ}^{V,V'}$, $F_{JJ}^{V,V'}$, $F_{xy}^{V,V'}$, $F_{xyK}^{V,V'}$, $F_{xyJ}^{V,V'}$, $F_{xyKK}^{V,V'}$, $F_{xyKJ}^{V,V'}$, $F_{JK}^{V,V'}$ и ... – эмпирические параметры; $\delta_{K,l}$ – символ Кронекера; M_K , $Q(J, K \pm 0)$ и $Q(J, K \pm 1)$ описываются согласно (3.4). Выражения (3.5) и (3.6) справедливы при условии, что ΔV равно целому чётному числу (0, 2, 4, ...), а ΔJ и $\Delta \gamma$ равны нулю. Таким образом, резонансы типа Ферми возникают между энергиями колебательных состояний, имеющих одинаковую колебательную (A или B) и вращательную (E^+ , E^- , O^+ или O^-) симметрии. Необходимо также отметить, что в общем случае оператор (1.4) может иметь отличные от нуля недиагональные элементы, для которых $\Delta K = \pm 4$, ± 6 , ± 8 и т.д.

Для описания резонансных взаимодействий между колебательными состояниями, имеющих разную колебательную симметрию, применяется оператор кориолисовых резонансов (1.6). Оператор (1.6) имеет отличные от нуля матричные элементы в базисе волновых функций (1.7), когда $\Delta K = \pm 1$, ± 3 , ± 5 и т.д. Матричные элементы, определяемые правилами отбора $\Delta K = \pm 1$ и ± 3 , имеют следующий вид:

$$\langle V, J, K, \gamma | H_C^{V,V'} | V', J, K \pm 1, \gamma' \rangle = Q(J, K \pm 0) \left\{ \pm C_{y,1}^{V,V'} + C_{xz,1}^{V,V'} \left[K + (K \pm 1) \right] \pm \right. \\ \pm C_{yK,1}^{V,V'} \left[K^2 + (K \pm 1)^2 \right] + C_{xzK,1}^{V,V'} \left[K^3 + (K \pm 1)^3 \right] \pm C_{yJ,1}^{V,V'} (J^2 + J) + C_{xzJ,1}^{V,V'} \left[K + (K \pm 1) \right] (J^2 + J) + \\ \left. + C_{xzJ,1}^{V,V'} \left[K + (K \pm 1) \right] (J^2 + J) + \dots \right\}, \quad (3.7)$$

и

$$\langle V, J, K, \gamma | H_C^{V,V'} | V', J, K \pm 3, \gamma' \rangle = Q(J, K \pm 0) Q(J, K \pm 1) Q(J, K \pm 2) \left\{ \pm C_{y,3}^{V,V'} + \right. \\ \left. + C_{xz,3}^{V,V'} \left[K + (K \pm 3) \right] \pm C_{yK,3}^{V,V'} \left[K^2 + (K \pm 3)^2 \right] + C_{xzK,3}^{V,V'} \left[K^3 + (K \pm 3)^3 \right] \pm \right. \\ \left. \pm C_{yJ,3}^{V,V'} (J^2 + J) + C_{xzJ,3}^{V,V'} \left[K + (K \pm 3) \right] (J^2 + J) + \dots \right\}, \quad (3.8)$$

соответственно, где $C_{y,1}^{V,V}$, $C_{xz,1}^{V,V}$, $C_{yK,1}^{V,V}$, $C_{xzK,1}^{V,V}$, $C_{yJ,1}^{V,V}$, $C_{xzJ,1}^{V,V}$, $C_{y,3}^{V,V}$, $C_{xz,3}^{V,V}$, $C_{yK,3}^{V,V}$, $C_{xzK,3}^{V,V}$, $C_{yJ,3}^{V,V}$, $C_{xzJ,3}^{V,V}$ – эмпирические параметры; множитель $Q(J, K \pm m)$ описывается выражением (3.4).

Матрица эффективного гамильтониана при $P \geq 2$ в базисе колебательно-вращательных волновых функций разбивается на четыре подматрицы в зависимости от типа симметрии – s^+ , s^- , a^+ или a^- (Таблица 3.1). Тип симметрии подматриц определяется колебательной и вращательной симметриями диагональных блоков. Следует обратить внимание на то, что подматрица гамильтониана формируется таким образом, что блоки, имеющие разную колебательную симметрию, имеют и разную вращательную симметрию. Размерность подматриц зависит от количества колебательных состояний, входящих в полиаду.

Таблица 3.1 – Размерность и симметрия диагональных блоков подматриц эффективного гамильтониана в случае резонирующих колебательных состояний

J	Тип симметрии			K_a, K_c	$n^{V,V}$	n_H	
	Полная	Колебательная	Вращательная				
Чётное	s^+	B	O^-	о е	$J/2$	$n_B(J/2)+$	
		A	E^+	е е	$J/2+1$	$n_A(J/2 + 1)$	
	s^-	B	E^-	е о	$J/2$	$n_B(J/2)+$	
		A	O^+	о о	$J/2$	$n_A(J/2)$	
	a^+	B	E^+	е е	$J/2+1$	$n_B(J/2+1)+$	
		A	O^-	о е	$J/2$	$n_A(J/2)$	
	a^-	B	O^+	о о	$J/2$	$n_B(J/2)+$	
		A	E^-	е о	$J/2$	$n_A(J/2)$	
	Нечётное	s^+	B	O^+	о е	$(J + 1)/2$	$n_B(J + 1)/2+$
			A	E^-	е е	$(J - 1)/2$	$n_A(J - 1)/2$
s^-		B	E^+	е о	$(J + 1)/2$	$n_B(J + 1)/2+$	
		A	O^-	о о	$(J + 1)/2$	$n_A(J + 1)/2$	
a^+		B	E^-	е е	$(J - 1)/2$	$n_B(J - 1)/2+$	
		A	O^+	о е	$(J + 1)/2$	$n_A(J + 1)/2$	
a^-		B	O^-	о о	$(J + 1)/2$	$n_B(J + 1)/2+$	
		A	E^+	е о	$(J + 1)/2$	$n_A(J + 1)/2$	

Примечания

$n^{V,V}$ – размерность диагонального блока; n_H – размерность подматрицы; n_A и n_B – количество колебательных состояний с типом симметрии A и B соответственно.

Энергии колебательно-вращательных состояний рассчитываются посредством численной диагонализации матрицы эффективного гамильтониана, матричные элементы которого в базисе волновых функций (1.7) описываются выражениями (3.2), (3.3) и (3.5–3.8). Колебательно-вращательные волновые функций молекулы типа асимметричного волчка рассчитываются в базисе волновых функций молекулы типа симметричного волчка:

$$|V, J, K_a, K_c\rangle = \sum_{V'} \sum_{K'} C_{K'}^{V', J} |V, J, K, \gamma\rangle, \quad (3.9)$$

где $C_{K'}^{V'}$ – коэффициенты, вычисляемые на основе собственных векторов эффективного гамильтониана.

Квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента, входящий в формулу для расчёта интенсивности линии (1.8), с учётом волновых функций (3.9) примет следующий вид:

$$R = \left| \langle \nu_1, \nu_2, \nu_3, J, K_a, K_c | \mu'_z | \nu_1', \nu_2', \nu_3', J', K_a', K_c' \rangle \right|^2 = \left| \sum_{V, V'} \sum_{K, K'} C_K^{V, J} C_{K'}^{V', J'} \sum_{j=1}^{V, V'} \mu_j \langle J, K, \gamma | {}^{V, V'} A_j | J', K', \gamma' \rangle \right|^2, \quad (3.10)$$

где ${}^{V, V'} \mu_j$ – эмпирические коэффициенты оператора момента перехода; ${}^{V, V'} A_j$ – вращательные операторы (таблица 2.1).

Следующие ниже разделы 3.1, 3.3 и 3.5 настоящей главы посвящены молекуле H_2S и составлены на основе результатов исследований автора данной работы [179–187], полученных в опоре на уже имеющиеся публикации по соответствующим вопросам [50, 81, 91, 97, 125, 173, 188–222]. Аналогично разделы 3.2, 3.4 и 3.6 содержат результаты расчётов спектроскопических параметров молекулы SO_2 , отраженных в публикациях автора [22, 23, 26, 223–230], и включают в себя работы [231–266] в качестве используемой литературы.

3.1 Анализ параметров функции дипольного момента H_2S , найденных из различных колебательных моментов переходов

При отсутствии внешних электрических и магнитных полей для расчёта интенсивностей спектральных линий достаточно учесть лишь одну проекцию дипольного момента трехатомной молекулы вдоль оси OZ . Рассматриваемая Z -проекция дипольного момента в пространственной системе координат связана с проекцией в молекулярной системе координат посредством матрицы направляющих косинусов φ_α :

$$\mu_z = \sum_{\alpha=x,y,z} \varphi_{Z\alpha} \alpha \mu, \quad (3.11)$$

где проекция дипольного момента $\alpha \mu$ в молекулярно-фиксированной системе записывается в виде ряда Тейлора по нормальным координатам:

$$\alpha \mu = \alpha \mu_e + \sum_k \alpha \mu_k q_k + \sum_{k \leq l} \alpha \mu_{kl} q_k q_l + \sum_{k \leq l \leq m} \alpha \mu_{klm} q_k q_l q_m + \dots, \quad (3.12)$$

где $\alpha \mu_k$, $\alpha \mu_{kl}$, $\alpha \mu_{klm}$ – параметры (производные по нормальным координатам) функции дипольного момента, которые могут быть найдены из решения обратной спектроскопической задачи либо из *ab initio* расчётов. Определение параметров функции дипольного момента H_2S проведено автором данной работы в [183] на основе формализма эффективных операторов, в рамках которого искомые параметры связаны со значениями колебательных моментов переходов, вычисляемых из обработки экспериментальных интенсивностей линий. Необходимость определения нового набора параметров вызвана тем, что существующие в литературе значения не позволяют рассчитывать интегральные интенсивности H_2S в пределах ошибки измерений [179, 180]. Теория эффективного дипольного момента в случае молекул типа асимметричного волчка подробно представлена в монографии [50], а в настоящей работе коротко рассматриваются её основные моменты.

Проекция на ось OZ оператора эффективного дипольного момента ($\tilde{\mu}_z$) связана с соответствующей проекцией в пространственно-фиксированной системе координат посредством унитарных преобразований, аналогичных тем, что используются при выводе эффективного гамильтониана:

$$\tilde{\mu}_z = \dots e^{iS_2} e^{iS_1} \mu_z e^{-iS_1} e^{-iS_2} \dots \quad (3.13)$$

Получаемое посредством преобразований (3.13) выражение представляет собой ряд по колебательным и вращательным операторам, который для конкретного колебательного перехода нелинейных X_2Y молекул типа асимметричного волчка имеет следующий вид [50]:

$$\langle V | \tilde{\mu}_z | V' \rangle = \sum_{\alpha} {}^{\alpha} \tilde{\mu}^{VV'} \varphi_{z\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} {}^{\alpha, \beta} \tilde{\mu}^{VV'} \frac{1}{2} \{ \varphi_{z\alpha}, J_{\beta} \} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} {}^{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{\mu}^{VV'} \frac{1}{2} \{ \varphi_{z\alpha}, J_{\beta} J_{\gamma} \}, \quad (3.14)$$

Параметр ${}^{\alpha} \tilde{\mu}^{VV'}$ в разложении (3.14) соответствует колебательной части преобразованного дипольного момента и называется колебательным моментом перехода. Для произвольных колебательных переходов с $\sum \Delta V \leq 2$ выражение для ${}^{\alpha} \tilde{\mu}^{VV'}$ можно записать следующим образом [50]:

$${}^{\alpha} \tilde{\mu} = {}^{\alpha} \mu_e + \sum_a {}^{\alpha} \mu_a q_a + \sum_{a < b} \left({}^{\alpha} \tilde{M}_{ab} q_a q_b + {}^{\alpha} \tilde{M}^{ab} p_a p_b \right), \quad (3.15)$$

где ${}^{\alpha} \mu_e$ – величина постоянного дипольного момента; ${}^{\alpha} \mu_a$ – первые производные функции дипольного момента; ${}^{\alpha} \tilde{M}_{ab}$ и ${}^{\alpha} \tilde{M}^{ab}$ – выражения, зависящие от первых и вторых производных функции дипольного момента и параметров потенциальной функции до третьего порядка включительно.

Согласно теории возмущений, колебательная часть эффективного момента перехода (${}^{\alpha} \tilde{\mu}^{VV'}$) соответствует нулевому приближению и эта часть может быть оценена из интегральной интенсивности:

$$S_v = \frac{8\pi^3}{3hcQ_v(T)} \nu_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{\nu_0 hc}{kT} \right] \right) \cdot \exp \left[-\frac{E_v hc}{kT} \right] \cdot \left({}^{\alpha} \tilde{\mu}^{VV'} \right)^2, \quad (3.16)$$

где ν_0 – центр полосы (см^{-1}); $Q_v(T)$ – колебательная статистическая сумма; E_v – энергия нижнего колебательного состояния (см^{-1}); T – температура (К); h, c, k – физические постоянные.

Энергии колебательных уровней асимметричных молекул могут быть найдены из диагонализации матрицы эффективного колебательного гамильтониана, недиагональные элементы которого описывают резонансные взаимодействия типов Дарлинг-Деннисона и

Ферми. Это позволяет учесть влияние резонансной связи на вероятность колебательных переходов:

$${}^{\alpha} \tilde{\mu}^{VV'} = \sum_{VV'} C^V C^{V'} {}_0 \langle V | {}^{\alpha} \tilde{\mu} | V' \rangle_0, \quad (3.17)$$

где ${}_0 \langle V |$ и $| V' \rangle_0$ – волновые функции гармонического осциллятора нижнего и верхнего колебательных состояний соответственно. Таким образом, выражение (3.17) следует рассматривать как систему линейных алгебраических уравнений, которая в случае использования экспериментальных данных только по фундаментальным и первым обертоном полосам будет иметь следующий вид:

$$\begin{pmatrix} x \tilde{\mu}^{000-100} \\ x \tilde{\mu}^{000-010} \\ z \tilde{\mu}^{000-001} \\ x \tilde{\mu}^{000-200} \\ x \tilde{\mu}^{000-110} \\ z \tilde{\mu}^{000-101} \\ x \tilde{\mu}^{000-020} \\ z \tilde{\mu}^{000-011} \\ x \tilde{\mu}^{000-002} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \\ \mu_{11} \\ \mu_{12} \\ \mu_{13} \\ \mu_{22} \\ \mu_{23} \\ \mu_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_{11}, C_{12}, \dots, C_{19} \\ C_{21}, C_{22}, \dots, C_{29} \\ C_{31}, C_{32}, \dots, C_{39} \\ C_{41}, C_{42}, \dots, C_{49} \\ C_{51}, C_{52}, \dots, C_{59} \\ C_{61}, C_{62}, \dots, C_{69} \\ C_{71}, C_{72}, \dots, C_{79} \\ C_{81}, C_{82}, \dots, C_{89} \\ C_{91}, C_{92}, \dots, C_{99} \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Левая часть системы уравнений (3.18) представлена значениями колебательных моментов переходов, определяемых посредством обработки экспериментальных интенсивностей линий. Коэффициенты c_{ij} получаются в результате перемножения коэффициентов разложения C^V и $C^{V'}$ с численными выражениями, которые образуются при нахождении матричного элемента оператора (3.15) для конкретного колебательного перехода. Величина этих коэффициентов определяет вклад каждого из девяти (для случая теории возмущений до второго порядка включительно) параметров функции дипольного момента в вероятность колебательного перехода. Если резонансы между колебательными состояниями не учитываются, вероятности фундаментальных переходов, при которых $\Delta v_1 = 1$ или $\Delta v_2 = 1$, или $\Delta v_3 = 1$ определяются только первыми производными функции дипольного момента по нормальным координатам q_1 , q_2 и q_3 . В силу резонансной связи между колебательными состояниями (100) и (020) (резонанс типа Ферми) величина вероятности фундаментального перехода с $\Delta v_1 = 1$ зависит дополнительно от значения второй производной по координате q_2 , когда резонансная связь учитывается. Вероятности обертоных переходов всегда определяются

значениями как первых, так и вторых производных. Система уравнений (3.18) решается однозначно, если не рассматриваются «горячие» переходы. Включение в рассмотрение «горячих» полос приводит к увеличению количества известных данных (левая часть) в сравнении с количеством неизвестных (9 параметров) вследствие чего нахождение решения системы (3.18) проводится методом наименьших квадратов.

В данной работе колебательные моменты переходов H_2S вычислялись на основе экспериментальных значений интегральных интенсивностей, представленных в таблице 3.2. Использование набора параметров эффективного колебательного гамильтониана из работы [213], позволило определить энергии исследуемых колебательных состояний. Параметры потенциальной функции H_2S по нормальным координатам брались из работы [189].

Таблица 3.2 – Интегральные интенсивности и колебательные моменты переходов ($^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'}$) H_2S

Полоса	$S_v^{\text{экс.}}, \text{см}^{-1}/$ (молекула·см ⁻²)	$^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'} \cdot 10^2$, Дебай	
		Другие работы	Данная работа*
ν_1	$1,824 \cdot 10^{-20}$ [202]	$0,29494 \pm 0,0021$ [81] $0,29383(120)$ [202]	0,410
ν_2	$8,427 \cdot 10^{-20}$ [190]	-0,9687 [50]	-1,314
ν_3	$4,843 \cdot 10^{-21}$ [202]	$0,0213 \pm 0,0014$ [81] $0,02193(130)$ [202]	0,211
$2\nu_1$	$9,276 \cdot 10^{-21}$ [199]	$0,215 \pm 0,021$ [199] $0,207594(285)$ [217]	0,209
$2\nu_2$	$1,337 \cdot 10^{-20}$ [202]	$-0,346 \pm 0,010$ [81] $-0,34770(150)$ [202]	-0,370
$2\nu_3$	$1,539 \cdot 10^{-21}$ [199]	$0,090 \pm 0,026$ [199] $-0,090312(176)$ [217]	0,084
$\nu_1+\nu_2$	$7,339 \cdot 10^{-20}$ [202]	$0,68306(14)$ [202]	0,685
$\nu_1+\nu_3$	$1,960 \cdot 10^{-20}$ [199]	$-0,311 \pm 0,050$ [199] $-0,304845(449)$ [217]	-0,303
$\nu_2+\nu_3$	$1,157 \cdot 10^{-19}$ [202]	$0,88751(160)$ [202]	0,859
Примечание			
*Колебательные моменты переходов получены в данной работе на основе выражения (3.16) с использованием интегральных интенсивностей, представленных в столбце два таблицы 3.2.			

Согласно информации, содержащейся в таблице 3.2 значение колебательного момента перехода полосы ν_3 , найденное из выражения (3.16), отличается на порядок от соответствующего значения, определённого в работе [202] при обработке экспериментальных интенсивностей колебательно-вращательных линий. Такое различие может быть обусловлено сильными центробежными эффектами в полосе ν_3 H_2S , описываемыми вращательными операторами в разложении эффективного дипольного момента (3.14). Согласно таблице 6 работы [202], абсолютная величина параметра при четвертом операторе (таблица 2.1) равна $2,6447(130) \cdot 10^{-4}$ Дебая, что примерно на 20 % больше величины колебательного момента

перехода полосы ν_3 , описывающего нулевого приближение («жесткий» волчок). Абсолютная величина параметра при шестом операторе равна $3,3668(140) \cdot 10^{-4}$ Дебая, что превышает уже более чем на 50 % соответствующее значение для колебательного момента перехода. Как видно из таблицы 3.2 центробежные эффекты также оказывают существенное влияние и на вероятности колебательно-вращательных переходов в полосах ν_1 и ν_2 . Определение параметров оператора момента перехода полосы ν_2 H_2S проведено в данной работе и представлено в разделе 3.3.

Из анализа выражения для расчёта интегральной интенсивности (3.16) следует, что она определяется квадратом колебательного момента перехода и, следовательно, возникает неоднозначность в выборе знака при его нахождении. Эта неоднозначность исключается по-разному: опорой на *ab initio* расчёты, посредством анализа вращательных поправок в разложении эффективного оператора момента перехода (3.14) и сравнением расчётов интенсивностей разностных полос с экспериментальными данными. В общем случае существует 2^N наборов параметров функции дипольного момента, где N – количество экспериментальных колебательных моментов переходов. В данной работе использовались экспериментальные знаки для колебательных моментов переходов (столбец три в таблице 3.2).

Значения параметров функции дипольного момента H_2S до второго порядка включительно, определённые в данной работе, приведены в таблице 3.3. Результат, представленный в столбце I, получен с учётом резонансной связи между колебательными состояниями, а в случае набора II влияние резонансов не учитывалось. При определении наборов I и II применялись колебательные моменты переходов из последних экспериментальных работ ([50], [202] и [217] в таблице 3.2). Из сравнения наборов I и II следует, что наиболее чувствительными к влиянию резонансной связи оказались вторые производные по нормальным координатам q_1 и q_3 . Результат III определён с использованием колебательных моментов переходов, вычисленных из интегральных интенсивностей. Как и ожидалось, в случае набора III наибольшее различие по сравнению с наборами I и II наблюдается в значении первой производной по нормальной координате q_3 функции дипольного момента. При этом величина параметра ${}^z\mu_3$ из набора III приблизилась к результату работы [204], расчёты в которой проводились с учётом вклада третьих производных.

Полученный в данной работе набор I параметров необходимо использовать при расчётах по методу эффективных операторов с учётом как резонансной связи между энергиями колебательно-вращательных уровней, так и центробежных эффектов в разложении оператора эффективного момента перехода. Значения параметров из набора I имеют хорошее согласие с параметрами из соответствующего набора работы [204]. Набор III соответствует приближению «жесткий» волчок и применим для расчётов интенсивностей линий без учёта поправок теории

возмущений. Оба рассматриваемых набора определены без учёта вклада третьих производных и поэтому подходят для расчётов интенсивностей линий полос, определяемых правилами отбора $\Sigma\Delta V \leq 2$.

Таблица 3.3 – Значения параметров функции дипольного момента H_2S ($\times 10^3$ Дебай)

Параметр	Обратная спектроскопическая задача					ab initio расчёты		
	[204]		Данная работа			I набор (CCSD [T]) [207]	I набор (CEPA) [194]	II набор (SCF) [194]
	<i>a</i>	<i>b</i>	I	II	III [183]			
$^x\mu_1$	1,60	4,16 [50]	4,17	4,15	5,82	2,998	6,8	1,9
$^x\mu_2$	-21,1	-13,7 [50]	-13,7	-13,7	-18,6	-21,574	-27,0	-32,2
$^z\mu_3$	3,00	0,30 [50]	0,31	0,31	2,98	1,881	5,5	1,1
$^x\mu_{11}$	3,20	3,2	3,38	3,20	3,45	2,929	8,2	5,6
$^x\mu_{12}$	13,9	13,9	14,1	14,1	13,79	13,894	14,0	16,1
$^x\mu_{22}$	-4,8	-4,8	-4,79	-4,80	-4,68	-4,546	-8,4	-11,2
$^z\mu_{13}$	-5,8	-5,8	-6,03	-6,03	-5,42	-4,174	-8,1	-7,2
$^z\mu_{23}$	15,7	15,7	17,7	17,7	16,5	16,259	16,6	19,5
$^x\mu_{33}$	1,4	1,4	1,65	-0,37	2,08	0,012	3,4	4,8

Примечания

a и *b* – Параметры определены с учётом и без учёта вклада третьих производных соответственно в разложении (3.15).

I и II – Наборы параметров определены с использованием колебательных моментов переходов из последних экспериментальных работ ([50], [202] и [217] в таблице 3.2) с учётом и без учёта резонансной связи между колебательными состояниями соответственно.

III – Результат получен с учётом резонансной связи между колебательными состояниями и на основе колебательных моментов переходов, вычисленных посредством (3.16).

3.2 Определение параметров второго порядка функции дипольного момента SO_2 с применением колебательных моментов переходов полос ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$, рассчитанных из ab initio интенсивностей линий

В настоящее время исследованию инфракрасных спектров поглощения SO_2 посвящено множество экспериментальных и теоретических работ. Однако только небольшая часть работ связана с измерением интенсивностей линий SO_2 . По этой причине параметры спектральных

линий SO_2 представлены в базе данных HITRAN2012 только для восьми «холодных» полос: вращательная (000) – (000), ν_2 , ν_1 , ν_3 , $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_3$, $\nu_1+3\nu_2$ и $3\nu_3$. Между тем центры линий слабой полосы $2\nu_2$ измерены недавно в работе [265], как и центры линий полос второй триады SO_2 ($\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$, $3\nu_2$) [262]. Интерпретация спектров высокого разрешения в полосах ν_2 и $2\nu_1$ осуществлена ранее в работах [242] и [252]. Проблеме определения параметров функции дипольного момента SO_2 также уделено недостаточное внимание в литературе: на данный момент наблюдается согласие только по абсолютным значениям параметров первого порядка, например [232] и [233]. Значения параметров второго порядка сильно варьируют из-за отсутствия точных экспериментальных данных по колебательным моментам переходов полос $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$.

В данной работе определён полный набор параметров функции дипольного момента SO_2 до второго порядка включительно [230]. Колебательные моменты переходов полос ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$ вычислены из обработки ab initio интенсивностей линий [51], представленных в базе данных Ames-296K (<http://huang.seti.org>). С этой целью осуществлена привязка экспериментальных центров линий полос $2\nu_2$ (561 линия) [265], $\nu_1+\nu_2$ (2621 линия) и $\nu_2+\nu_3$ (2043 линии) [262] к соответствующим им значениям интенсивностей линий, вычисленных ab initio [51]. В отношении полос ν_2 и $2\nu_1$ привязка ab initio интенсивностей проведена к теоретическим центрам линий, вычисленным с применением соответствующих наборов параметров эффективного вращательного гамильтониана, так как измеренные центры линий не приведены в работах [242] и [252]. В последнем случае в рассмотрение включены только ab initio интенсивности линий с величиной, превышающей 10^{-25} см⁻¹/(молекула·см⁻²) при $T = 296$ К.

Таблица 3.4 – Параметры оператора момента перехода полос $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$ SO_2

j	Порядок	(020)	(110)	(011)
1	$\times 10^{-3}$	0,796452630469926	1,29067800123288	2,98195138369316
2	$\times 10^{-8}$	0,0266844092757666	5,37230626163798	-2,63536083008310
3	$\times 10^{-7}$	-0,0550133374905803	2,93432217529634	-2,33661328879309
4	$\times 10^{-5}$	4,34766507027456	2,65056935708386	-0,838197638412263
5	$\times 10^{-5}$	0,761578726831315	-1,37624180668343	0,00259165521841362
6	$\times 10^{-8}$	-3,58475449454228	-3,77167670227103	-104,000890426802
7	$\times 10^{-8}$	-1,25104243663780	-24,4975071033398	-5,97878709303794
8	$\times 10^{-8}$	3,90739897743307	1,32166298451899	0,215734003865736

Примечание

Параметры определены посредством обработки линий, центры которых экспериментально измерены в работах [265] ($2\nu_2$) и [262] ($\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$), а значения для их интенсивностей взяты из ab initio расчёта.

Таблица 3.5 – Параметры оператора момента перехода полос ν_2 и $2\nu_1$ SO₂

j	Порядок	(010)	(200)
1	$\times 10^{-1}$	-1,46576374054119	0,0776269319098464
2	$\times 10^{-8}$	2,88183178719384	-0,541221653304788
3	$\times 10^{-6}$	4,11382478844074	0,200018347152593
4	$\times 10^{-4}$	5,73269042828545 7,85104260335621*	0,0527435878411163
5	$\times 10^{-5}$	8,19925942131395	-1,78515909187375
6	$\times 10^{-8}$	9,62356329554546	-38,3726086308739
7	$\times 10^{-7}$	-1,38319201702089	-0,0460114333097716
8	$\times 10^{-7}$	1,22606327131068	0,129256947714771

Примечания
 Параметры определены посредством обработки линий, центры которых рассчитаны с использованием параметров эффективного гамильтониана из работ [242] (ν_2) и [252] ($2\nu_1$), а значения для их интенсивностей взяты из ab initio расчёта [51] при условии, что величина интенсивности больше либо равна 10^{-25} см⁻¹/(молекула·см⁻²) при $T = 296$ К.
 * – Теоретическое значение (см. детали в тексте).

Таблица 3.6 – Колебательные моменты переходов (α_{μ}^{VV}) и интегральные интенсивности (S_{ν}) SO₂

Полоса	$\alpha_{\mu}^{VV} \cdot 10^2$, Дебай	S_{ν} , см ⁻¹ /(молекула·см ⁻²) при $T = 296$ К	
		Другие работы	Данная работа
ν_1	8,9774(246) [254]	$3,513(8) \cdot 10^{-18}$ [254]	$3,5235 \cdot 10^{-18}$
ν_2	-14,6576374*	$4,20(5) \cdot 10^{-18}$ [238]	$3,8556 \cdot 10^{-18}$
ν_3	-22,6667(569) [254]	$2,721(4) \cdot 10^{-17}$ [254]	$2,7248 \cdot 10^{-17}$
$2\nu_1$	0,77626932*	-	$5,3559 \cdot 10^{-20}$
$2\nu_2$	0,07964526**	-	$4,6673 \cdot 10^{-22}$
$2\nu_3$	0,1843059(4100) [245]	$4,04(14) \cdot 10^{-21}$ [245]	$4,0308 \cdot 10^{-21}$
$\nu_1 + \nu_2$	0,12906780**	-	$1,6521 \cdot 10^{-21}$
$\nu_1 + \nu_3$	2,35764(220) [249]	$5,39(23) \cdot 10^{-19}$ [249]	$5,3968 \cdot 10^{-19}$
$\nu_2 + \nu_3$	-0,29819513**	-	$6,0891 \cdot 10^{-21}$

Примечания
 *(**) – Результат данной работы, полученный из решения обратной задачи с использованием ab initio интенсивностей линий [51], центры которых рассчитаны с помощью эффективного вращательного гамильтониана (экспериментально зарегистрированы при комнатной температуре) (см. детали в тексте)

В таблицах 3.4 и 3.5 приведены параметры оператора момента перехода полос SO_2 : $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и ν_2 , $2\nu_1$ соответственно, не представленные в литературе. В случае полосы ν_2 выбор знака в разложении осуществлен в опоре на теоретическое значение параметра при операторе $\{i\varphi_y, J_z\}$, рассчитываемое посредством известного выражения [50]:

$$2 \cos(\gamma) \cdot (A/\omega_2)^{3/2} \cdot {}^0\mu_x, \quad (3.19)$$

в котором параметры потенциальной функции взяты из работы [222], а величина постоянного дипольного момента (${}^0\mu_x$) равна 1,63308 Дебая [233].

Определение параметров функции дипольного момента SO_2 осуществлено с использованием параметров потенциальной функции по нормальным координатам [189] и колебательных моментов переходов, приведённых в таблице 3.6. Аналитические выражения, связывающие производные первого и второго порядков функции дипольного момента по нормальным координатам и соответствующие колебательные моменты переходов, аналогичны применяемым в случае молекулы H_2S и приведены в [50]. Результаты расчётов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Параметры функции дипольного момента SO_2

Параметр	Значение $\cdot 10^2$, Дебай				
	Результаты других работ		Данная работа		
			I	II	III
${}^x\mu_1$	-13 [232]	13,0(3) [233]	-12,696	12,696	12,696
${}^x\mu_2$	-19 [232]	-19,4(2) [233]	-20,729	-20,729	-20,729
${}^z\mu_3$	33 [232]	$ \pm 33,0(4) $ [233]	32,056	32,056	-32,056
${}^x\mu_{11}$	0,395 [232]	-0,603(34) [233]	0,4997	1,4544	1,4544
${}^x\mu_{12}$	-0,106 [232]		-0,2049	0,9232	0,9232
${}^x\mu_{22}$	0,704 [232]	0,144(10) [233]	-0,2002	-0,0629	-0,0629
${}^z\mu_{13}$	5,57 [232]		9,2596	9,2596	0,1710
${}^z\mu_{23}$	1,22 [232]		0,2357	0,2357	-0,2357
${}^x\mu_{33}$	-0,20 [232]	0,06340 [233]	-0,8330	1,3961	1,3961
Примечание I, II и III – см. детали в тексте.					

В литературе существует проблема выбора знаков первых производных функции дипольного момента SO_2 ($^x\mu_1$, $^x\mu_2$ и $^z\mu_3$). Первое распределение знаков, представленное в работе [232], было (-), (-) и (+). В [234] был предложен иной выбор знаков: (+), (-) и (+), основанный на учёте кориолисова взаимодействия между полосами ν_1 и ν_3 , и ν_2 и ν_3 . Мы придерживаемся следующего выбора знаков: (+), (-) и (-), полученного в работе [254] из анализа параметров в разложении эффективного дипольного момента. Однако для случая [254], знак перед колебательным моментом перехода полосы $\nu_2+\nu_3$ следует взять отрицательным, чтобы интегральная интенсивность «горячей» полосы $\nu_3-\nu_2$ не противоречила экспериментальным данным PNNL в области 844 см^{-1} (см. детали в разделе 3.6). Знаки перед остальными колебательными моментами переходов приняты положительными, так как для более точного выбора знаков нет данных по интенсивностям линий остальных «горячих» полос SO_2 . Результаты I и II данной работы, представленные в таблице 3.7, получены для набора знаков первых производных как в [232] и [234], а в случае результата III выбор знаков был аналогичен [254] и применён в таблице 3.6.

Все наборы производных функции дипольного момента, определённые в данной работе, однозначно восстанавливают колебательные моменты переходов «холодных» полос SO_2 (относительные отклонения $\sim 10^{-16} \%$). Рассчитанные методом полинейного счёта показатели поглощения SO_2 согласуются с измеренными данными PNNL при $T = 298 \text{ K}$ в области полос $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1$, отсутствующих в базе данных HITRAN2012, в пределах ошибок измерений (см. детали в разделе 3.6).

3.3 Формирование высокотемпературной базы данных параметров спектральных линий H_2S в терагерцовом и инфракрасном диапазонах

Развитие технологий генерации и детектирования электромагнитного излучения терагерцового диапазона (0,1 – 10 ТГц) создает материальную базу для проведения дистанционных исследований свойств газовых сред в этой области спектроскопическими методами. В данном интервале находятся спектральные линии поглощения вращательных переходов многих молекул, которые строго индивидуальны и поэтому могут использоваться в качестве реперных в процессе идентификации различных соединений. Эффекты рассеяния терагерцового излучения в приземном слое атмосферы пренебрежимо малы, что позволяет контролировать состав и содержание газов на более продолжительных дистанциях в сравнении с инфракрасным излучением [19].

Для интерпретации приходящего на фотоприёмное устройство излучения, необходимы значения параметров спектральных линий соединений, обнаружение которых предполагается в рамках конкретных исследований. Современный круг задач пассивных и активных методов зондирования (изучение физико-химических процессов, происходящих внутри вулканов, бесконтактный контроль функционирования реактивных двигателей и др.) требует данных по спектроскопическим характеристикам молекулярных соединений при высоких температурах. Сегодня в базе HITEMP2010 нет данных по высокотемпературным параметрам спектральных линий H_2S , которые важны, например, при оценке суммарного содержания серы в вулканических выбросах, так как согласно работе [28] концентрация H_2S в них может быть сопоставима с концентрацией SO_2 .

Параметр асимметрии молекулы H_2S равен $\kappa = 0,523$, поэтому, как и в случае молекулы водяного пара ($\kappa = -0,436$), в спектрах поглощения H_2S наблюдаются сильные центробежные эффекты. Для описания центров линий H_2S в литературе наиболее часто используются A и S -редуцированные эффективные вращательные гамильтонианы в представлении I' , так как в случае представления III' наблюдается низкая сходимость ряда [191]. Центробежные эффекты являются причиной нестандартного распределения значений интенсивностей линий между ветвями в фундаментальных полосах ν_1 и ν_2 : линии P -ветви слабее, чем линии R -ветви [81, 173, 190, 202, 207]. В отношении фундаментальной полосы ν_3 наблюдается доминирование интенсивностей линий, соответствующих переходам с $\Delta K = 2$ [81, 202, 207]. Дополнительная особенность спектров поглощения H_2S связана с четырехкратным вырождением энергий колебательно-вращательных уровней, например [125, 196, 198].

Согласно экспериментальным исследованиям спектров поглощения H_2S , интенсивности линий комбинационных полос ($\nu_1+\nu_2$, $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_2+\nu_3$) сопоставимы либо превосходят по величине интенсивности фундаментальных (ν_1 , ν_2 и ν_3) [202], что справедливо и для их интегральных значений. Это приводит к доминированию значений параметров второго порядка функции дипольного момента H_2S над первыми (см. раздел 3.1).

В настоящей работе проведены расчёты высокотемпературных параметров спектральных линий H_2S [179–187]. Вычисление центров линий осуществлено с применением эффективного вращательного гамильтониана с учётом операторов резонансных взаимодействий типов Ферми и Кориолиса (выражения (3.2-3.3, 3.5-3.8)). В рассмотрение включены переходы между колебательными состояниями, для которых известны параметры эффективного вращательного гамильтониана (таблица 3.8). Квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента (3.10) рассчитывался на основе параметров оператора момента перехода, определённых из обработки экспериментальных спектров поглощения (таблица 3.9) и с учётом резонансных взаимодействий между энергиями колебательно-вращательных уровней.

Дополнительно определён набор параметров оператора момента перехода полосы ν_2 H_2S , не представленный в литературе, посредством обработки экспериментальных интенсивностей линий [190]. Для вычисления интенсивностей линий «горячих» полос с $\Sigma\Delta V \leq 2$ применялся набор I параметров функции дипольного момента H_2S , полученный в данной работе (таблица 3.3).

Таблица 3.8 – Источники (И) параметров эффективного гамильтониана молекулы H_2S , применяемые в данной работе

P	$\nu_1\nu_2\nu_3$	$J^{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	И	Диапазон (см^{-1})*	P	$\nu_1\nu_2\nu_3$	$J^{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	И	Диапазон (см^{-1})*						
,	000	22	15	[192]	50–320		230	6	1	[217]	8400–8900						
	δ	010	17	13	[200]		840–1360	032	8			4					
ν		001	19	13	[202]		2150–4260	112	12			10					
		100	20	14				131	7			5					
	020	19	14	013				**	**								
$\nu + \delta$	110	20	15	310				14	7			[215]	8500–8900				
	011	20	15	211				14	9								
	030	14	12	240 (11 ⁺⁴)				**	**								
2ν	021	15	10	[199] [217]				4500–5600	202 (40 ⁺⁰)					18	9	[210]	9540–10000
	120	15	10						301 (40 ⁰)					18	11		
	040	13	7			122 (30 ⁺²)			15	8							
	101	18	12			221 (30 ⁻²)			15	10							
	200	16	12		042 (20 ⁺⁴)	**	**										
	002	15	10		141 (20 ⁻⁴)	12	8										
$2\nu + \delta$	210	18	9		[216] [211] [217]	5700–6650	330 (21 ⁺³)		10	7	[205]			10780–11330			
	111	18	9				033 (21 ⁻³)		**	**							
	012	9	4				132 (30 ⁺³)		**	**							
	130	13	8				231 (30 ⁻³)		19	11							
	031	11	9	212 (40 ⁺¹)			19	11									
	050	13	4	311 (40 ⁻¹)													
3ν	022 (11 ⁺²)	**	**	[214]			7300–7900	104	12	9		[201]	12270–12670				
	220 (20 ⁺⁰)	11	7					401	14	9							
	121 (20 ⁻²)	8	6					024	5	5							
	003 (21 ⁰)	11	9					402 (60 ⁺⁰)	10	6							
	102 (21 ⁺⁰)	10	9		303 (60 ⁰)	[203]		14100–14400									

Продолжение таблицы 3.8

	201 (30 ⁰)	14	8				322 (50 ⁺²)	10	2		
	300 (30 ⁺⁰)	11	8				233 (50 ⁻²)				
	041	**	**	[209] [217]	7200–7890	7v	403 (70 ⁺⁰)	13	7	[206]	16180–16440
							304 (70 ⁰)				
<p>Примечания</p> <p><i>P</i> – Обозначение полиады. *Границы спектрального диапазона соответствуют экспериментальным условиям источника. **Экспериментальные данные отсутствуют. Набор параметров получен экстраполяцией констант других состояний (смотреть детали в источнике).</p>											

Таблица 3.9 – Источники параметров оператора момента перехода «холодных» полос H₂S, использованные в данной работе

Тип колебательного перехода	Источник	Тип колебательного перехода	Источник
$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 0;$	[202]	$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 2; \Delta v_3 = 0;$	[217]
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 2; \Delta v_3 = 0;$		$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 2; \Delta v_3 = 1;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 1;$		$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 3;$	
$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 0;$		$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 2;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 0;$		$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 1;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 1;$		$\Delta v_1 = 3; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 0;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 2; \Delta v_3 = 1;$	[199] [217]	$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 0;$	[217]
$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 2; \Delta v_3 = 0;$		$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 2;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 4; \Delta v_3 = 0;$		$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 2;$	
$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 1;$		$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 1;$	
$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 0;$		$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 1;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 0; \Delta v_3 = 2;$		$\Delta v_1 = 3; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 0;$	[217]
$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 0;$	[217]	$\Delta v_1 = 2; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 2;$	
$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 1;$		$\Delta v_1 = 3; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 1;$	
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 1; \Delta v_3 = 2;$			
$\Delta v_1 = 1; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 0;$			
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 3; \Delta v_3 = 1;$			
$\Delta v_1 = 0; \Delta v_2 = 5; \Delta v_3 = 0;$			

Как следует из таблицы 3.8, на данный момент центры линий всех полос поглощения молекулы H_2S , входящих в состав первой (ν) и второй ($\nu + \delta$) триад, и первой (2ν) и второй ($2\nu + \delta$) гексад экспериментально зарегистрированы. В случае колебательных состояний из более высоких полиад, в частности из первой (3ν) и второй декад ($3\nu + \delta$), количество измеренных полос уменьшается, что вызвано более слабыми значениями их интенсивностей линий. Несмотря на это, спектр поглощения H_2S при комнатной температуре измерен до 16450 см^{-1} . Особенно следует отметить вклад научных коллективов Науменко О.В. и Половцева Е.Р., а также Улеников О.Н. и др. в интерпретацию спектров поглощения H_2S методом эффективных операторов.

При формировании высокотемпературного списка линий H_2S отсечка на величину интенсивности линии равнялась $10^{-30} \text{ см}^{-1}/(\text{молекула}\cdot\text{см}^{-2})$ при температуре 1000 К. Вычисление интенсивностей линий проводилось по выражению (1.8), в котором матричный элемент эффективного дипольного момента рассчитывался согласно (3.10). Значения статистических сумм при $T = 296 \text{ К}$ и $T = 1000 \text{ К}$ полагались равными 503,072281 и 3968,801631 соответственно [221]. Суммарное количество полос одна тысяча двести двенадцать. Список линий H_2S данной работы покрывает спектральный диапазон от чисто вращательных переходов до 12000 см^{-1} и может быть скачен со специально разработанной для этого веб страницы: <http://dept5.rff.tsu.ru/slpdb/slpdb.html>.

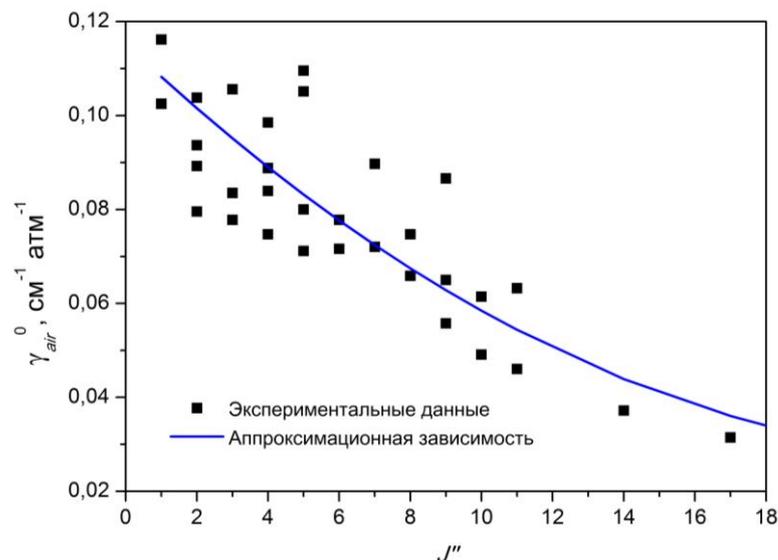


Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициента уширения спектральных линий воздухом H_2S от величины полного углового момента J'' : экспериментальные данные взяты из работы [208], аппроксимационная зависимость описывается выражением (3.20)

Для расчёта коэффициентов уширения спектральных линий H_2S воздухом ($\text{см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$) при комнатной температуре применялось следующее полуэмпирическое выражение:

$$\gamma_{air}^0(J'') = 0,1152 - 0,713 \cdot 10^{-2} \cdot J'' + 0,145 \cdot 10^{-3} \cdot J''^2, \quad (3.20)$$

в котором значения параметров получены посредством аппроксимации соответствующих экспериментальных данных из работы [208] (см. Рисунок 6b в работе [208]). При проведении аппроксимации не учитывалась зависимость γ_{air}^0 как от колебательных квантовых чисел, так и от проекции K_a (рисунок 3.3).

Перевод значения γ_{air}^0 от комнатной до высоких температур проводился посредством известного выражения:

$$\gamma_{air}(T) = \gamma_{air}^0 \cdot \left(\frac{296}{T} \right)^n, \quad (3.21)$$

в котором значение для температурного коэффициента $n = 0,75$ [32].

Сформированный список высокотемпературных параметров спектральных линий H_2S использовался далее для моделирования показателей поглощения в области вращательных переходов (до 21 ТГц) и в диапазоне полосы ν_2 ($1000 - 1600 \text{ см}^{-1}$ или $10 - 6,25 \text{ мкм}$). Изучение полосы ν_2 в данной работе обусловлено тем, что она, в отличие от более сильных комбинационных полос, попадает в окно прозрачности атмосферы (8-12 мкм).

Верификация результатов расчётов параметров спектральных линий H_2S в интервале $600 - 6500 \text{ см}^{-1}$ представлена в разделе 3.5. Ниже более подробно рассмотрен случай расчётов интенсивностей линий вращательных переходов молекулы H_2S ($0 - 700 \text{ см}^{-1}$). Спектр поглощения в области чисто вращательных переходов H_2S , соответствующий терагерцовому диапазону электромагнитных волн, экспериментально исследовался с высоким разрешением авторами работ [95, 97, 192, 197, 219, 220]. Результатом этих исследований являются центры линий, зарегистрированные в спектральных интервалах: $1 - 1200 \text{ ГГц}$ [95], $0,535 - 1,076 \text{ ТГц}$ [97], $0,17 - 9,6 \text{ ТГц}$ [192], $0,9 - 7,8 \text{ ТГц}$ [197], $1,4 - 10,5 \text{ ТГц}$ [219] и $217 \text{ ГГц} - 1,6 \text{ ТГц}$ [220]. Обработка экспериментальных центров линий проводилась с применением эффективного вращательного гамильтониана как в уотсоновском виде ([192, 197, 219, 220]), так и в Паде-форме ([95, 97]). Значения интенсивностей вращательных линий представлены только результатами теоретических расчётов при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$ [95] и $T = 296 \text{ К}$ [192]).

При расчёте интенсивностей чисто вращательных переходов квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента определяется значением постоянного дипольного момента (μ_0), так как в этом случае не изменяются положения ядер в молекуле, а происходит изменение её ориентации как целого:

$$R = \mu_0^2 \cdot \left| \langle J, K_a, K_c | \varphi_{zx} | J', K_a', K_c' \rangle \right|^2 \cdot F, \quad (3.22)$$

где φ_{zx} – направляющий косинус, связывающий zx -компоненту дипольного момента в пространственной системе координат с молекулярной, а под F обозначены более высокие порядки в разложении оператора момента перехода, описывающие эффекты центробежного искажения (см. главу 2 настоящей диссертации).

Использование zx -компоненты для направляющего косинуса в выражении (3.22) обуславливается тем, что чисто вращательные переходы являются переходами типа B , для которых наибольшему изменению подвергается составляющая дипольного момента параллельная оси симметрии молекулы. В случае I' представления для эффективного вращательного гамильтониана, при котором ориентация осей молекулярной системы координат (a, b, c) относительно осей пространственной (x, y, z) имеет следующий вид:

$$I': x, y, z \rightarrow b, c, a,$$

компонента параллельная оси симметрии молекулы направлена вдоль оси OX .

Таблица 3.10 – Выражения для коэффициентов Клебша-Гордана $CG_{J'K'm}^{JK}$

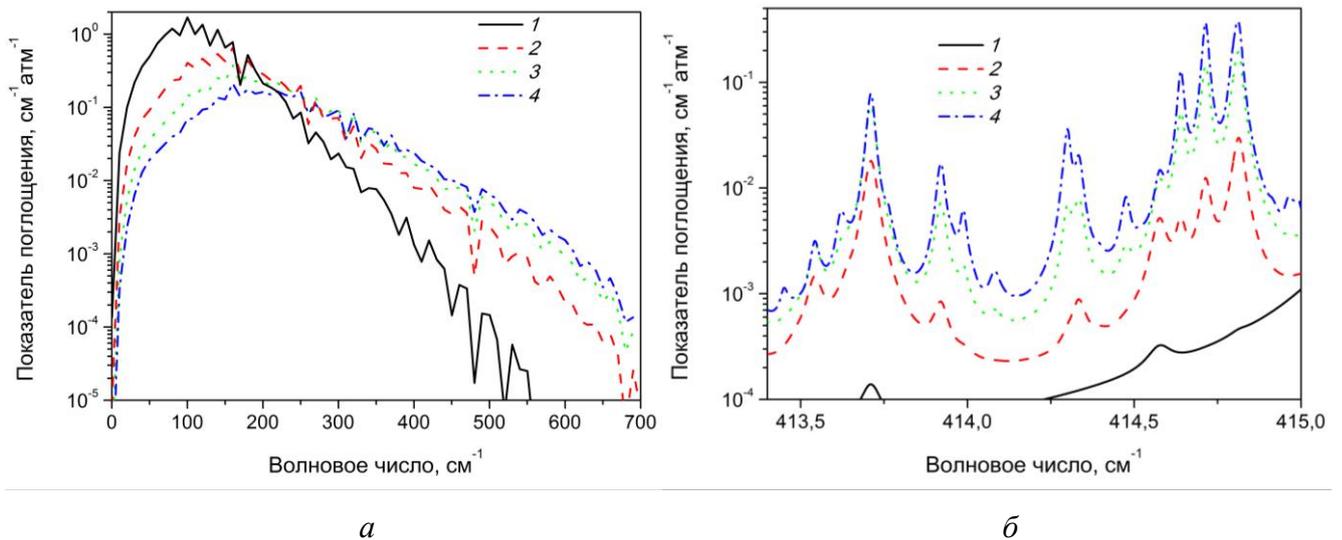
Ветвь	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
P	$\left\{ \frac{(J-K-1)(J-K)}{2J(2J-1)} \right\}^{1/2}$	$\left\{ \frac{(J+K)(J-K)}{J(2J-1)} \right\}^{1/2}$	$\left\{ \frac{(J+K-1)(J+K)}{2J(2J-1)} \right\}^{1/2}$
Q	$\left\{ \frac{(J+K+1)(J-K)}{2J(J+1)} \right\}^{1/2}$	$\frac{K}{\sqrt{J(J+1)}}$	$-\left\{ \frac{(J+K)(J-K+1)}{2J(J+1)} \right\}^{1/2}$
R	$\left\{ \frac{(J+K+2)(J+K+1)}{(2J+2)(2J+3)} \right\}^{1/2}$	$-\left\{ \frac{(J+K+1)(J-K+1)}{(J+1)(2J+3)} \right\}^{1/2}$	$\left\{ \frac{(J-K+1)(J-K+2)}{(2J+2)(2J+3)} \right\}^{1/2}$

Квадрат матричного элемента направляющего косинуса φ_{zx} в базисе вращательных волновых функций молекулы типа асимметричного волчка (2.17) имеет следующий вид:

$$\left| \langle J, K_a, K_c | \varphi_{zx} | J', K'_a, K'_c \rangle \right|^2 = \left| \sqrt{\frac{2J'+1}{2}} \sum_{K=-n}^n \sum_{K'=-n'}^{n'} C_K^V C_{K'}^{V'} [CG_{J'K'1-1}^{JK} - CG_{J'K'11}^{JK}] \right|^2, \quad (3.23)$$

где коэффициенты C_K^V вычисляются на основе собственных векторов эффективного вращательного гамильтониана, а $CG_{J'K'1m}^{JK}$ – коэффициенты Клебша-Гордана. Выражения для коэффициентов Клебша-Гордана известны и приведены в таблице 3.10.

В связи с отсутствием экспериментальных данных по интенсивностям линий чисто вращательных переходов H_2S , величина F в выражении (3.22) полагалась равной 1. Относительные отклонения рассчитанных интенсивностей линий полосы (000) – (000) молекулы H_2S от значений из базы данных HITRAN2012 не превышают 5 % и поэтому не приводятся.



1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

Рисунок 3.4 – Спектральная зависимость показателя поглощения H_2S в области вращательных переходов (а) и в интервале $413,4 - 415 \text{ см}^{-1}$ (б) при различных температурах, рассчитанная с величиной спектрального разрешения 10 см^{-1} (а) и $0,001 \text{ см}^{-1}$ (б)

Результаты моделирования показателя поглощения сульфида водорода на основе сформированного высокотемпературного списка параметров спектральных линий в области вращательных переходов при различных температурах демонстрируется рисунком 3.4. При комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) доминируют интенсивности вращательных линий полосы (000) – (000) (вклад в величину интегральной интенсивности до 99 %). В случае высоких температур ($T = 1200 \text{ К}$) происходит незначительное уменьшение значений интенсивностей

вращательных линий основного колебательного состояния, что компенсируется переходами молекул в возбуждённых колебательных состояниях. В частности, величина поглощения «горячими» полосами при $T = 1200$ К не превышает 30 % (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Значения вкладов суммарных интенсивностей линий вращательных переходов внутри первых восьми колебательных состояний в интегральную интенсивность поглощения H_2S в диапазоне $0 - 700$ cm^{-1} при различных температурах

Полоса $\nu_1\nu_2\nu_3 - \nu_1\nu_2\nu_3$	Относительный вклад, %			
	300 К	600 К	900 К	1200 К
000 – 000	99,65	93,79	82,35	69,56
010 – 010	0,34	5,49	12,44	16,94
020 – 020	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,33	1,88	4,04
100 – 100	$3,42 \cdot 10^{-4}$	0,17	1,21	2,88
001 – 001	$3,29 \cdot 10^{-4}$	0,17	1,20	2,85
030 – 030	$4,75 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,29	0,97
110 – 110	$1,26 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,18	0,70
011 – 011	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,18	0,70

Особенность спектра поглощения сульфида водорода в области фундаментальной полосы ν_2 (1181 cm^{-1} или $8,5$ μm) связана с доминированием значений интенсивностей R -ветви по сравнению с интенсивностями линий P -ветви [173, 190, 207]. Такой характер распределения величин интенсивностей между ветвями обуславливается сильными центробежными эффектами, для описания которых требуется учёт более высоких порядков малости в разложении оператора момента перехода (таблица 2.1).

По нашим данным экспериментальное исследование интенсивностей линий полосы ν_2 H_2S проводилось только в работе [190]. В настоящей работе определён набор параметров оператора момента перехода для полосы ν_2 в результате обработки экспериментальных интенсивностей [190], погрешность измерения которых не более 5 %. Знак в разложении выбран в соответствии с теоретически предсказанным значением параметра при операторе $\{i\varphi_y, J_z\}$ (таблица 3.12).

Обработка экспериментальных интенсивностей линий работы [190] проводилась ранее в [193] посредством двухпараметрической модели F -фактора. Сегодня результаты [193] содержатся в базе данных HITRAN2012. Однако в разделе 3.5 будет показано, что показатель поглощения, рассчитанный на основе базы данных HITRAN2012, описывает только часть пиков, наблюдаемых на измеренной кривой PNNL.

Таблица 3.12 – Параметры оператора момента перехода полосы ν_2 H₂S

№	Вращательный оператор	Значение параметра·10 ³ , Дебай
1	φ_x	-9,211(951)
2	$\{\varphi_x, J^2\}$	-0,00349(095)
3	$\{\varphi_x, J_z^2\}$	0,01837(813)
4	$\{i\varphi_y, J_z\}$	-0,86539(294), -0,5636*
5	$\{\varphi_z, iJ_y\}$	0,00434(394)
6	$\{\varphi_z, \{J_x, J_z\}\}$	-0,014810(260)
7	$0,5 \cdot [\{\varphi_x, J_{xy}^2\} - \{i\varphi_y, i\{J_x, J_y\}\}]$	-0,00460(862)
8	$0,5 \cdot [\{\varphi_x, J_{xy}^2\} + \{i\varphi_y, i\{J_x, J_y\}\}]$	-0,002107(635)

Примечания
RMS = 8,6 % (89 линий); *теоретическое значение, рассчитанное посредством (3.19) с использованием параметров потенциала H₂S [222] и $\mu_0 = -0,974$ Дебая [81, 188, 202]

Помимо параметров оператора момента перехода (таблица 3.12), в данной работе также определены значения параметров для трехпараметрической модели F -фактора, зарекомендовавшей себя ранее при обработке интенсивностей линий молекулы H₂O [177]:

$$F = \left(\begin{array}{l} \alpha + \beta \cdot \frac{\langle J, K_a, K_c | \{\varphi_{zz}, iJ_y\} | J', K_a', K_c' \rangle}{\langle J, K_a, K_c | \varphi_{zx} | J', K_a', K_c' \rangle} + \\ \gamma \cdot \frac{\langle J, K_a, K_c | \{i\varphi_{zy}, J_z\} | J', K_a', K_c' \rangle}{\langle J, K_a, K_c | \varphi_{zx} | J', K_a', K_c' \rangle} \end{array} \right)^2, \quad (3.24)$$

где α , β и γ – эмпирические параметры. Воспользовавшись выражениями для матричных элементов вращательных операторов (таблица 2.1), входящих в выражение (3.24), можно получить следующее выражение для F -фактора:

$$F = \left(\begin{array}{l} \alpha + \beta \cdot M + \gamma \cdot \frac{\sum_{K=-n}^n \sum_{K'=-n'}^{n'} \cdot K \cdot C_K^V C_{K'}^{V'} [CG_{J'K'1-1}^{JK} + CG_{J'K'11}^{JK}]}{\sum_{K=-n}^n \sum_{K'=-n'}^{n'} C_K^V C_{K'}^{V'} [CG_{J'K'1-1}^{JK} - CG_{J'K'11}^{JK}]} \end{array} \right)^2, \quad (3.25)$$

где штрихи указывают на то, что параметры β' , γ' отличаются от тех, что используются в выражении (3.24), но в дальнейшем изложении штрихи опускаются. Величина M в выражении

(3.25) в зависимости от типа ветви принимает следующие значения: $P - (J - 1)$, $Q - 0$ и $R - (J + 1)$.

Таблица 3.13 – Значения параметров F -фактора (3.25), полученные в данной работе для полосы ν_2 H_2S

Параметр	α	β	γ
Значение	0,785	$-0,467 \cdot 10^{-3}$	-0,147
Примечание RMS = 13,8 %			

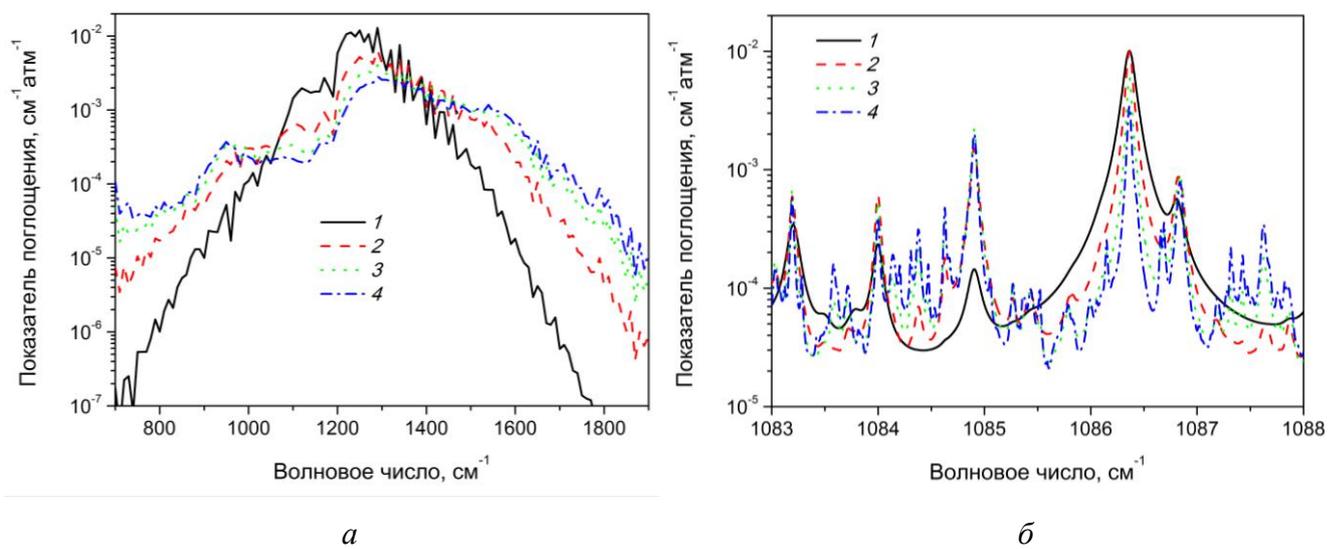
Таблица 3.14 – Примеры результатов расчёта интенсивностей линий полосы ν_2 молекулы H_2S в сравнении с экспериментальными значениями [190] при $T = 300$ К

Центр, см^{-1}	Идентификация						Интенсивность, $\text{см}^{-1}/\text{атм} \cdot \text{см}$		F	δ , %	
	Расчёт	J'	K_a'	K_c'	J	K_a	K_c	Расчёт			[190]
1089,5565		7	2	5	8	3	6	$8,137 \cdot 10^{-4}$	$7,61 \cdot 10^{-4}$	0,16	6,93
1104,9234		6	1	5	7	2	6	$1,021 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-4}$	0,27	2,92
1120,8113		5	0	5	6	1	6	$9,33 \cdot 10^{-3}$	$9,19 \cdot 10^{-3}$	0,42	1,56
1212,4178		4	3	2	4	2	3	$1,282 \cdot 10^{-2}$	$1,370 \cdot 10^{-2}$	1,10	6,42
1216,2971		3	1	3	2	0	2	$5,327 \cdot 10^{-3}$	$5,68 \cdot 10^{-3}$	0,60	6,21
1229,3553		7	5	3	7	4	4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	1,39	1,64
1236,6530		8	4	4	8	3	5	$1,767 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,59	3,94
1256,7317		9	3	6	9	2	7	$4,861 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$	2,37	12,78
1256,7647		5	3	2	4	4	1	$2,348 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,34
Примечание											
$\delta = S_{\text{эксп.}} - S_{\text{расч.}} /S_{\text{эксп.}} \cdot 100$ %. Расчёт интенсивностей линий произведен с использованием F -фактора (3.25), центры линий вычислены на основе параметров эффективного вращательного гамильтониана (см. таблицу 3.8).											

Вычисленные методом наименьших квадратов параметры F -фактора (3.25) на основе значений экспериментальных интенсивностей линий [190] приведены в таблице 3.13. Величина среднеквадратичного отклонения (2.11) для случая трехпараметрической модели F -фактора оказалась примерно в полтора раза больше, чем в случае восьмипараметрической модели оператора момента перехода (таблица 3.12): 13,8 % вместо 8,6 %. Преимущество последней модели обуславливается учётом центробежных эффектов до второго порядка теории возмущений, в то время как, точность трехпараметрической модели F -фактора ограничивается

первым порядком. В таблице 3.14 приведены примеры рассчитанных значений интенсивностей линий полосы ν_2 сульфида водорода в сравнении с экспериментальными данными. Как следует из данных таблицы 3.14, значения экспериментальных интенсивностей линий P -ветви, действительно, меньше, чем те, что получаются при расчёте по модели «жёсткого» волчка. Вследствие этого величина F -фактора для таких линий в данной работе не превышает 0,5.

На рисунке 3.5 представлены результаты моделирования показателя поглощения сульфида водорода в полосе ν_2 при различных температурах, полученные на основе сформированного высокотемпературного списка параметров спектральных линий. Рисунок 3.5б содержит примеры пиков, образованных высокотемпературными переходами.



1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

Рисунок 3.5 – Спектральная зависимость показателя поглощения сульфида водорода в полосе ν_2 (а) и в интервале 1083 – 1088 см^{-1} (б) при различных температурах, рассчитанная с величиной спектрального разрешения 10 см^{-1} (а) и 0,001 см^{-1} (б)

3.4 Расчёт параметров спектральных линий SO_2 для разработки оптических методов бесконтактной диагностики реактивных двигателей

В настоящем разделе приведены детали расчётов высокотемпературных параметров спектральных линий SO_2 . Высокотемпературные спектры поглощения SO_2 применяются в таких приложениях как космические исследования [8–12], дистанционный контроль функционирования реактивных двигателей [14, 16, 17, 18, 22, 25, 26] и прогнозирование извержений вулканов [27–30]. Параметры спектральных линий SO_2 представлены в базе данных

НITRAN2012 только для восьми «холодных» полос – вращательная (000) – (000), ν_2 , ν_1 , ν_3 , $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_3$, $\nu_1+3\nu_2$ и $3\nu_3$ и шести «горячих» – $\nu_2-\nu_2$, $\nu_2+\nu_3-\nu_2$, $2\nu_2-\nu_2$, $3\nu_2-2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2-\nu_2$ и $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$. Аналогичный список полос поглощения SO_2 содержится в базе данных GEISA2009 (за исключением «горячей» полосы $\nu_2-\nu_2$, которая не представлена в этой базе).

Таблица 3.15 – Источники (И) параметров эффективного гамильтониана молекулы SO_2 , использованные в данной работе

$\nu_1\nu_2\nu_3$	$J_{\text{макс}}$	$K_{\text{а макс}}$	И	Диапазон*	$\nu_1\nu_2\nu_3$	$J_{\text{макс}}$	$K_{\text{а макс}}$	И	Диапазон*
000	92	23	[256]	9–67	012	49	13	[263]	2600–2900
010	81	21			140	**	**		
100	89	37	[265]	1000–1500	101	61	22	[249]	нет данных
020	54	9			111	77	21	[266]	2400–2550
001	109	28			031	**	**		2950–3050
110	78	27	[262]	1500–2300	201	69	20	[261]	3575–3655 4000–4080
011	68	24			003	60	19		
030	**	**			131	**	**		
120	60	20			211	26	11		
021	59	16			013	35	10		
200	58	21	[252]	нет данных	103	51	16	[260]	4700–4770
210	43	17	[263]	2600–2900	301	53	16		5100–5200
002	76	26			300	66	24	[259]	3340–3520
130	**	**			220	**	**		
					041	**	**		

Примечания

*Границы спектрального диапазона соответствуют экспериментальным условиям источника.

**Экспериментальные данные отсутствуют. Набор параметров получен экстраполяцией констант других состояний (смотреть детали в источнике).

Для создания списка линий SO_2 в данной работе использовались наборы параметров функции дипольного момента этой молекулы, определённые в разделе 3.2 (набор III в таблице 3.7). В результате этого получены параметры спектральных линий всех девяти «холодных» полос SO_2 , зависящих от первых и вторых производных функции дипольного момента – ν_1 , ν_2 , ν_3 , $2\nu_1$, $2\nu_2$, $2\nu_3$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $\nu_1+\nu_3$. Вычисление интенсивностей линий проведено с учётом центробежного искажения с использованием параметров оператора

момента перехода как из литературы (в случае полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_3$, $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_1+\nu_3$ и $3\nu_3$), так и определённых в настоящей работе (в случае полос $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ (таблица 3.4) и ν_2 , $2\nu_1$ (таблица 3.5)). Дополнительно рассчитаны интенсивности линий полосы $\nu_1+3\nu_2$, образованные резонансными взаимодействиями между энергиями колебательно-вращательных уровней состояний (130) и (002). При создании списка линий в рассмотрение включены полосы поглощения, образованные переходами между энергиями колебательно-вращательных уровней 29 колебательных состояний SO_2 (таблица 3.15) с учётом доступных наборов параметров оператора момента перехода (таблица 3.16). Полученный список линий состоит из 169 полос, из которых 12 «холодных» полос, а остальные 157 – «горячие».

Таблица 3.16 – Источники параметров оператора момента перехода «холодных» полос SO_2 , использованные в данной работе

Тип колебательного перехода	Источник	Тип колебательного перехода	Источник
$\Delta\nu_1 = 0; \Delta\nu_2 = 1; \Delta\nu_3 = 0;*$	Таблица 3.5	$\Delta\nu_1 = 2; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 0;*$	Таблица 3.5
$\Delta\nu_1 = 0; \Delta\nu_2 = 2; \Delta\nu_3 = 0;*$	Таблица 3.4	$\Delta\nu_1 = 0; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 2;***$	[245]
$\Delta\nu_1 = 1; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 0;***$	[254]	$\Delta\nu_1 = 1; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 1;***$	[249]
$\Delta\nu_1 = 0; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 1;***$		$\Delta\nu_1 = 2; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 1;*$	
$\Delta\nu_1 = 1; \Delta\nu_2 = 1; \Delta\nu_3 = 0;*$	Таблица 3.4	$\Delta\nu_1 = 0; \Delta\nu_2 = 0; \Delta\nu_3 = 3;*$	[244]
$\Delta\nu_1 = 0; \Delta\nu_2 = 1; \Delta\nu_3 = 1;*$			
Примечание			
*(**) – определение параметров проведено без учёта (с учётом) резонансных взаимодействий.			

Параметр асимметрии SO_2 равен $\kappa = -0,941$, поэтому по характеру своих свойств данная молекула близка к вытянутому симметричному волчку ($\kappa = -1$). Ещё одна особенность SO_2 в сравнении с H_2S заключается в большой молекулярной массе, вследствие которой в спектрах поглощения SO_2 регистрируются спектральные линии, соответствующие переходам между уровнями энергии с высокими квантовыми числами (таблица 3.15).

Для расчёта центров линий SO_2 в настоящей работе применялись наборы уровней колебательно-вращательных энергий, восстановленные с применением параметров A -редуцированного эффективного вращательного гамильтониана (3.2–3.3) в представлении I' и соответствующих параметров операторов резонансных взаимодействий (3.5–3.8), представленных в последних экспериментальных работах (Таблица 3.15). Вычисление квадрата матричного элемента эффективного дипольного момента (3.10) проводилось с учётом резонансных взаимодействий только в тех случаях, когда эти эффекты учитывались при определении параметров оператора момента перехода (см. примечание к таблице 3.16). При

формировании высокотемпературного списка линий SO_2 отсечка на величину интенсивности линии равнялась $10^{-30} \text{ см}^{-1}/(\text{молекула}\cdot\text{см}^{-2})$ при температуре 1000 К. Значения статистических сумм при $T = 296 \text{ К}$ и $T = 1000 \text{ К}$ полагались равными 6340,277117 и 99281,136 соответственно [221]. Разработанный в данной работе список линий SO_2 покрывает спектральный интервал от области чисто вращательных переходов до 4100 см^{-1} и доступен для свободного скачивания (<http://dept5.rff.tsu.ru/slpdb/slpdb.html>). В перечень параметров спектральных линий списка входят, помимо центра и интенсивности, идентификации и коэффициента Эйнштейна линии, также и значение коэффициента уширения линии воздухом и температурный коэффициент.

Для расчёта коэффициентов уширения линий воздухом применялась аппроксимационная зависимость следующего вида:

$$\gamma_{air}^0(J'') = 0,1082 - 0,420 \cdot 10^{-3} \cdot J'' + 0,927 \cdot 10^{-6} \cdot J''^2, \quad (3.26)$$

полученная в результате обработки экспериментальных данных, взятых из работ [250] и [264] (рисунок 3.6). Экспериментальные данные [250] и [264] зарегистрированы при комнатной температуре в диапазоне сильной полосы поглощения $\nu_3 \text{ SO}_2$ и в терагерцовой области соответственно.

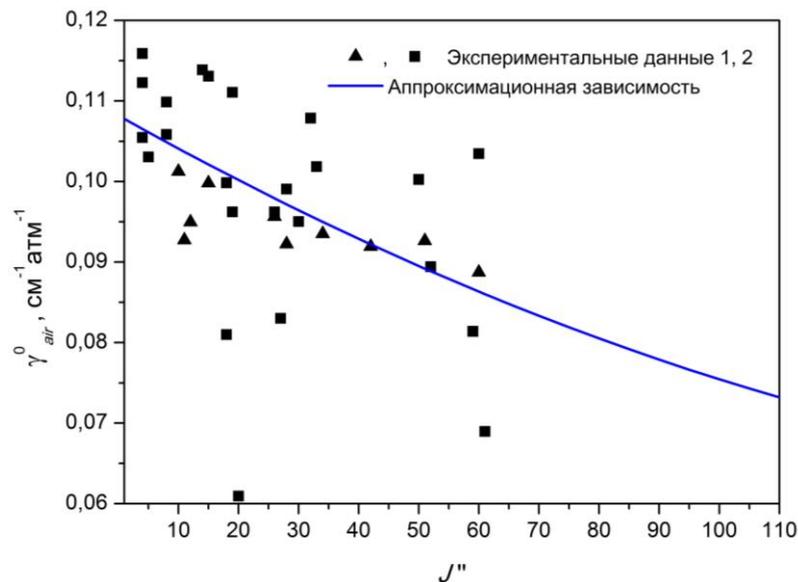


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента уширения спектральных линий воздухом SO_2 от величины полного углового момента J'' : экспериментальные данные 1 и 2 взяты из работ [250] и [264] соответственно; аппроксимационная зависимость описывается выражением (3.26)

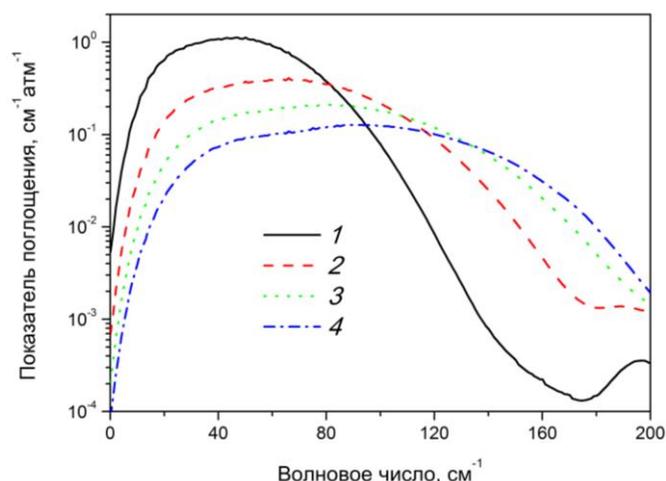
Для вычисления коэффициентов уширения линий воздухом при температурах, превышающих комнатную, использовалось выражение (3.21), в котором $n = 0,83$, что соответствует среднему экспериментальному значению для температурного коэффициента SO_2 согласно работе [251].

Результаты верификации разработанного списка линий SO_2 , представленные в разделе 3.6 настоящей диссертационной работы, указывают на согласие теоретических и экспериментальных данных в пределах ошибок измерений. Верификация проведена посредством сравнения теоретических и экспериментальных показателей поглощения при комнатной температуре и величине спектрального разрешения $0,1 \text{ см}^{-1}$ в интервале $600 - 4100 \text{ см}^{-1}$. Моделирование показателей поглощения осуществлено методом полинейного счёта с применением как списка линий данной работы и базы данных HITRAN2012, так как базы данных Ames-296K, основанной на *ab initio* расчётах [51]. В качестве экспериментальных значений показателя поглощения использовались данные PNNL. Ниже обсуждается моделирование высокотемпературных показателей поглощения в области чисто вращательных переходов SO_2 ($0 - 200 \text{ см}^{-1}$), которая не рассматривается в разделе 3.6.

Экспериментальное исследование центров линий вращательной полосы $(000) - (000)$ SO_2 , расположенной в терагерцовом диапазоне, проводилось во многих работах, среди которых следует выделить следующие: [236, 239, 240, 248, 253, 256]. В работе [236] спектр поглощения SO_2 анализировался в интервале $8 - 90 \text{ см}^{-1}$ (около 1500 линий) с разрешением $0,004 \text{ см}^{-1}$, что позволило провести обработку энергий вращательных уровней колебательного состояния (000) до $J^{\text{макс}} = 63$ и $K_a^{\text{макс}} = 24$. Результаты работы [239], направленные на создание базы данных по центрам линий SO_2 для радиоастрономических наблюдений, представлены экспериментальными данными в диапазоне $0,0033 - 22 \text{ см}^{-1}$ (более 3000 линий) и соответствующими наборами параметров эффективного вращательного гамильтониана для колебательных состояний (000) и (010) , полученных при $J^{\text{макс}} = 60$. Последние экспериментальные работы по центрам линий SO_2 во вращательной области [248, 253, 256] характеризуются более высокими значениями квантовых чисел зарегистрированных переходов. Например, применяемые в данной работе параметры эффективного вращательного гамильтониана колебательных состояний (000) и (010) получены в [256] при $J^{\text{макс}} = 92$, $K_a^{\text{макс}} = 23$ и $J^{\text{макс}} = 81$, $K_a^{\text{макс}} = 21$ соответственно (таблица 3.15). Помимо указанных выше работ параметры эффективного вращательного гамильтониана колебательных состояний (000) и (010) определялись на основе спектров поглощения, измеренных в инфракрасной области, например [242, 246, 265]. В отношении обработки уровней энергий взаимодействующих колебательных состояний следует отметить, что резонансные взаимодействия в ранних работах не учитывались, например, [237, 241, 243] (100) , [237, 243] (001) и [242] (020) . Результаты

экспериментальных исследований уровней энергий колебательных состояний (020), (100) и (001) с учётом резонансных взаимодействий типов Ферми и Кориолиса представлены в более поздних работах [246] и [265].

Так как интенсивности линий чисто вращательных переходов SO_2 в настоящее время не измерялись, их вычисление в настоящей работе проводилось без учёта центробежных поправок в разложении эффективного дипольного момента. Поэтому, аналогично молекуле H_2S , квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента SO_2 для случая вращательных переходов представлен в виде произведения квадратов постоянного дипольного момента (1,63308 Дебая [233]) и матричного элемента направляющего косинуса φ_{zx} (3.23). Относительное отклонение между интенсивностями линий полос (000) – (000) и (010) – (010), вычисленных в данной работе и представленных в базе данных HITRAN2012 не превышает 5 % и поэтому их подробное сравнение ниже не приводится.



1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

Рисунок 3.7 – Показатель поглощения SO_2 в спектральном интервале 0 – 200 см^{-1} при различных температурах

Спектральная зависимость показателя поглощения SO_2 в интервале чисто вращательных переходов (0 – 200 см^{-1} или 0 – 6 ТГц), вычисленная методом полинейного счёта при различных температурах с разрешением 10 см^{-1} на основе списка линий, полученного в данной работе, представлена на рисунке 3.7. Как следует из данных таблицы 3.17 основной вклад (более 90 %) в величину показателя поглощения при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) определяется интенсивностями линий вращательной полосы (000) – (000). При температурах, превышающих комнатную, происходит уменьшение значений интенсивностей линий полосы (000) – (000), что компенсируется увеличением суммарного вклада интенсивностей линий вращательных переходов внутри возбужденных колебательных состояний.

Таблица 3.17 – Значения вкладов суммарных интенсивностей линий вращательных переходов внутри различных колебательных состояний в интегральную интенсивность поглощения SO_2 в терагерцовом диапазоне ($0 - 200 \text{ см}^{-1}$) при различных температурах

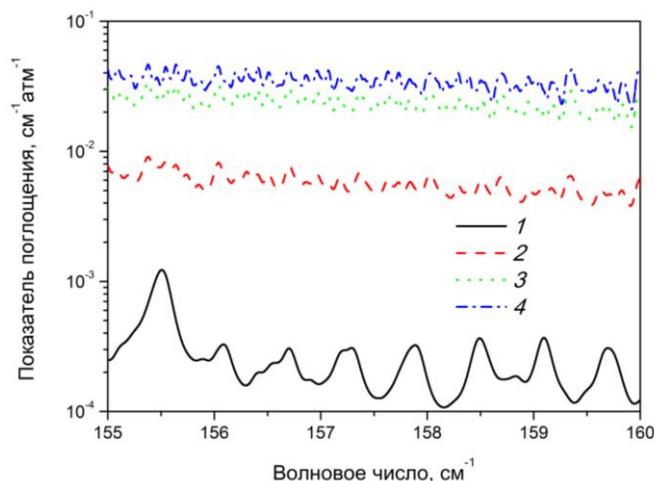
Полоса $\nu_1\nu_2\nu_3 - \nu_1\nu_2\nu_3$	Относительный вклад*, %			
	300 К	600 К	900 К	1200 К
000 – 000	91,1	64,70	46,6	37,3
001 – 001	0,13	2,37	4,63	5,73
002 – 002	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$9,06 \cdot 10^{-2}$	0,51	1,04
003 – 003	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-2}$	0,20
010 – 010	7,72	19,1	20,8	20,6
011 – 011	$1,13 \cdot 10^{-2}$	0,68	1,91	2,77
020 – 020	0,66	5,43	8,24	9,01
021 – 021	$9,84 \cdot 10^{-4}$	0,20	0,84	1,47
030 – 030	$5,60 \cdot 10^{-2}$	1,56	3,40	4,36
100 – 100	0,36	3,96	6,56	7,47
101 – 101	$5,59 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,67	1,20
103 – 103	0,0	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
110 – 110	$3,13 \cdot 10^{-2}$	1,14	2,70	3,61
111 – 111	$4,69 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,40
120 – 120	$2,67 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,91	1,33
130 – 130	$2,35 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,57	1,18
131 – 131	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$	$6,47 \cdot 10^{-2}$	0,22
200 – 200	$1,48 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,72	1,09
201 – 201	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$7,65 \cdot 10^{-3}$	$7,22 \cdot 10^{-2}$	0,18
210 – 210	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-2}$	0,42	0,88
301 – 301	0,0	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$9,61 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-2}$

Примечание

* $\Sigma S_i / S_v$, где ΣS_i – сумма интенсивностей вращательных линий конкретной полосы; S_v – интегральная интенсивность поглощения в рассматриваемом диапазоне.

Согласно данным в таблице 3.17, величина интегральной интенсивности поглощения SO_2 в терагерцовом диапазоне ($0 - 200 \text{ см}^{-1}$) возрастает не менее чем на 100 % при $T = 1200 \text{ К}$, если дополнительно к переходам внутри основного колебательного состояния (000) учтены вклады интенсивностей вращательных линий первого возбуждённого колебательного состояния

(010) и колебательных состояний первой ((020), (100) и (001)) и второй триад ((030), (110) и (011)). На рисунке 3.7 видно также крыло «горячей» полосы $\nu_3-\nu_1$, центр поглощения которой равен примерно 210 см^{-1} .



1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

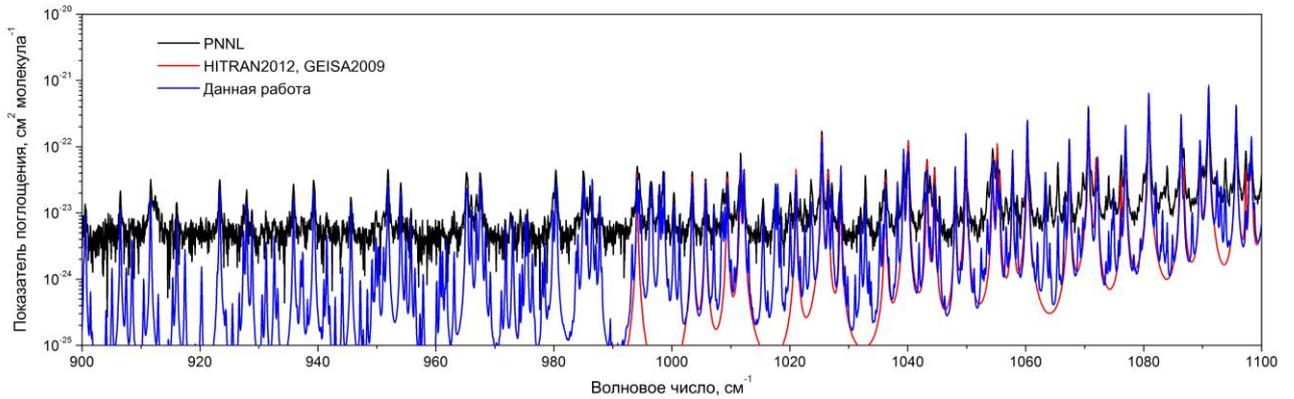
Рисунок 3.8 – Спектральная зависимость показателя поглощения SO_2 в интервале $155 - 160 \text{ см}^{-1}$, рассчитанная с величиной спектрального разрешения $0,001 \text{ см}^{-1}$

Кривая показателя поглощения SO_2 характеризуется более плавным ходом по сравнению с аналогичной кривой для газа H_2S (рисунок 3.4а). Это обуславливается более высокой плотностью линий поглощения SO_2 , центры которых регистрируются в широком диапазоне квантовых чисел при комнатной температуре (таблица 3.15). Существование более плотного спектра линий поглощения видно из сравнения рисунка 3.8, на котором представлен показатель поглощения SO_2 , вычисленный с высоким разрешением – $0,001 \text{ см}^{-1}$ в узком спектральном интервале ($155 - 160 \text{ см}^{-1}$), с аналогичным рисунком 3.4б для газа H_2S .

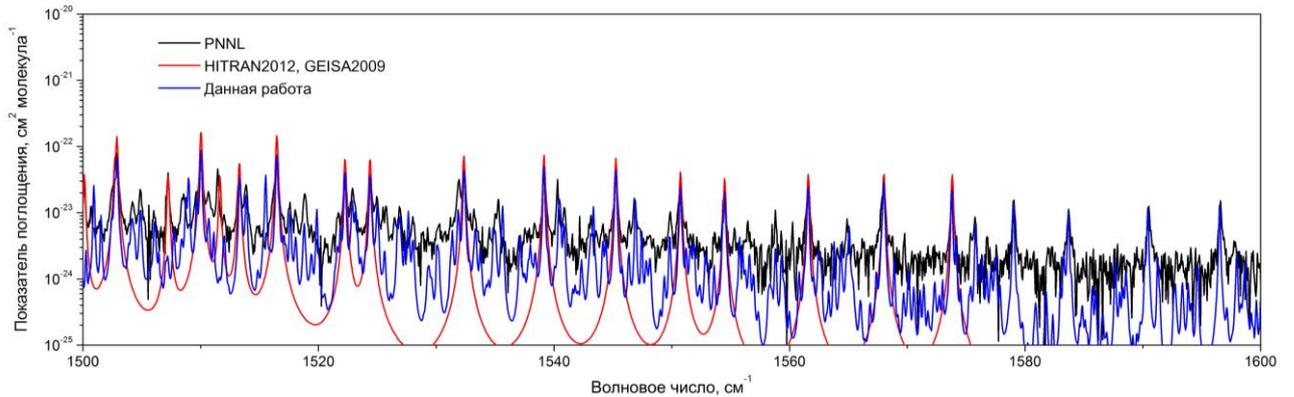
3.5 Верификация параметров спектральных линий H_2S , представленных в HITRAN2012 и GEISA2009, с использованием результатов настоящей работы и экспериментальных данных

В разделах 3.1 и 3.3 диссертационной работы представлены результаты определения набора параметров функции дипольного момента H_2S и приведены детали формирования высокотемпературного списка линий на его основе соответственно. Данный раздел посвящен верификации разработанного списка линий H_2S посредством сравнения теоретических и экспериментальных показателей поглощения. В качестве экспериментальных данных

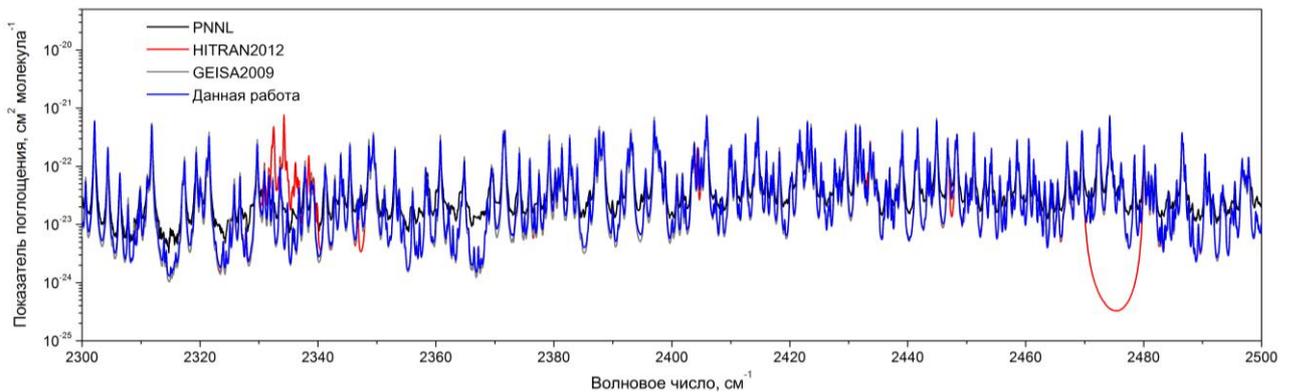
применяются результаты измерений PNNL при комнатной температуре ($T = 298$ К) с величиной спектрального разрешения $0,1 \text{ см}^{-1}$. Теоретические показатели поглощения H_2S получены методом полинейного счета с использованием списка линий данной работы и данных из баз HITRAN2012, и GEISA2009. Базы данных HITRAN2012 и GEISA2009 содержат параметры спектральных линий H_2S до 11300 см^{-1} и 4260 см^{-1} соответственно. Так как экспериментальный показатель поглощения H_2S представлен в PNNL в интервале от 600 см^{-1} до 6500 см^{-1} то верификация данных HITRAN2012 и GEISA2009 возможна вплоть до полос второй гексады и второй триады взаимодействующих колебательных состояний H_2S соответственно.



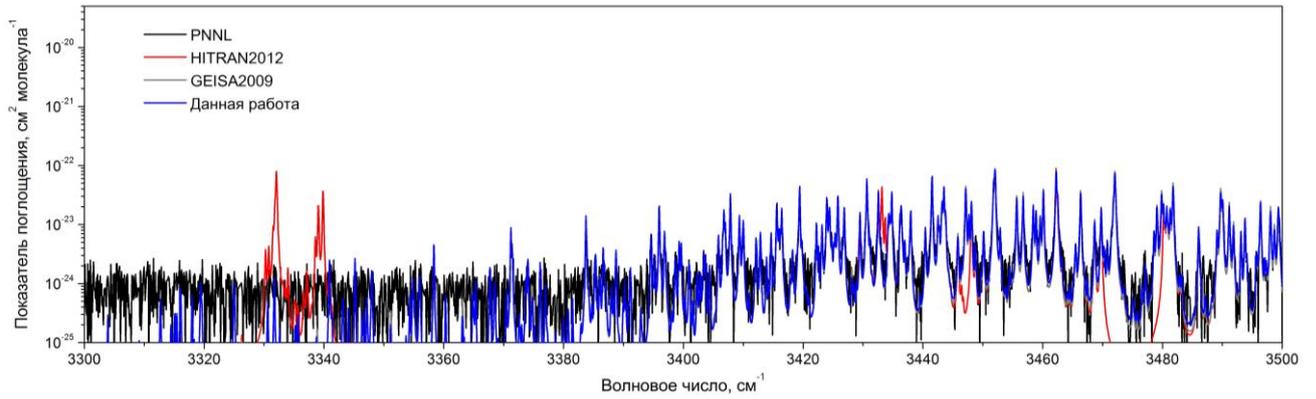
а



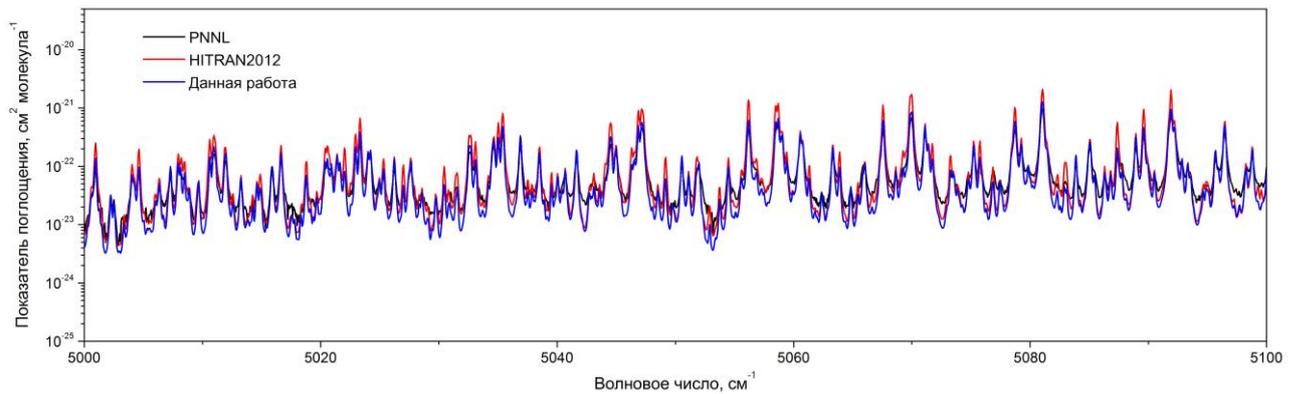
б



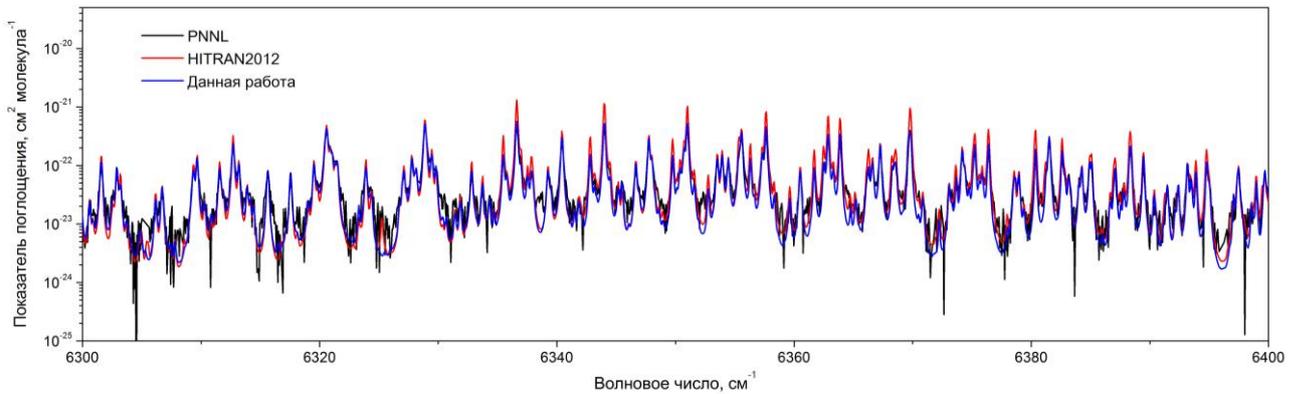
в



z



д



e

a и *б* – области *P* и *R* ветвей полосы ν_2 ; *в* и *г* – области первой и второй триад;

д и *е* – области первой и второй гексад

Рисунок 3.9 – Сравнение рассчитанных показателей поглощения H_2S с измеренными данными PNNL

Из результатов верификации в областях *P* и *R* ветвей ν_2 полосы следует, что показатель поглощения H_2S , вычисленный на основе HITRAN2012 и GEISA2009, описывает только часть наблюдаемого поглощения по сравнению с кривой поглощения данной работы (рисунок 3.9*а* и 3.9*б*). Например, только в интервале от 990 cm^{-1} до 1004 cm^{-1} на теоретических кривых

HITRAN2012 и GEISA2009 нет четырех пиков с близкими величинами поглощения. В крыльях полосы ν_2 параметры спектральных линий H_2S отражены не полностью в базах HITRAN2012 и GEISA2009: отсутствуют спектральные линии в интервалах от 900 см^{-1} до 994 см^{-1} и от 1573 см^{-1} до 1600 см^{-1} . Согласно нашим расчётам спектральные линии, принадлежащие следующим сериям, локализованы в этих интервалах: $P_{12}, P_{11}, P_{10}, P_9, P_8, P_7$ и R_{16}, R_{15}, R_{14} . Величины интенсивностей, указанных линий, равны не менее $10^{-5}\text{ см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ при комнатной температуре. Таким образом, очевидно, что существующие списки параметров спектральных линий H_2S , содержащиеся в базах данных HITRAN2012 и GEISA2009 имеют ограниченное число линий в отношении полосы поглощения ν_2 .

В спектральных диапазонах полос первой и второй триад наблюдаются провалы и всплески на кривых показателя поглощения H_2S из HITRAN2012 (рисунок 3.9в и 3.9г). Из анализа, проведенного нами, следует, что провал в диапазоне от 2469 см^{-1} до 2480 см^{-1} обуславливается отсутствием спектральных линий следующих серий H_2S : $Q_{12}, R_{11}, R_{14}, R_7, R_5$ и P_5, P_6, P_8, P_9 , принадлежащих полосам поглощения $2\nu_2$ и ν_3 соответственно. Спектральные линии, отсутствующие в интервале $2469 - 2480\text{ см}^{-1}$ в базе данных HITRAN2012, имеют сдвиг в значениях центров линий равный минус 140 см^{-1} и расположены в диапазоне от 2329 см^{-1} до 2340 см^{-1} , где в соответствующих значениях показателя поглощения наблюдаются всплески. Провал на кривой, полученной на основе HITRAN2012, в диапазоне от 3469 см^{-1} до 3480 см^{-1} также обуславливается отсутствием четырех спектральных линий серий P_1, P_2 и P_3 . Указанные серии принадлежат полосе $3\nu_2$ и аналогично случаю первой триады имеют сдвиг в значениях центров линий равный минус 140 см^{-1} , что приводит к некорректным значениям показателя поглощения HITRAN2012 в интервале $3329 - 3340\text{ см}^{-1}$. Таким образом, в базе данных HITRAN2012 имеются систематические ошибки в значениях центров линий полос первой и второй триад H_2S . Результаты, полученные на основе списка линий данной работы и GEISA2009, имеют согласие с измеренными значениями PNNL в пределах ошибки измерений.

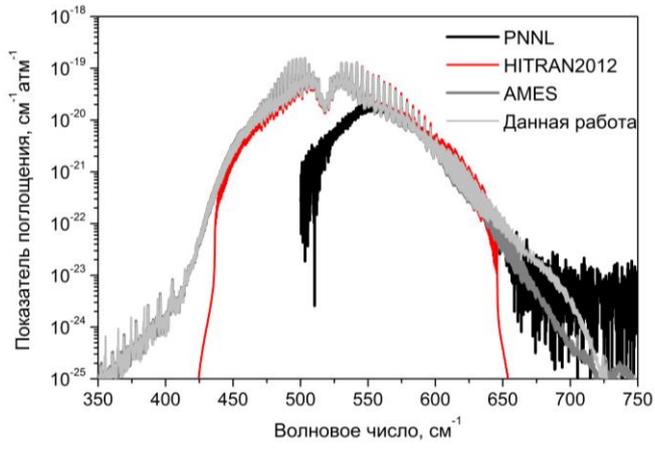
Показатель поглощения H_2S в диапазонах полос первой и второй гексад приведён на рисунках 3.9д и 3.9е. В этих диапазонах значения интенсивностей линий H_2S из HITRAN2012 систематически превышают результаты данной работы. Это приводит к завышенным значениям показателя поглощения, вычисленного с использованием HITRAN2012. В некоторых случаях, например, в точках с центрами 5056 см^{-1} и 6351 см^{-1} , относительные отклонения между значениями показателей поглощения данной работы и HITRAN2012 превышают 100 %.

3.6 Анализ точности расчётов спектральных параметров SO_2 с применением измеренных данных и ab initio вычислений

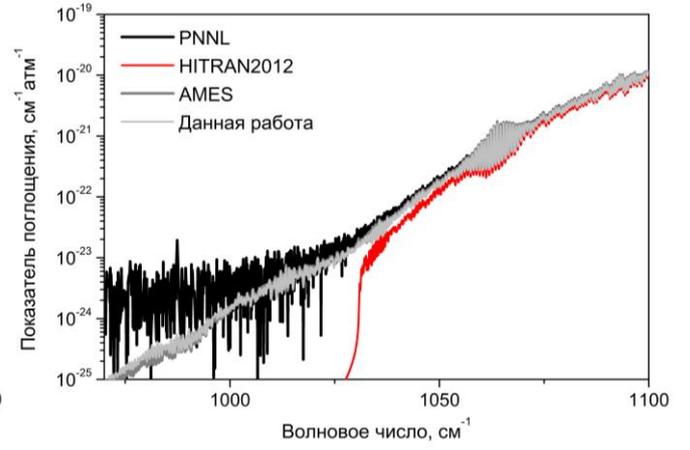
Настоящий раздел посвящён сравнению теоретических и экспериментальных показателей поглощения SO_2 . Теоретические показатели поглощения получены методом полинейного счёта как на основе списка параметров спектральных линий SO_2 , сформированного в данной работе (разделы 3.2 и 3.4), так и с использованием данных из баз HITRAN2012 и результатов ab initio расчёта [51], представленных в базе данных Ames-296К (<http://huang.seti.org>).

Теоретические и экспериментальные показатели поглощения в областях «холодных» полос поглощения SO_2 , определяемых производными функции дипольного момента до второго порядка включительно, приведены на рисунке 3.10а–3.10и. На двух последних рисунках – 3.10к и 3.10л представлены полосы $2\nu_1+\nu_3$ и $3\nu_3$, для вычисления интенсивностей линий которых применялись параметры оператора момента перехода из работ [249] и [244] соответственно (таблица 3.16).

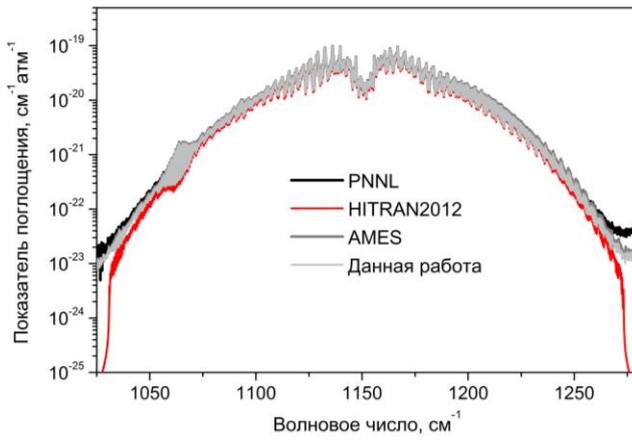
Значения показателей поглощения, полученные на основе списка линий данной работы и базы данных Ames-296К в целом согласуются с экспериментальными данными в пределах ошибки измерений. Кривая поглощения, соответствующая базе данных HITRAN2012, отсутствует в области полосы поглощения $2\nu_2$ (1035 см^{-1}), а также в полосах $\nu_1+\nu_2$ (1666 см^{-1}), $\nu_2+\nu_3$ (1875 см^{-1}), $2\nu_1$ (2296 см^{-1}) и $2\nu_1+\nu_3$ (3630 см^{-1}) в сравнении с результатами данной работы и Ames-296К. В случаях полос ν_3 и $\nu_1+\nu_3$ (рисунки 3.10г и 3.10з) значения теоретических показателей поглощения меньше экспериментальных данных в левых крыльях указанных полос. Аналогичная ситуация наблюдается в левом крыле полосы $\nu_2+\nu_3$ (рисунок 3.10е). Таким образом, полосы поглощения, связанные с возбуждением третьей моды SO_2 , могут иметь дополнительное свойство, которое не описывается ни в рамках используемого в данной работе подхода, ни ab initio расчётами. В отношении полосы $\nu_2+\nu_3$ следует отметить ещё одну особенность: из рисунка 3.11 видно, что наилучшее согласие между теоретическим и экспериментальным показателями поглощения наблюдается при учёте вклада «горячей» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$. Согласно работе Уленикова и др. [262], центры линий «горячей» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ действительно измеряются при комнатной температуре. Из расчётов данной работы следует, что интегральная интенсивность «горячей» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ примерно в шесть раз меньше интегральной интенсивности основной полосы $\nu_2+\nu_3$ при $T = 296 \text{ К}$: $1,01 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ и $6,09 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ соответственно.



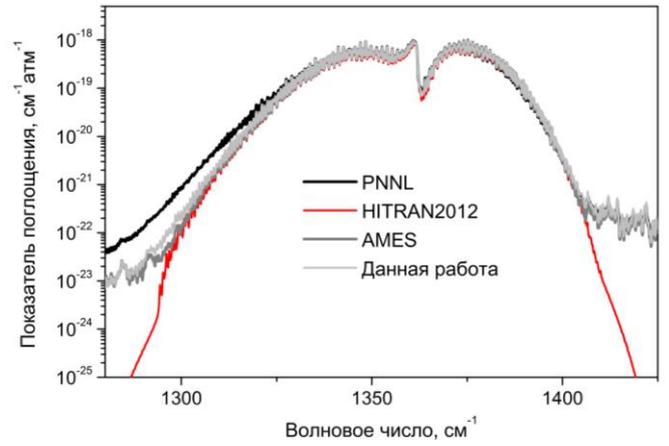
а



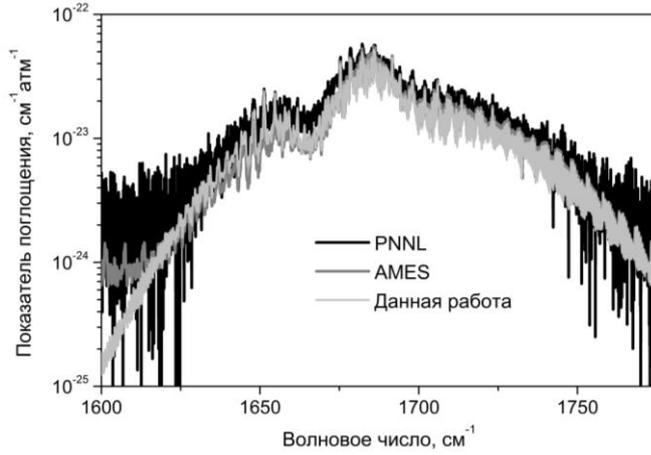
б



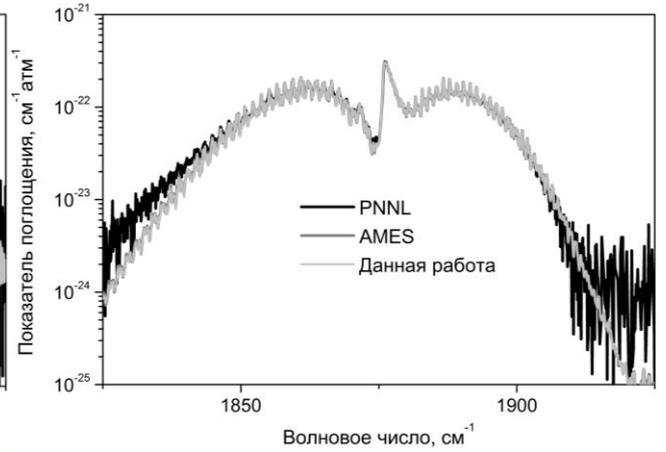
в



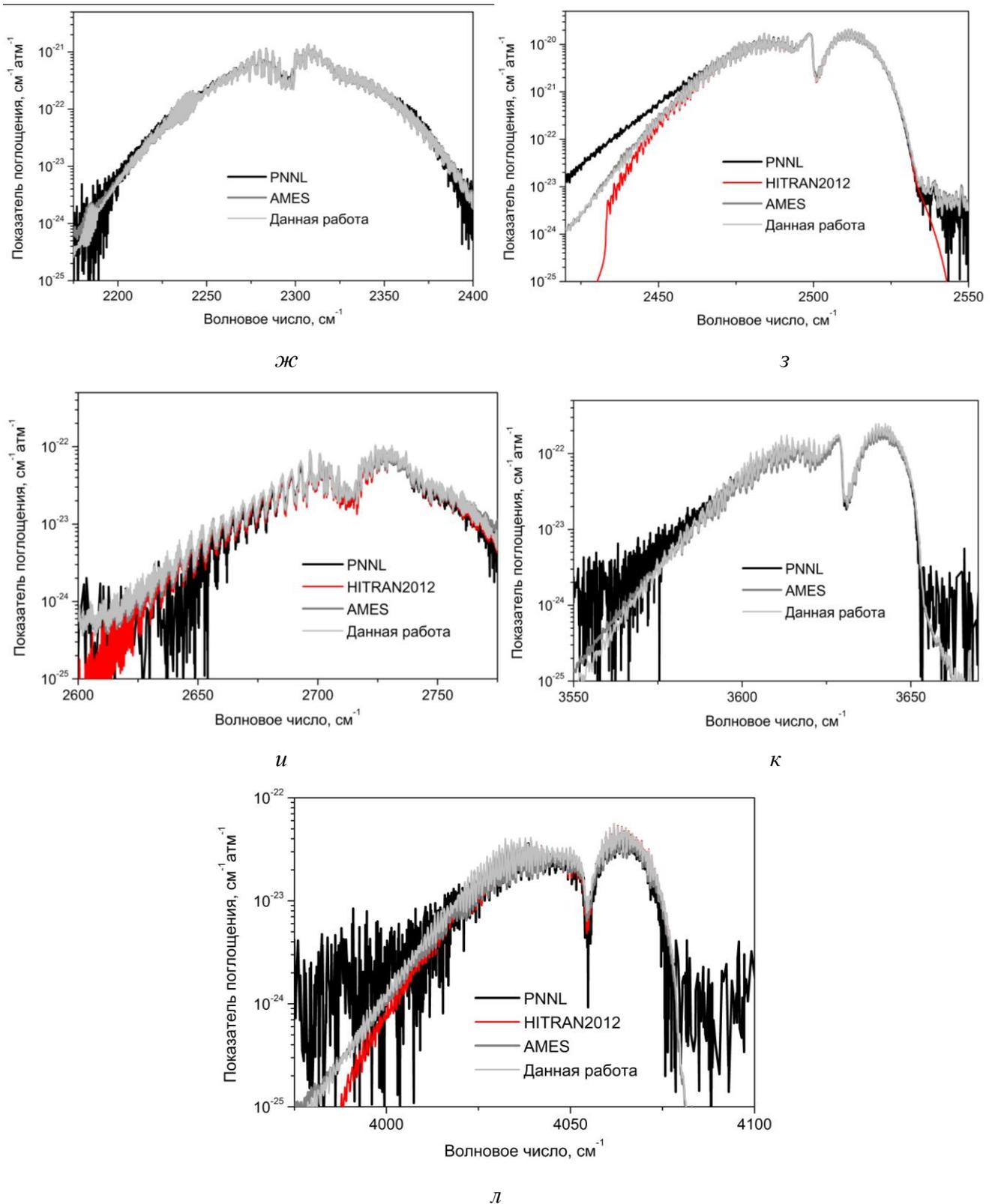
г



д



е



а – полоса ν_2 ; б – область полосы $2\nu_2$; в – полоса ν_1 ; г – полоса ν_3 ; д – полоса $\nu_1+\nu_2$; е –
 полоса $\nu_2+\nu_3$; ж – полоса $2\nu_1$; з – полоса $\nu_1+\nu_3$; и – полоса $2\nu_3$; к – полоса $2\nu_1+\nu_3$; л –
 полоса $3\nu_3$

Рисунок 3.10 – Сравнение рассчитанных показателей поглощения SO_2 с измеренными данными PNNL при $T = 298 \text{ K}$ и величине спектрального разрешения $0,1 \text{ cm}^{-1}$

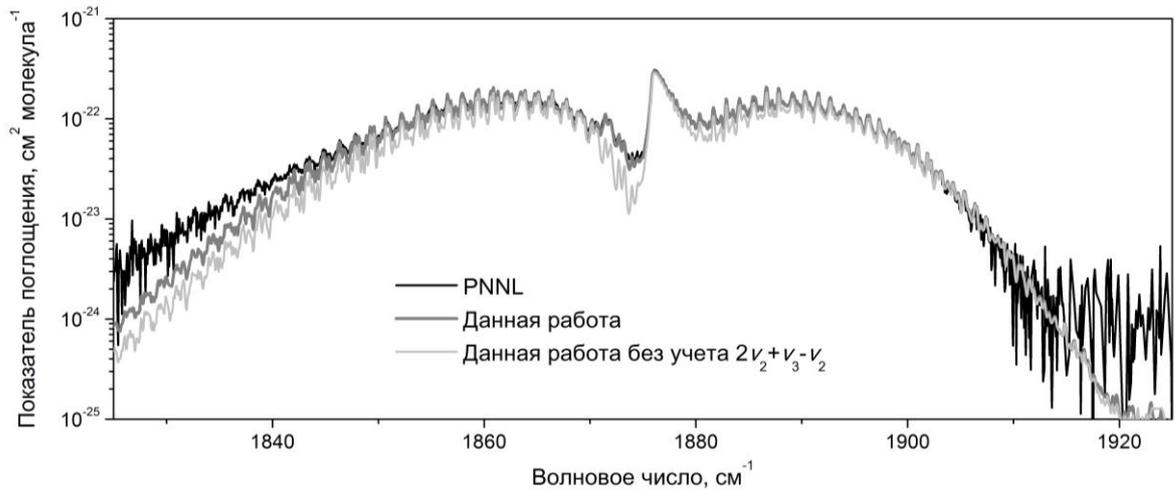


Рисунок 3.11 – Вклад «горячей» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ в общее поглощение в области «холодной» полосы $\nu_2+\nu_3$ SO_2

Таблица 3.18 – Интегральные интенсивности полос поглощения ν_2 , ν_1 и ν_3 SO_2 согласно данным различных источников при $T = 296$ К

Полоса	Интегральная интенсивность, $\text{см}^{-1}/(\text{см}^{-2}\cdot\text{молекула})$						
	Данная работа	HITRAN2012	[238]	[254]	[257]	[258]	[255]
ν_2	$3,856\cdot 10^{-18}$	$3,707\cdot 10^{-18}$	$4,20(5)\cdot 10^{-18}$	-	-	$4,248\cdot 10^{-18}$	-
ν_1	$3,523\cdot 10^{-18}$	$3,321\cdot 10^{-18}$	-	$3,513(8)\cdot 10^{-18}$	-	$3,593\cdot 10^{-18}$	$3,411\cdot 10^{-18}$
ν_3	$2,725\cdot 10^{-17}$	$2,573\cdot 10^{-17}$	-	$2,721(4)\cdot 10^{-17}$	$2,61\cdot 10^{-17}$	$2,782\cdot 10^{-17}$	$2,401\cdot 10^{-17}$

Интегральные интенсивности фундаментальных полос поглощения SO_2 (ν_1 , ν_2 и ν_3), полученные суммированием интенсивностей колебательно-вращательных линий, рассчитанных в настоящей работе, хорошо согласуются с данными из альтернативных источников (таблица 3.18). Однако стоит отметить, что интегральная интенсивность полосы ν_2 меньше примерно на 8 % экспериментальных данных [238] и [258]. Последнее вызвано тем, что в данной работе рассматривается основной изотоп молекулы SO_2 – $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, изотопическая распространённость которого равна 0,945678 [267], в то время как результаты работ [238] и [258] соответствуют поглощению всех изотопных модификаций SO_2 . Несмотря на хорошее согласие (в пределах 4 %) в значении интегральной интенсивности полосы ν_2 , полученном в данной работе и представленном в базе данных HITRAN2012, из рисунка 3.10a видно, что кривая поглощения, соответствующая HITRAN2012, превышает как экспериментальное поглощение, так и поглощение данной работы и Ames-296K в правом крыле полосы ν_2 . Указанное превышение экспериментального поглощения кривой HITRAN2012, на наш взгляд, вызвано неправильным учётом центробежных эффектов в операторе момента перехода полосы ν_2 SO_2 , так как в левом

крыле данной полосы поглощение кривой HITRAN2012 наоборот меньше результата данной работы и Ames-296K (см. рисунок 3.10а).

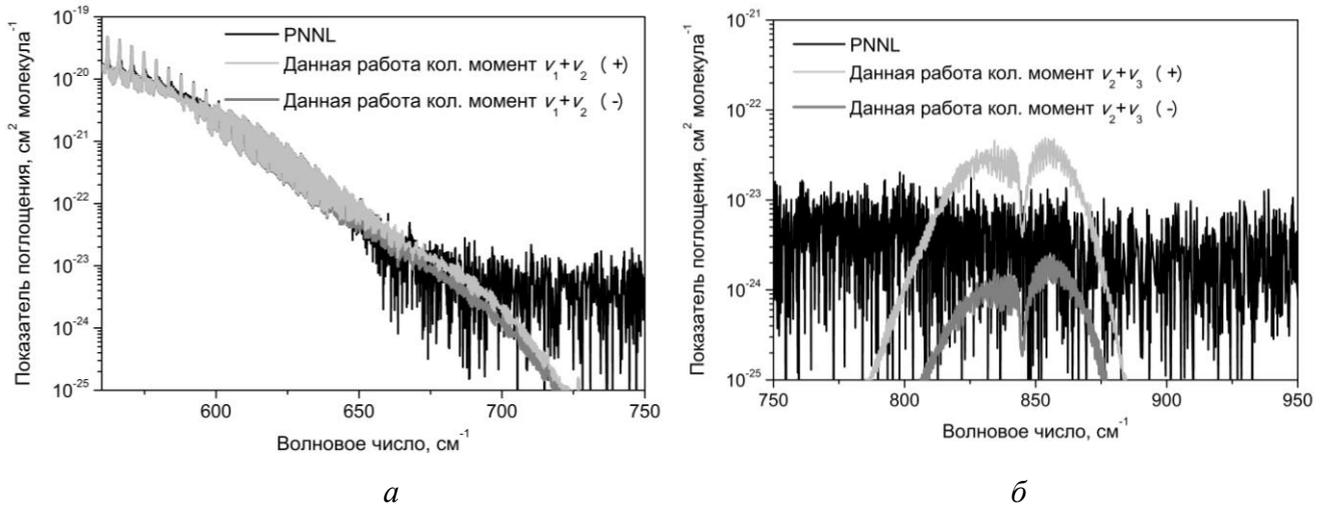


Рисунок 3.12 – К вопросу о выборе знаков перед колебательными моментами полос $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$, определённых в данной работе (Таблица 3.6): a – область «горячей» полосы $\nu_1-\nu_2$ (634 см^{-1}); b – область «горячей» полосы $\nu_3-\nu_2$ (844 см^{-1})

В разделе 3.2 настоящей работы рассматривался вопрос выбора знаков перед колебательными моментами полос $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$, определённых в данной работе в результате обработки *ab initio* интенсивностей линий, представленных в Ames-296K. Согласно работе [50], выбор знаков перед данными колебательными моментами должен осуществляться из анализа интегральных интенсивностей «горячих» полос $\nu_1-\nu_2$ и $\nu_3-\nu_2$ соответственно. Для колебательного момента полосы $\nu_2+\nu_3$ выбор знака однозначен: в случае положительного знака интегральная интенсивность полосы $\nu_3-\nu_2$ превышает эксперимент (рисунок 3.12б). По этой причине при определении набора III параметров (таблица 3.7) функции дипольного момента SO₂ знак перед колебательным моментом полосы $\nu_2+\nu_3$ выбран отрицательным (таблица 3.6). Выбор знака перед колебательным моментом полосы $\nu_1+\nu_2$ менее однозначен: интегральная интенсивность «горячей» полосы $\nu_1-\nu_2$ меняется незначительно в случаях положительного и отрицательного знаков ($1,968 \cdot 10^{-21}\text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ и $1,008 \cdot 10^{-21}\text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ соответственно, см. рисунок 3.12а) на фоне правого крыла сильной фундаментальной полосы ν_2 с центром 518 см^{-1} и величиной интегральной интенсивности $3,856 \cdot 10^{-18}\text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ при $T = 296\text{ К}$.

3.7 Выводы

В данном разделе представлены параметры спектральных линий «холодных» и «горячих» полос поглощения H_2S и SO_2 , рассчитанные с использованием параметров эффективного вращательного гамильтониана и операторов резонансных взаимодействий, и параметров оператора момента перехода из последних экспериментальных работ. Для расчёта колебательных моментов «горячих» полос определены наборы параметров функции дипольного момента H_2S и SO_2 до второго порядка включительно (в случае молекулы SO_2 определён наиболее точный на данный момент набор параметров). Получены аппроксимационные выражения для расчёта коэффициентов уширения спектральных линий воздухом данных молекул. Общее количество полос поглощения равно 1212 и 169 в случае молекул H_2S и SO_2 , что покрывает спектральный диапазон от области чисто вращательных переходов до 12000 см^{-1} и 4100 см^{-1} соответственно. В итоге проведена верификация как полученных в данной работе результатов, так и данных из альтернативных баз посредством сравнения теоретических показателей поглощения с экспериментальными данными PNNL при $T = 298 \text{ К}$. Основные выводы раздела состоят в следующем:

1. Определение параметров функции дипольного момента H_2S в данной работе проведено с учётом и без учёта резонансной связи между колебательными состояниями (набор I и II соответственно). Установлено, что наиболее чувствительны к влиянию резонансной связи оказались вторые производные по нормальным координатам q_1 и q_3 . Для набора III параметров, полученного с использованием колебательных моментов переходов, определённых из интегральных интенсивностей (чисто колебательная задача), наибольшее различие с результатами расчётов параметров на основе экспериментальных колебательных моментов (наборы I и II), наблюдается в значениях первых производных по нормальным координатам q_1 , q_2 и q_3 . Последнее различие обуславливается сильными центробежными эффектами в интенсивностях линий полос поглощения ν_1 , ν_2 и ν_3 H_2S . Однако необходимо отметить, что величина параметра $^2\mu_3$ из набора III приблизилась к результату, полученному с учётом вклада третьих производных.

2. Параметры спектральных линий полосы ν_2 H_2S , представленные в базах данных HITRAN2012 и GEISA2009, описывают только часть экспериментальных данных в сравнении с результатом данной работы. В указанных базах отсутствуют спектральные линии как в крыльях полосы ν_2 – диапазоны от 900 см^{-1} до 994 см^{-1} и от 1573 см^{-1} до 1600 см^{-1} с величинами интенсивностей не менее $10^{-5} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ при комнатной температуре, так и в её центре. Показано, что для более точного описания экспериментальных интенсивностей линий полосы ν_2 H_2S необходим учёт

центробежных эффектов до второго порядка теории возмущений в разложении оператора момента перехода, так как при этом среднеквадратичное отклонение уменьшается примерно в полтора раза по сравнению с использованием трехпараметрической модели F -фактора. В полосах первой и второй триад установлены систематические ошибки в значениях центров линий некоторых переходов H_2S , содержащихся в базе данных HITRAN2012: спектральные линии серий $Q12$, $R11$, $R14$, $R7$, $R5$ и $P5$, $P6$, $P8$, $P9$ полос $2\nu_2$ и ν_3 соответственно расположены в интервале $2329 - 2340 \text{ см}^{-1}$ вместо $2469 - 2480 \text{ см}^{-1}$; аналогично спектральные линии серий $P1$, $P2$ и $P3$, принадлежащие полосе $3\nu_2$, имеют сдвиг в значениях центров линий равный минус 140 см^{-1} , вследствие чего в базе данных HITRAN2012 они представлены в интервале $3329 - 3340 \text{ см}^{-1}$ вместо $3469 - 3480 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности линий полос первой и второй гексад H_2S из базы данных HITRAN2012 превышают результаты расчётов настоящей работы. По этой причине показатель поглощения H_2S , полученный с использованием HITRAN2012, имеет завышенные значения по сравнению с экспериментальными данными и в некоторых случаях, например, в точках с центрами 5056 см^{-1} и 6351 см^{-1} , относительные отклонения превышают 100 %.

3. В литературе существует проблема выбора знаков первых производных функции дипольного момента SO_2 . Определение производных в данной работе осуществлено с применением наиболее часто встречаемых вариантов знаков: $\{(-), (-) \text{ и } (+)\}$, $\{(+), (-) \text{ и } (+)\}$ и $\{(+), (-) \text{ и } (-)\}$. Установлено, что в случае последнего варианта знаков, полученного из анализа теоретических значений параметров вращательных операторов в разложении эффективного дипольного момента, знак перед колебательным моментом комбинационной полосы $\nu_2 + \nu_3$ следует взять отрицательным, чтобы интегральная интенсивность «горячей» полосы $\nu_3 - \nu_2$ не противоречила экспериментальным значениям для показателя поглощения в области 844 см^{-1} . Выбор знака перед колебательным моментом полосы $\nu_1 + \nu_2$ оказался менее однозначен: интегральная интенсивность «горячей» полосы $\nu_1 - \nu_2$ меняется незначительно в случаях положительного и отрицательного знаков ($1,968 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ и $1,008 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ соответственно) на фоне правого крыла сильной фундаментальной полосы ν_2 с центром 518 см^{-1} и величиной интегральной интенсивности $3,856 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ при $T = 296 \text{ К}$.

4. Величина интегрального показателя поглощения SO_2 в терагерцовом диапазоне ($0 - 200 \text{ см}^{-1}$), полученная на основе высокотемпературных параметров спектральных линий данной работы, возрастает не менее чем на 100 % при $T = 1200 \text{ К}$, если дополнительно к переходам внутри основного колебательного состояния (000) учтены вклады интенсивностей вращательных линий первого возбуждённого колебательного состояния (010) и колебательных состояний первой $((020), (100) \text{ и } (001))$ и второй триад $((030), (110) \text{ и } (011))$.

5. В инфракрасной области спектра показатель поглощения SO_2 , вычисленный на основе списка линий, сформированного с использованием набора III параметров функции дипольного момента SO_2 , определенного в данной работе, согласуется с экспериментальными значениями в пределах ошибки измерений. Кривая поглощения, соответствующая базе данных HITRAN2012, отсутствует в области полосы поглощения $2\nu_2$ (1035 см^{-1}), а также в полосах $\nu_1+\nu_2$ (1666 см^{-1}), $\nu_2+\nu_3$ (1875 см^{-1}), $2\nu_1$ (2296 см^{-1}) и $2\nu_1+\nu_3$ (3630 см^{-1}) в сравнении с результатами данной работы и Ames-296K. В левых крыльях полос поглощения SO_2 , связанных с возбуждением третьей моды – ν_3 , $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_2+\nu_3$, теоретическое поглощение меньше экспериментального, что может быть обусловлено дополнительным свойством этих полос. Помимо этого, наилучшее согласие между теоретическим и экспериментальным показателями поглощения в центре «холодной» полосы $\nu_2+\nu_3$ наблюдается при учёте вклада интенсивностей линий «горячей» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$, интегральная интенсивность которой, согласно результатам расчётов настоящей работы, примерно в шесть раз меньше интегральной интенсивности основной полосы $\nu_2+\nu_3$ при $T = 296 \text{ К}$: $1,01 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ и $6,09 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{молекула})$ соответственно. В полосе ν_2 показатель поглощения SO_2 , полученный с использованием параметров спектральных линий из базы данных HITRAN2012, оказался больше экспериментальных значений в правом крыле и меньше в левом. Указанное расхождение, на наш взгляд, обуславливается неправильным учётом центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полосы $\nu_2 \text{ SO}_2$ в расчётах, представленных в базе данных HITRAN2012.

4 Сравнение «локального» и «глобального» методов эффективных операторов для расчёта центров и интенсивностей линий NO₂

В предыдущей главе рассмотрено применение метода эффективных операторов для расчёта центров и интенсивностей линий молекул типа асимметричного волчка с закрытой электронной оболочкой (суммарный электронный спин равен нулю). В этом случае матрица эффективного гамильтониана состоит из диагональных и недиагональных операторов, последние из которых описывают резонансы типов Ферми и Кориолиса между энергиями колебательно-вращательных уровней состояний, входящих в определённую полиаду (3.1) («локальный» метод эффективных операторов). Диагональные операторы представляют собой редуцированный (уотсоновский) эффективный вращательный гамильтониан. Параметры эффективного вращательного гамильтониана определяются посредством фитинга экспериментальных центров линий. В данной главе представлены результаты расчётов высокотемпературных параметров спектральных линий асимметричной молекулы NO₂, имеющей ненулевой суммарный электронный спин, полученные автором [26, 268–273] «локальным» методом эффективных операторов на основе нового набора параметров функции дипольного момента и проведено сравнение с результатами недавних «глобальных» расчётов [53, 54].

Исследованию спектров поглощения NO₂ посвящено множество экспериментальных и теоретических работ [50, 53, 54, 55, 221, 274–297]. Спин-вращательное взаимодействие приводит к расщеплению каждого уровня энергии NO₂ на два подуровня с отрицательной ($S = -1/2$) и положительной ($S = +1/2$) проекцией спина электрона. Энергия спин-вращательного взаимодействия (E_{sr}) до второго порядка теории возмущений рассчитывалась ранее посредством следующих полуэмпирических выражений [276]:

$$E_{sr} = \frac{1}{2(N+1)} \left[\begin{aligned} & (\varepsilon_{aa} - \bar{\varepsilon}) K_a^2 + \bar{\varepsilon} N(N+1) + \gamma \frac{(\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc})}{4} \delta_{1,K_a} N(N+1) + \\ & + \eta_{aaaa} K_a^4 - \frac{(\varepsilon_{bb} - \bar{\varepsilon})^2}{4\bar{B}} K_a^2 \left(1 - \frac{K_a^2}{(N+1)^2} \right) \end{aligned} \right], \quad (4.1)$$

для положительной проекции спина ($J = N + 1/2$)

$$E_{sr} = -\frac{1}{2N} \left[\begin{aligned} & (\varepsilon_{aa} - \bar{\varepsilon}) K_a^2 + \bar{\varepsilon} N(N+1) + \gamma \frac{(\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc})}{4} \delta_{1,K_a} N(N+1) + \\ & + \eta_{aaaa} K_a^4 - \frac{(\varepsilon_{bb} - \bar{\varepsilon})^2}{4\bar{B}} K_a^2 \left(1 - \frac{K_a^2}{N^2} \right) \end{aligned} \right], \quad (4.2)$$

для отрицательной проекции спина ($J = N-1/2$),

где $\varepsilon_{aa} - \bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc})/2$, $\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc}$ и η_{aaaa} – эмпирические параметры; $\bar{B} = (B + C)/2$; $\gamma = 1$, если N – чётно и $\gamma = -1$, если N – нечётно.

В настоящее время спин-вращательное взаимодействие описывается посредством полной диагонализации матричных элементов эффективного вращательного гамильтониана и оператора спин-вращательного взаимодействия (H_{sr}), например [280]:

$$H_{sr} = \varepsilon_{aa} S_a N_a + \varepsilon_{bb} S_b N_b + \varepsilon_{cc} S_c N_c + \Delta_N^S N^2 (N \cdot S) + \frac{1}{2} \Delta_{NK}^S \{ N^2 N_z S_z + N_z S_z N^2 \} + \Delta_{KN}^S (N \cdot S) + \delta_N^S (N_+^2 + N_-^2) (N \cdot S) + \frac{1}{2} \delta_K^S \{ (N_+^2 + N_-^2) N_z S_z + N_z S_z (N_+^2 + N_-^2) \} + \dots, \quad (4.3)$$

где ε_{aa} , ε_{bb} , ε_{cc} , Δ_N^S , Δ_{NK}^S , Δ_{KN}^S , E_K^S , δ_N^S , δ_K^S – эмпирические параметры. Оператор H_{sr} имеет ненулевые матричные элементы в базисе спин-вращательных волновых функций симметричного волчка согласно следующим правилам отбора:

$$\Delta J = 0, \quad \Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K = 0, \pm 2. \quad (4.4)$$

Матричные элементы оператора H_{sr} , имеющие $\Delta N = 0$ и $\Delta K = 0 (\pm 2)$, являются добавками к диагональным (недиагональным) матричным элементам уотсоновского эффективного вращательного гамильтониана:

$$\langle N, K, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle = - \frac{\Gamma(N, S, J)}{2N(N+1)} \left\{ \varepsilon_{aa} K^2 + (\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc}) [N(N+1) - K^2] / 2 + \Delta_K^S K^4 + \left[(\Delta_{NK}^S + \Delta_{KN}^S) K^2 N(N+1) + \Delta_N^S N^2 (N+1)^2 \right] \right\}, \quad (4.5)$$

для $\Delta N = 0$ и $\Delta K = 0$,

$$\langle N, K \pm 2, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle = - \frac{\Gamma(N, S, J)}{4N(N+1)} \left\{ \begin{array}{l} [N(N+1) - K(K \pm 1)] \times \\ \times [N(N+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \times \\ \times \left\{ (\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc}) / 2 + 2\delta_N^S N(N+1) + \right. \\ \left. + \delta_K^S [K^2 + (K \pm 2)^2] \right\} \end{array} \right\}, \quad (4.6)$$

для $\Delta N = 0$ и $\Delta K = \pm 2$,

где $\Gamma(N, S, J) = N(N+1) + S(S+1) - J(J+1)$.

Матричные элементы оператора H_{sr} , соответствующие правилам отбора $\Delta N = \pm 1$ и $\Delta K = 0, \pm 2$, описывают спин-вращательные резонансы, связывающие между собой уровни энергий с одинаковыми полными угловыми моментами J , но имеющие разную вращательную симметрию и величину проекции спина электрона:

$$\langle N-1, K, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle = -\frac{K}{2N} (N^2 - K^2)^{1/2} \times \{ \varepsilon_{aa} - (\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc}) / 2 + \Delta_K^S K^2 + \Delta_{NK}^S N^2 \}, \quad (4.7)$$

для $\Delta N = \pm 1$ и $\Delta K = 0$,

$$\langle N-1, K \pm 2, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle = -\frac{1}{4N} [(N \mp K)(N \mp K - 1)(N \mp K - 2)(N \pm K + 1)]^{1/2} \times \{ \pm (\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc}) / 2 + \delta_K^S [K(N \pm K) + (K \pm 2)(N \pm K + 2)] \}, \quad (4.8)$$

для $\Delta N = \pm 1$ и $\Delta K = \pm 2$.

В спектрах поглощения молекулы NO_2 спин-вращательные резонансы впервые были приняты во внимание при обработке центров вращательных линий, зарегистрированных в микроволновом диапазоне [282]. Несмотря на то, что порядок величины спин-вращательных резонансов меньше, чем колебательно-вращательных их влияние может быть значительным в центрах и интенсивностях линий некоторых переходов (например, при $J = 41,5$ в полосе (000) – (000)). Колебательно-вращательные резонансы типа Кориолиса являются доминирующим типом резонансов, наблюдаемым в спектрах поглощения NO_2 . Типичный вид матрицы эффективного спин-вращательного гамильтониана, применяемого для расчётов энергий колебательно-вращательных уровней NO_2 , представлен на рисунке 4.1.

		<i>J</i>				
		(100)	(020)	(001)		
		$N = J - 1/2$	$N = J + 1/2$	$N = J - 1/2$	$N = J + 1/2$	
(100)	$N = J - 1/2$	$H_r + H_{sr}$	H_{sr}		<i>C</i>	
	$N = J + 1/2$	H_{sr}	$H_r + H_{sr}$		<i>C</i>	
(020)	$N = J - 1/2$		$H_r + H_{sr}$	H_{sr}	<i>C</i>	
	$N = J + 1/2$		H_{sr}	$H_r + H_{sr}$	<i>C</i>	
(001)	$N = J - 1/2$	<i>C</i>		<i>C</i>	$H_r + H_{sr}$	H_{sr}
	$N = J + 1/2$		<i>C</i>		H_{sr}	$H_r + H_{sr}$

Рисунок 4.1 – Блок-схема элементов матрицы эффективного спин-вращательного

гамильтониана на примере первой триады резонирующих колебательных состояний NO_2 : *C* –

недиагональные операторы, описывающие кориолисовы резонансы

Результатом численной диагонализации матрицы эффективного спин-вращательного гамильтониана являются наборы уровней энергий и коэффициенты разложения, применяемые для расчёта волновых функций асимметричного волчка:

$$|v_1, v_2, v_3, N, K_a, K_c, S, J\rangle = \sum_V \sum_{N_0=J-1/2}^{J+1/2} \sum_K C_{N_0 K}^{VJ} |V\rangle |N_0, K, \gamma, S, J\rangle, \quad (4.9)$$

где $|N_0, K, \gamma, S, J\rangle$ – симметризованные спин-вращательные волновые функции (1.7); $|V\rangle$ – колебательные волновые функции гармонического осциллятора. Суммирование по колебательному квантовому числу V в выражении (4.9) необходимо для учёта колебательно-вращательных резонансов. Сумма по вращательному угловому моменту N_0 учитывает спин-вращательные резонансы, а последняя сумма по K – асимметричность молекулы.

Квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента в базисе волновых функций (4.9) будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} R &= (2J+1)(2J'+1) \left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ N & S & N' \end{matrix} \right\}^2 \left| \langle v_1, v_2, v_3, N, K_a, K_c | \mu_z | v_1', v_2', v_3', N', K_a', K_c' \rangle \right|^2 = \\ &= (2J+1)(2J'+1) \left| \sum_{V, V'} \sum_{N_0, K} \sum_{N_0', K'} C_{N_0 K}^{V, J} C_{N_0' K'}^{V', J'} \left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ N & S & N' \end{matrix} \right\} \sum_{j=1}^{V, V'} \mu_j \langle N_0, K, \gamma | {}^{V, V'} A_j | N_0', K', \gamma' \rangle \right|^2, \quad (4.10) \end{aligned}$$

где в фигурных скобках обозначены $6j$ -символы; ${}^{V, V'} \mu_j$ – коэффициенты разложения оператора момента перехода; ${}^{V, V'} A_j$ – вращательные операторы (например, [47]).

Учёт спин-вращательных резонансов в интенсивностях линий NO_2 необходим при описании экспериментов высокого разрешения. В случае, если спектральное разрешение порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$ и ниже, то для расчёта интенсивностей линий достаточно учёта только колебательно-вращательных резонансов и выражение для матричного элемента эффективного дипольного момента примет более простой вид:

$$R = \left| \sum_{V, V'} \sum_{K, K'} C_K^V C_{K'}^{V'} \sum_j {}^{V, V'} \mu_j \langle N, K, \gamma | {}^{V, V'} A_j | N', K', \gamma' \rangle \right|^2 G(N, J, N', J'), \quad (4.11)$$

где $G(N, J, N', J')$ – относительная интенсивность спин-вращательных компонент.

Выражения для разрешённых правилами отбора $G(N, J, N', J')$ приведены в таблице 4.1, откуда видно, что относительная интенсивность дублетных линий – линий, соответствующих переходам между уровнями энергий с одинаковыми проекциями спина электрона, больше, чем относительная интенсивность сателлитных линий. Из данных таблицы 4.1 также следует, что относительная интенсивность дублетных линий стремится к единице при больших N , а сателлитных линий – к нулю.

Таблица 4.1 – Выражения для относительных интенсивностей спин-вращательных компонент

Ветвь	S	S'	$G(N, J, N', J')$
$P,$ $N' - N = -1$	+1/2	+1/2	$\frac{2(N+1)}{2N+1}$
	-1/2	-1/2	$\frac{2(N-1)}{2N-1}$
	+1/2	-1/2	$\frac{2}{(2N-1)(2N+1)}$
$Q,$ $N' - N = 0$	+1/2	+1/2	$\frac{2N(2N+3)}{(2N+1)^2}$
	-1/2	-1/2	$\frac{2(N+1)(2N-1)}{(2N+1)^2}$
	+1/2	-1/2	$\frac{2}{(2N+1)^2}$
	-1/2	+1/2	
$R,$ $N' - N = +1$	+1/2	+1/2	$\frac{2(N+2)}{(2N+3)}$
	-1/2	-1/2	$\frac{2N}{(2N+1)}$
	-1/2	+1/2	$\frac{2}{(2N+1)(2N+3)}$

4.1 Расчёт производных функции дипольного момента NO_2 до второго порядка включительно с использованием экспериментальных колебательных моментов переходов полос $\nu_1, \nu_2, \nu_3, 2\nu_3, \nu_1+\nu_2, \nu_1+\nu_3$ и $\nu_2+\nu_3$

В настоящее время параметры (производные по нормальным координатам) функции дипольного момента NO_2 определены только до первого порядка в литературе, например [50]. В качестве входных данных в работе [50] использовались колебательные моменты переходов полос ν_1, ν_2 и ν_3 , полученные в [279], [277] и [278] соответственно. В работе [55] обновлены

данные по колебательным моментам переходов полос первой триады NO_2 (ν_1 , $2\nu_2$, ν_3): в отличие от более ранних работ (например, [278]) впервые измерены и включены в обработку интенсивности линии слабой полосы $2\nu_2$. Помимо этого, в работах [287], [286], [289] и [288] проведена интерпретация интенсивностей линий NO_2 в полосах $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$, $\nu_1+\nu_3$ и $2\nu_3$ и определены соответствующие им колебательные моменты переходов. Однако существующих экспериментальных данных по колебательным моментам переходов всё ещё недостаточно для определения полного набора вторых производных функции дипольного момента NO_2 , так как не проведено измерений интенсивностей линий слабой полосы $2\nu_1$. По этой причине, в настоящей работе в рассмотрение не включена соответствующая полосе $2\nu_1$ вторая производная функции дипольного момента NO_2 (${}^x\mu_{11}$).

Таблица 4.2 – Интегральные интенсивности (S_ν , $T = 296$ К) и колебательные моменты переходов (${}^\alpha\tilde{\mu}^{\nu\nu'}$) NO_2

Полоса	S_ν , $\text{см}^{-1}/(\text{молекула}\cdot\text{см}^{-2})$	${}^\alpha\tilde{\mu}^{\nu\nu'} \times 10^2$, Дебай	
		Другие работы	Данная работа**
ν_1	$0,705 \cdot 10^{-19}$ [55]	$-0,6735 \pm 0,0041$ [55]; $-0,6652 \pm 0,0098$ [279]	-1,1512
ν_2	$0,542 \cdot 10^{-18}$ [277]	$-4,272 \pm 0,260$ [277]	-4,2882
ν_3	$0,5688 \cdot 10^{-16}$ [55]	$29,561 \pm 0,021$ [55]; $-29,57 \pm 0,60$ [278]	-29,5248
$2\nu_1$	-	-	-
$2\nu_2^*$	$0,652 \cdot 10^{-19}$ [55]	0,0 [55]	1,0385
$2\nu_3$	$0,38 \cdot 10^{-20}$ [288]	$0,1145 \pm 0,0026$ [288]	0,1715
$\nu_1+\nu_2$	$0,164 \cdot 10^{-19}$ [287]	$0,4035(25)$ [287]	0,4437
$\nu_1+\nu_3$	$0,29 \cdot 10^{-17}$ [289]	$4,9689 \pm 0,0028$ [289]	4,9545
$\nu_2+\nu_3$	$0,853 \cdot 10^{-20}$ [286]	$0,3219 \pm 0,0015$ [286]	0,2995
Примечания			
*Интегральная интенсивность была получена в работе [55] только на основе интенсивностей линий серий $K_a = 0 - 2$ и $K_a = 5 \leftarrow 6$.			
**Колебательные моменты переходов получены в данной работе на основе выражения (4.12) с использованием интегральных интенсивностей, представленных в столбце два таблицы 4.2.			

Для определения параметров функции дипольного момента NO_2 в качестве входных данных применялись колебательные моменты переходов, приведенные в столбце три таблицы 4.2. Эти моменты были определены из экспериментальных интенсивностей линий в литературе. С другой стороны, использовались колебательные моменты переходов, полученные из интегральных интенсивностей соответствующих полос. Согласно теории возмущений,

колебательная часть эффективного момента перехода (${}^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'}$) соответствует нулевому приближению («жесткий» волчок) и эта часть может быть оценена из интегральной интенсивности (см. выражение (3.16)), откуда

$${}^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'} = \pm \sqrt{\frac{3hc \cdot S_v \cdot Q_v(T)}{8\pi^3 \cdot \nu_0 \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{\nu_0 hc}{kT}\right]\right) \cdot \exp\left[-\frac{E_v hc}{kT}\right]}}, \quad (4.12)$$

где ν_0 – центр полосы (см^{-1}); $Q_v(T)$ – колебательная статистическая сумма; E_v – энергия нижнего колебательного состояния (см^{-1}); T – температура (К); h , c , k – физические постоянные. Выражение (4.12) применялось для получения колебательных моментов переходов (${}^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'}$) из интегральных интенсивностей соответствующих полос на основе параметров эффективного колебательного гамильтониана из работы [275]. Колебательная статистическая сумма была равна 1,0288 при $T = 296$ К:

$$Q_v(T) = \left(1 - e^{-\omega_1 hc/(kT)}\right)^{-1} \cdot \left(1 - e^{-\omega_2 hc/(kT)}\right)^{-1} \cdot \left(1 - e^{-\omega_3 hc/(kT)}\right)^{-1}. \quad (4.13)$$

Гармонические частоты, входящие в выражение (4.13), равны [275]: $\omega_1 = 1325,32555 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 750,14122 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_3 = 1633,86051 \text{ см}^{-1}$.

Колебательные моменты переходов связаны аналитическими выражениями с параметрами функции дипольного момента (например, [50]). Выражения, аналогичные [50], применялись в данной работе с использованием параметров потенциальной функции NO_2 из работы [285]. Колебательные волновые функции рассчитывались на основе волновых функций гармонического осциллятора ($|\nu_1, \nu_2, \nu_3\rangle_0$) и собственных векторов (C_ν) эффективного колебательного гамильтониана:

$$|\nu_1, \nu_2, \nu_3\rangle = \sum_{\nu} C_{\nu} |\nu_1, \nu_2, \nu_3\rangle_0. \quad (4.14)$$

Коэффициенты C_ν , входящие в выражение (4.14), описывают резонансы Дарлинга-Деннисона между колебательными состояниями NO_2 .

Результаты определения параметров функции дипольного момента представлены в таблице 4.3. Колебательные моменты переходов из самых последних экспериментальных работ применялись при определении набора I (работы [55], [277], [288], [287], [289] и [286] в

таблице 4.3). Набор I состоит из семи параметров функции дипольного момента, так как всё ещё нет данных по интенсивностям линий полосы $2\nu_1$, а измеренные интенсивности линий полосы $2\nu_2$ соответствуют только сериям $K_a = 0 - 2$ и $K_a = 5 \leftarrow 6$. Эти серии были обработаны с нулевым колебательным моментом перехода в работе [55].

Таблица 4.3 – Параметры функции дипольного момента NO_2

Параметр	Значение $\times 10^2$, Дебай			
	Другие работы	Данная работа		
		I	II	III
${}^x\mu_1$	$-0,940 \pm 0,014$ [279]	-0,9525	-0,9408	-1,6280
${}^x\mu_2$	$-6,04 \pm 0,37$ [277]	-6,0415	-6,0415	-6,0644
${}^z\mu_3$	$-41,82 \pm 0,85$ [278]	41,8055	-41,8183	-41,7544
${}^x\mu_{11}$	-	-	-	-
${}^x\mu_{12}$	-	0,8732	0,8739	0,9126
${}^x\mu_{22}$	-	-	-	1,4650
${}^z\mu_{13}$	-	18,6463	1,2266	1,2111
${}^z\mu_{23}$	-	0,7790	0,5085	0,4639
${}^x\mu_{33}$	-	0,0426	0,0440	0,0431

Набор II был определён с использованием ранних колебательных моментов переходов полос ν_1 и ν_3 (работы [279] и [278] в таблице 4.3). Знаки колебательного момента ${}^z\tilde{\mu}^{0,3}$ различны в самой последней [55] и в предыдущей экспериментальных работах [278]. Наиболее вероятная причина изменения знака связана с резонансными взаимодействиями, потому что результаты предыдущей работы получены без учёта кориолисовых резонансов, связывающих колебательное состояние (001) с состояниями (020) и (100). Параметры первого порядка функции дипольного момента (${}^x\mu_1$, ${}^x\mu_2$ и ${}^z\mu_3$) связаны напрямую с соответствующим колебательным моментом:

$${}^\alpha\tilde{\mu}^{0\nu'} = {}^\alpha\mu_{\nu'} / \sqrt{2}, \quad (4.15)$$

поэтому параметр функции дипольного момента ${}^z\mu_3$ имеет различные знаки в наборах I и II. Колебательные моменты переходов полосы ν_1 согласуются хорошо в самой последней и в предыдущей экспериментальных работах, как и параметр ${}^x\mu_1$ функции дипольного момента в наборах I и II. Однако наборы I и II отличаются по значению параметра ${}^z\mu_{13}$. По нашему

мнению, величина из набора I выглядит более реалистичной, так как интегральная интенсивность полосы $\nu_1+\nu_3$ вторая по величине после сильной полосы ν_3 (таблица 4.2). Для более точного вывода в отношении значения параметра ${}^z\mu_{13}$ необходимы экспериментальные данные по интенсивностям линий «горячей» полосы $\nu_3-\nu_1$.

Набор III определен с использованием колебательных моментов переходов, рассчитанных ими из интегральных интенсивностей. Таким образом, набор III соответствует нулевому приближению. Сравнивая данные набора III с наборами I и II, можно сделать заключение об эффектах возмущений в дипольном моменте. Абсолютные значения параметров первого порядка ${}^x\mu_2$ и ${}^z\mu_3$, как и второго – ${}^x\mu_{12}$ и ${}^x\mu_{33}$ согласуются хорошо во всех наборах. Параметр ${}^x\mu_1$ из набора III примерно в два раза больше в сравнении с данными наборов I и II. Это различие вызвано сильными эффектами центробежного искажения в полосе ν_1 и кориолисовыми резонансами между колебательными состояниями (100) и (001). Различия в параметре ${}^z\mu_{23}$ также вызваны резонансами: интенсивности линий полосы $\nu_2+\nu_3$ обрабатывались в самой последней работе [286] с учётом кориолисовых резонансов между колебательными состояниями (011) и (030).

4.2 Применение «локального» метода эффективных операторов для вычисления высокотемпературных параметров спектральных линий NO_2 в интервале $0 - 3700 \text{ см}^{-1}$

Параметры спектральных линий NO_2 , представленные в последних версиях баз данных HITRAN2012 и GEISA2009, основаны на результатах измерений спектров NO_2 при комнатной температуре. При этом в этих базах отсутствуют данные по центрам и интенсивностям линий многих «холодных» полос, уже исследованных в литературе (например, полосы $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$ второй триады NO_2). По этой причине актуальным является формирование нового списка параметров спектральных линий NO_2 , который наиболее полно отражает современные экспериментальные результаты по спектрам высокого разрешения данной молекулы и содержит интенсивности линий «горячих» полос. Данные по спектрам поглощения NO_2 используются как для контролирования концентрации токсичных газов в тропосфере промышленных городов, так и для изучения озонового слоя Земли. Высокотемпературные спектры NO_2 необходимы при определении концентраций выхлопных газов самолетных двигателей дистанционными методами, например [14, 20, 26].

В настоящей работе рассматриваются уровни энергий двадцати одного колебательного состояния NO_2 (Таблица 4.4). В качестве источников параметров эффективного спин-вращательного гамильтониана используются результаты недавних экспериментальных работ,

где применялся метод полной диагонализации, учитывающий колебательно-вращательные и спин-вращательные резонансы (выражения (4.5 – 4.8)). Сравнение центров линий данной работы со значениями из базы данных HITRAN2012 представлено в таблице 4.5 для валидации рассчитанных уровней энергий.

Таблица 4.4 – Источники (И) параметров эффективного спин-вращательного гамильтониана NO₂, применяемые в данной работе

$\nu_1\nu_2\nu_3$	J^{\max}	K_a^{\max}	И	Диапазон (см ⁻¹)*	$\nu_1\nu_2\nu_3$	J^{\max}	K_a^{\max}	И	Диапазон (см ⁻¹)*
000	54	14	[283]	8–200	040	60	5	[288]	3000–3400
010	53	11	[281]	570–960	021	60	6		
100	56	15		1200–1850	002	60	8		
020	62	6	[284]		210	**	**	[296]	2500–3800
001	81	15		130	**	**			
110	61	10	[287]	1900–2300	111	55	12		
030	**	**	[286]	2270–2400	220	**	**	[293]	4130–4200 4690–4780
011	63	9			201	55	11		
200	57	10	[274]	2520–2795	022	**	**		
120	**	**	[289]	2630–3510	003	57	10		
101	55	10							
Примечания									
*Границы спектрального диапазона соответствуют экспериментальным условиям источника.									
**Экспериментальные данные отсутствуют. Набор параметров получен экстраполяцией констант других состояний (смотреть детали в источнике).									

Центры линий данной работы имеют хорошее согласие со значениями из базы данных HITRAN2012: средние отклонения соответствуют порядкам 10^{-2} см⁻¹ и 10^{-3} см⁻¹. Однако, предсказанные центры линий со значениями K_a , превышающими экспериментальные (таблица 4.4), не согласуются с данными HITRAN2012. Причины этих расхождений, на наш взгляд, заключаются в следующем. Во-первых, параметр $R_k = 0,12835 \cdot 10^{-10}$ см⁻¹ эффективного вращательного гамильтониана для колебательного состояния (010) из работы [281] имеет сомнительное значение. В самом деле, согласно данным [283] параметры P_k и Q_k основного колебательного состояния равны $0,8670 \cdot 10^{-10}$ см⁻¹ и $0,8439 \cdot 10^{-14}$ см⁻¹ соответственно. Так как параметр Q_k соответствует оператору двенадцатого порядка, то параметр четырнадцатого порядка – R_k должен быть меньше, чем порядок 10^{-10} см⁻¹. Вторая причина связана с данными из HITRAN2012. Уровни энергий колебательного состояния (020) не совпадают в полосах $2\nu_2$ и

$2\nu_2-\nu_2$. Например, энергия уровня, имеющего квантовую идентификацию $N = 14$, $K_a = 10$, $K_c = 4$ и $J - N = -1/2$ равна $2390,8041 \text{ см}^{-1}$ и $2384,5673 \text{ см}^{-1}$ в полосах $2\nu_2$ и $2\nu_2-\nu_2$ соответственно. Согласно нашим расчётам, центры линий полосы $2\nu_2$ из HITRAN2012 описываются параметрами из работы [55], в то время как центры линий полосы $2\nu_2-\nu_2$ соответствуют параметрам самой последней экспериментальной работы [284]. Наши рассуждения подтверждаются номерами источников в HITRAN2012.

Таблица 4.5 – Сравнение центров линий данной работы с HITRAN2012

Полоса	Колебательный переход	$ v_{\text{HITRAN}} - v_{\text{Данная работа}} , \text{ см}^{-1}$	
		Максимум	Средняя величина**
Вращательная*	(000) – (000)	0,0638	0,0031
Вращательная в (010)*	(010) – (010)	0,2526	0,0190
ν_2^*	(010) – (000)	0,3286	0,0236
$2\nu_2-\nu_2$	(020) – (010)	0,2575	0,0181
ν_1	(100) – (000)	0,0471	0,0031
$2\nu_2$	(020) – (000)	0,0578	0,0034
ν_3	(001) – (000)	0,0482	0,0020
$\nu_2+\nu_3-\nu_2$	(011) – (010)	0,2965	0,0277
$\nu_1+\nu_3$	(101) – (000)	0,0728	0,0086
$\nu_1+2\nu_2$	(120) – (000)	0,0193	0,0044
$\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$	(111) – (010)	0,0666	0,0065

Примечания
* Центры линий данной полосы представлены со сверхструктурой в HITRAN2012. Для проведения сравнения использовались дублетные центры линий, которые были пересчитаны нами из сверхструктурных.
** $\sum^N |v_{\text{HITRAN}} - v_{\text{Данная работа}}| / N$.

Для расчёта интенсивностей линий в единицах $\text{см}^{-1}/(\text{молекула}\cdot\text{см}^{-2})$ применялось выражение (1.8), в котором вырождение вследствие ядерного спина нижнего уровня (g_L) равно трём в случае NO_2 . Полная статистическая сумма ($Q_{vr}(T)$) полагалась равной 13577 и 162876 при температурах $T = 296 \text{ К}$ и $T = 1000 \text{ К}$ соответственно [221]. Квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента рассчитывался посредством выражения (4.11). Коэффициенты разложения оператора момента перехода «холодных» полос брались из

опубликованных экспериментальных работ (таблица 4.6). Для расчёта интенсивностей линий «горячих» полос с $\Sigma \Delta \nu \leq 2$ применялся набор I параметров функции дипольного момента (таблица 4.3).

Таблица 4.6 – Источники параметров оператора момента перехода «холодных» полос NO₂, применяемые в данной работе

Тип колебательного перехода	Источник
$\Delta \nu_1 = 0; \Delta \nu_2 = 1; \Delta \nu_3 = 0;$	[277]
$\Delta \nu_1 = 1; \Delta \nu_2 = 0; \Delta \nu_3 = 0;$	[55]
$\Delta \nu_1 = 0; \Delta \nu_2 = 2; \Delta \nu_3 = 0;$	[55]
$\Delta \nu_1 = 0; \Delta \nu_2 = 0; \Delta \nu_3 = 1;$	[55]
$\Delta \nu_1 = 1; \Delta \nu_2 = 1; \Delta \nu_3 = 0;$	[287]
$\Delta \nu_1 = 0; \Delta \nu_2 = 1; \Delta \nu_3 = 1;$	[286]
$\Delta \nu_1 = 1; \Delta \nu_2 = 0; \Delta \nu_3 = 1;$	[289]
$\Delta \nu_1 = 0; \Delta \nu_2 = 0; \Delta \nu_3 = 2;$	[288]
$\Delta \nu_1 = 0; \Delta \nu_2 = 2; \Delta \nu_3 = 1;$	[288]

Таблица 4.7 – Сравнение интенсивностей линий данной работы с HITRAN2012

Полоса	Колебательный переход	И*	$\left S_{\text{HITRAN}} - S_{\text{Данная работа}} \right / S_{\text{HITRAN}} \cdot 100\%$	
			Максимум	Средняя величина***
$2\nu_2 - \nu_2$	(020) – (010)	[277]	21,29	0,71
ν_1	(100) – (000)	[55]	38,93	7,78
$2\nu_2$	(020) – (000)	[55]	26,15	2,44
ν_3	(001) – (000)	[55]	20,99	3,63
$\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$	(011) – (010)	[55]	12,26	1,59
$\nu_1 + \nu_3$	(101) – (000)	[289]	28,66	4,27
$\nu_1 + 2\nu_2$	(120) – (000)	**	19,02	3,01
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$	(111) – (010)	[289]	18,42	4,23

Примечания

*Ссылка на работу, применяемую в качестве источника (И) параметров оператора момента перехода.

**Интенсивности линий появляются вследствие резонансных взаимодействий между (120) и (101);

$$*** \sum \left[\left| S_{\text{HITRAN}} - S_{\text{Данная работа}} \right| / S_{\text{HITRAN}} \right] / N \cdot 100\% .$$

В базе данных HITRAN2012 центры и интенсивности линий NO₂ представлены только для одиннадцати полос (таблица 4.5). Сравнение интенсивностей линий данной работы для резонансных полос из HITRAN2012 демонстрируется в таблице 4.7. Средние значения относительных отклонений между интенсивностями линий данной работы и HITRAN2012 не превышают 8 %. Максимальные относительные отклонения соответствуют слабым интенсивностям линий, так как эти линии имеют низкую экспериментальную точность и результаты их расчётов сильно зависят от схемы параметризации матричного элемента эффективного дипольного момента.

Для создания списка высокотемпературных параметров спектральных линий NO₂ проведены расчёты центров и интенсивностей линий для переходов между колебательными состояниями из таблицы 4.4, для которых $\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_3 \leq 2$ и включая три сильно резонирующих полосы: $\nu_1 + 2\nu_2$, $4\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$. Дополнительно посчитаны центры и интенсивности линий полос $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ с использованием экспериментальных данных PNNL (смотреть детали в следующем разделе). Полное количество полос сто четыре. Отсечка на величину интенсивностей линий полагалась равной 10^{-30} см⁻¹/(молекула·см⁻²) при температуре 1000 К. Список линий NO₂ данной работы покрывает спектральный диапазон от чисто вращательных переходов до 3700 см⁻¹ и может быть скачен со специально разработанной для этого веб-страницы: <http://dept5.rff.tsu.ru/slpdb/slpdb.html>.

Следующее выражение использовалось для расчёта коэффициентов уширения линий воздухом (см⁻¹·атм⁻¹):

$$\gamma_{air}^0(N") = 0,0841 - 0,753 \cdot 10^{-3} \cdot N" + 0,59 \cdot 10^{-6} \cdot N"{}^2. \quad (4.16)$$

Выражение (4.16) получено в работе [290] на основе спектральных линий NO₂, измеренных в районе 3,4 мкм (полоса $\nu_1 + \nu_3$) при $T = 296$ К. Ещё одно эмпирическое выражение для γ_{air}^0 , представленное в работе [295], включает дополнительно зависимость по проекции K_a и является более точным. Однако это выражение имеет низкую экстраполяционную способность в сравнении с выражением (4.16) и не может быть использовано для расчёта коэффициентов уширения «горячих» линий.

Для перевода γ_{air}^0 от комнатной до высоких температур применялось выражение (3.21), в котором квантовая зависимость для температурных коэффициентов (n) была взята из работы [295]:

$$n = 0,751 - 0,0013 \cdot m. \quad (4.17)$$

В выражении (4.17) m соответствует N'' в случае P и Q ветвей, и N' в случае R ветви.

Для расчёта коэффициентов самоуширения спектральных линий NO_2 применялось следующее выражение ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$):

$$\gamma_{\text{NO}_2}^0 = 0,1031 - 0,294 \cdot 10^{-3} \cdot N'' - 0,77 \cdot 10^{-6} \cdot N''^2, \quad (4.18)$$

полученное в данной работе в результате обработки экспериментальных данных из работы [290].

Интегральные интенсивности полос (т.е. сумма интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы), рассчитанные в данной работе, имеют хорошее согласие с данными HITRAN2012 при $T = 296$ К (таблица 4.8). Необходимо отметить, что существует различное поведение интегральных интенсивностей фундаментальных полос при высоких температурах (рисунок 4.2). Известно, что интегральные интенсивности полос, образованных переходами из основного колебательного состояния (000), уменьшаются с увеличением температуры в то время как интегральные интенсивности «горячих» полос начинают расти. Однако интегральные интенсивности фундаментальных полос с сильными резонансными взаимодействиями и центробежными эффектами (например, полосы ν_1 и $2\nu_2$ NO_2) растут при высоких температурах. В этом случае интенсивности «горячих» линий высоковозбуждённых переходов «холодных» полос имеют значения сопоставимые с интенсивностями линий, регистрируемых при комнатной температуре. Из рисунка 4.2 видно, что нулевое приближение – «жесткий» волчок (выражение (3.16)) не может быть использовано для оценки интегральных интенсивностей полос ν_1 и $2\nu_2$ NO_2 при высоких температурах. В тоже время интегральные интенсивности полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ описываются хорошо (относительное отклонение не превышает 8 %) выражением (3.16) при высоких температурах.

Таблица 4.8 – Интегральные интенсивности полос NO₂, рассматриваемых в данной работе

Полоса	Колесательный переход	Присутствие в HIT-RAN2012	N ^{макс} , K _a ^{макс} , Количество линий		ΣS при T = 296 K, см ⁻¹ /(молекула см ²)		ΣS при T = 1000 K, см ⁻¹ /(молекула см ²)	
			HITRAN2012	Данная работа	HITRAN2012	Данная работа	HITRAN2012	Данная работа
Вращательная	(000)-(000)	Да*	65, 15; 22056	90, 20; 27789	3,329·10 ⁻¹⁹	3,327·10 ⁻¹⁹	1,088·10 ⁻¹⁹	1,598·10 ⁻¹⁹
Вращательная в (010)	(010)-(010)	Да*	59, 12; 10168	90, 20; 27433	8,741·10 ⁻²¹	8,871·10 ⁻²¹	3,068·10 ⁻²⁰	5,594·10 ⁻²⁰
Вращательные в девятнадцати состояниях из таблицы	(100)-(100) (020)-(020) ...	Нет	-	#, #; 355887	-	9,402·10 ⁻²²	-	8,763·10 ⁻²⁰
v ₂	(010)-(000)	Да*	65, 13; 31104	90, 20; 50518	5,421·10 ⁻¹⁹	5,435·10 ⁻¹⁹	1,610·10 ⁻¹⁹	1,962·10 ⁻¹⁹
2v ₂ -v ₂	(020)-(010)	Да	61, 10; 4388	85, 15; 36186	2,735·10 ⁻²⁰	2,781·10 ⁻²⁰	8,565·10 ⁻²⁰	1,259·10 ⁻¹⁹
Десять «горячих» полос с Δv ₂ =1	(011)-(001) (021)-(011) ...	Нет	-	#, #; 313311	-	2,254·10 ⁻²¹	-	1,851·10 ⁻¹⁹
v ₁	(100)-(000)	Да	79, 18; 8474	90, 20; 61481	7,034·10 ⁻²⁰	7,026·10 ⁻²⁰	2,239·10 ⁻¹⁹	2,876·10 ⁻¹⁹
Девять «горячих» полос с Δv ₁ =1	(101)-(001) (110)-(010) ...	Нет	-	#, #; 305076	-	9,986·10 ⁻²²	-	5,354·10 ⁻²⁰
2v ₂	(020)-(000)	Да	83, 14; 4759	85, 15; 34905	6,509·10 ⁻²⁰	6,545·10 ⁻²⁰	1,862·10 ⁻¹⁹	1,902·10 ⁻¹⁹
Семь «горячих» полос с Δv ₂ =2	(022)-(002) (030)-(010) ...	Нет	-	#, #; 193127	-	5,481·10 ⁻²¹	-	6,345·10 ⁻²⁰
v ₃	(001)-(000)	Да	90, 18; 10836	90, 20; 59553	5,688·10 ⁻¹⁷	5,697·10 ⁻¹⁷	2,553·10 ⁻¹⁷	2,590·10 ⁻¹⁷
v ₂ +v ₃ -v ₂	(011)-(010)	Да	65, 12; 3220	85, 15; 36845	1,450·10 ⁻¹⁸	1,452·10 ⁻¹⁸	7,078·10 ⁻¹⁸	8,560·10 ⁻¹⁸
Семь «горячих» полос с Δv ₃ =1	(002)-(001) (003)-(002) ...	Нет	-	#, #; 211956	-	1,737·10 ⁻¹⁹	-	1,427·10 ⁻¹⁷
v ₁ +v ₂	(110)-(000)	Нет	-	85, 15; 23310	-	1,588·10 ⁻²⁰	-	9,171·10 ⁻²¹

Продолжение таблицы 4.8

Полоса	Колебательный переход	Присутствие в ИТ-РАСПОЛ	N ^{макс} , K _a ^{макс} , Количество линий		ΣS при T = 296 К, см ⁻¹ /(молекула см ⁻²)		ΣS при T = 1000 К, см ⁻¹ /(молекула см ⁻²)	
			ИТ-РАСПОЛ	Данная работа	ИТ-РАСПОЛ	Данная работа	ИТ-РАСПОЛ	Данная работа
Пятнадцать «горячих» полос с Δv ₁ =1 & Δv ₂ =±1	(111)-(001) (100)-(010) ...	Нет	-	#, #; 407577	-	1,124·10 ⁻²¹	-	1,823·10 ⁻²⁰
v ₂ +v ₃	(011)-(000)	Нет	-	85, 15; 21788	-	8,690·10 ⁻²¹	-	3,388·10 ⁻²¹
Десять «горячих» полос с Δv ₂ =±1 & Δv ₃ =1	(001)-(010) (021)-(010) ...	Нет	-	#, #; 248299	-	6,212·10 ⁻²²	-	6,580·10 ⁻²¹
v ₁ +v ₃	(101)-(000)	Да	70, 13; 6708	80, 15; 37166	2,874·10 ⁻¹⁸	2,900·10 ⁻¹⁸	1,324·10 ⁻¹⁸	1,422·10 ⁻¹⁸
v ₁ +v ₂ +v ₃ -v ₂	(111)-(010)	Да	53, 11; 1620	90, 20; 50463	6,859·10 ⁻²⁰	7,358·10 ⁻²⁰	2,595·10 ⁻¹⁹	4,755·10 ⁻¹⁹
Семь «горячих» полос с Δv ₁ =1 & Δv ₃ =1	(002)-(101) (201)-(101) ...	Нет	-	#, #; 196077	-	1,009·10 ⁻²⁰	-	4,593·10 ⁻¹⁹
v ₁ +2v ₂	(120)-(000)	Да	70, 7; 890	80, 15; 20825	9,617·10 ⁻²²	1,024·10 ⁻²¹	3,347·10 ⁻²¹	4,965·10 ⁻²¹
4v ₂	(040)-(000)	Нет	-	80, 15; 12402	-	2,673·10 ⁻²²	-	8,732·10 ⁻²³
2v ₂ +v ₃	(021)-(000)	Нет	-	80, 15; 19584	-	6,525·10 ⁻²¹	-	3,282·10 ⁻²¹
2v ₃	(002)-(000)	Нет	-	80, 15; 29224	-	3,864·10 ⁻²¹	-	4,116·10 ⁻²¹
Две «горячие» полосы с Δv ₃ =2	(022)-(020) (003)-(001) ...	Нет	-	#, #; 54971	-	9,438·10 ⁻²⁴	-	2,094·10 ⁻²¹
2v ₁	(200)-(000)	Нет	-	80, 15; 30037	-	7,095·10 ⁻²¹	-	3,454·10 ⁻²¹
v ₁ +v ₂ +v ₃	(111)-(000)	Нет	-	90, 20; 28267	-	1,099·10 ⁻²⁰	-	5,529·10 ⁻²¹

*Полоса представлена со сверхтонкой структурой.

#Значения N^{макс} и K_a^{макс} определяются минимальными величинами максимальных квантовых чисел верхнего и нижнего колебательных состояний.

ΣS - сумма интенсивностей линий полосы (полос).

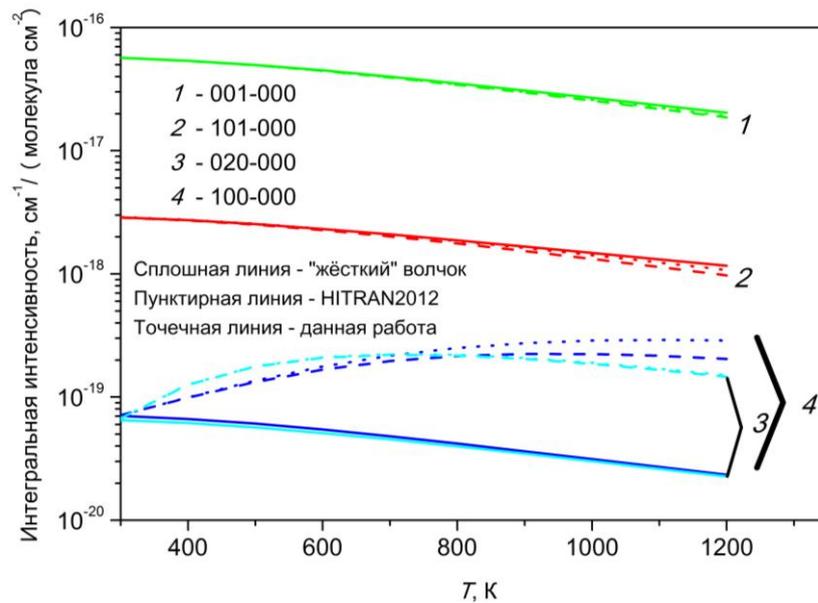


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость интегральных интенсивностей некоторых полос NO_2

4.3 Сравнение показателей поглощения NO_2 , полученных на основе «локального» и «глобального» списков высокотемпературных параметров спектральных линий, с экспериментальными данными

В данном разделе проводится верификация результатов расчёта параметров спектральных линий NO_2 . С этой целью теоретические показатели поглощения NO_2 , полученные методом полинейного (line-by-line) счёта, сравниваются с экспериментальными данными PNNL. Экспериментальные данные PNNL подходят для валидации показателя поглощения NO_2 в инфракрасном диапазоне (от 600 см^{-1} до 6500 см^{-1}) при комнатной температуре ($T = 298 \text{ К}$). Данные PNNL получены для спектрального разрешения $0,1 \text{ см}^{-1}$ и поэтому могут использоваться как в лабораторных исследованиях, так и при дистанционном зондировании. Измерение показателя поглощения NO_2 при высоких температурах проведено только в видимом диапазоне спектра, например [294], что выходит за рамки настоящей работы.

Для моделирования показателей поглощения NO_2 используются параметры спектральных линий как, полученные в настоящей работе (см. предыдущий раздел), так и содержащиеся в базе данных HITRAN2012. Помимо этого, применяются результаты недавних «глобальных» расчётов центров и интенсивностей линий NO_2 (работы [53] и [54]) на основе метода эффективных операторов. Согласно работе [53], глобальный набор параметров (сто девяносто пять) был определён из обработки экспериментальных спектров поглощения NO_2 , опубликованных ранее. Для расчёта интенсивностей линий NO_2 авторами работы [54]

применялись факторы типа Германа-Уоллиса. Факторы такого типа обычно используются для расчёта интенсивностей линий молекул типа симметричного волчка. Преимущество глобального набора параметров заключается в возможности предсказательных расчётов центров и интенсивностей линий колебательных состояний молекулы, которые ещё не измерялись. В итоге авторами работ [53] и [54], создан «глобальный» список линий NO_2 , который можно скачать со следующей веб-страницы: <ftp://ftp.iao.ru/pub/NDDDB/>.

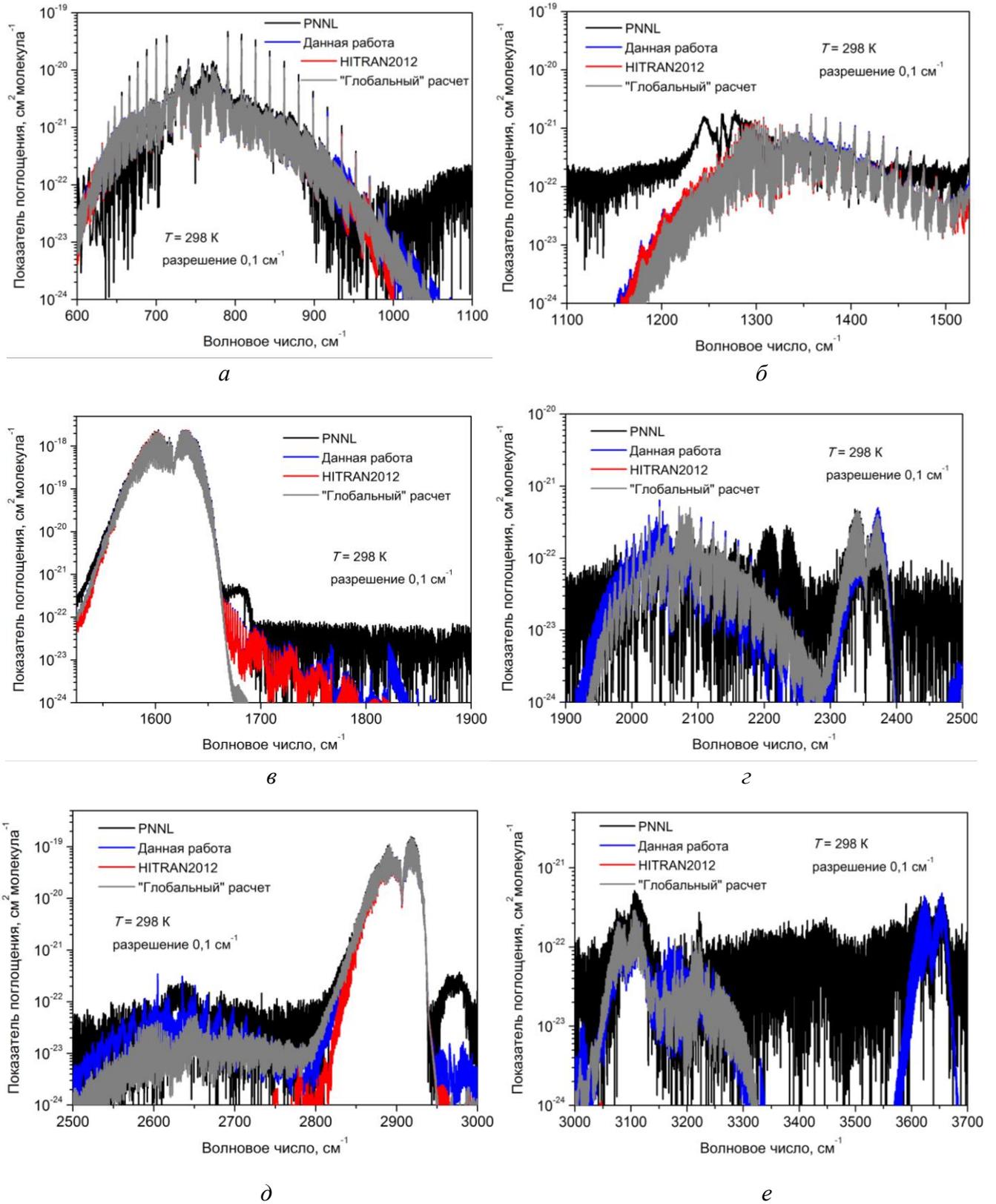
Сравнение показателей поглощения NO_2 , смоделированных на основе базы данных HITRAN2012 с данными PNNL в диапазоне $600 - 2000 \text{ см}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$, проводилось недавно авторами работы [297]. Результаты работы [297] указывают на существование неописанных пиков поглощения, в частности, в диапазоне полос ν_1 и $2\nu_2$. В этой ситуации необходимо провести валидацию показателей поглощения, рассчитанных на основе «глобального» списка линий NO_2 . С другой стороны, необходимо установить преимущества использования «глобального» списка линий NO_2 для моделирования его показателя поглощения, так как для обработки спектров поглощения данной молекулы в литературе применяется «локальный» набор параметров. В этом случае параметры эффективного вращательного гамильтониана определяются «локально» для изолированных колебательных состояний или для группы резонирующих колебательных состояний.

Согласно методу полинейного счёта селективный показатель поглощения ($k(\nu, T, p)$, $\text{см}^{-1} \text{атм}^{-1}$) для одного газа описывается посредством следующего выражения:

$$k(\nu, T, p) = \int_{\nu-r/2}^{\nu+r/2} S(x, T, p) f(\nu, x, T, p) A(\nu, x) dx, \quad (4.19)$$

в котором $S(x, T, p)$ и $f(\nu, x, T, p)$ – спектральная интенсивность линии ($\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$) и безразмерный нормализованный спектральный контур линии соответственно, T – температура газа (К), p – полное давление (атм), r – спектральное разрешение (см^{-1}), $A(\nu, x)$ – аппаратная функция приёмника.

Расчёты проведены с применением лоренцевской формы контура спектральной линии и прямоугольной аппаратной функции. Так как «глобальный» список линий не содержит коэффициенты уширения воздухом и температурные коэффициенты, то для расчёта этих коэффициентов использовались выражения (4.17) и (4.18). Результаты моделирования в сравнении с данными PNNL в диапазоне $600 - 3700 \text{ см}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$ представлены на рисунке 4.3.



а – полоса ν_2 ; *б* – полосы ν_1 и $2\nu_2$; *в* – полоса ν_3 ; *г* – полосы $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$;

д – полосы $2\nu_1$; $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_1+2\nu_2$; *е* – полосы $2\nu_3$, $4\nu_2$, $2\nu_2+\nu_3$ и $\nu_1+\nu_2+\nu_3$

Рисунок 4.3 – Сравнение рассчитанных показателей поглощения NO₂ с измеренными данными PNNL

В диапазоне полосы ν_2 (рисунок 4.3а) наблюдается хорошее согласие между теоретическими и измеренными показателями. В следующем диапазоне – 1200 – 1500 см^{-1} (рисунок 4.3б) расположены спектральные линии полос первой триады (ν_1 и $2\nu_2$). В этом диапазоне наблюдается расхождение между экспериментальной и теоретическими кривыми в районе 1260 см^{-1} , в которой виден дополнительный пик на измеренной кривой. Данный пик не может рассматриваться как пик «горячей» полосы, так как величина поглощения при $T = 298$ К сопоставима с величиной поглощения «холодных» полос. По нашему мнению, причина пика в районе 1260 см^{-1} связана с поглощением сильной полосы ν_{11} N_2O_4 , центр которой равен 1261,078 см^{-1} [291]. Известно, что молекула NO_2 является нестабильной и легко образует димер N_2O_4 посредством реакции: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. При этом константа равновесия точно не определена для этой реакции, в частности, при комнатной температуре [292].

В центре сильной полосы ν_3 (рисунок 4.3в) теоретический показатель поглощения имеет хорошее согласие с измеренной кривой. В тоже время на измеренной кривой имеется выступ в правом крыле полосы ν_3 , который не заполняется теоретическим поглощением. Неописанное поглощение также наблюдается рядом с полосой $\nu_1 + \nu_3$ (рисунок 4.3д), являющейся второй по величине интегральной интенсивности. На наш взгляд, неописанный пик в районе 2970 см^{-1} также связан с поглощением N_2O_4 . Согласно работе [291], молекула N_2O_4 имеет полосу поглощения $\nu_5 + \nu_{11}$ с центром 2973 см^{-1} .

В диапазоне полос второй триады (рисунок 4.3е) ситуация схожа со случаем первой триады. Между полосами $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ имеется сопоставимый неописанный пик поглощения. Однако в данном случае, наблюдаемый на измеренной кривой пик, наиболее вероятно соответствует полосе $3\nu_2$ NO_2 . Полоса $3\nu_2$ имеет центр равный 2246,67 см^{-1} и на настоящий момент нет экспериментальных исследований интенсивностей линий данной полосы. В работе [286] спектр NO_2 исследовался в диапазоне 2270 – 2400 см^{-1} , поэтому спектральный район от 2150 см^{-1} до 2250 см^{-1} не рассматривался. Центры и интенсивности линий полосы $3\nu_2$ не исследовались и в самой последней работе [287], где спектр поглощения NO_2 измерялся в интервале от 1900 см^{-1} до 2300 см^{-1} . «Глобальный» список линий также не позволяет описывать имеющиеся расхождения между теоретическим и экспериментальным показателями поглощения в этом районе.

В спектральном интервале 2500 – 2750 см^{-1} виден слабый пик поглощения на измеренной кривой. Центр данного пика соответствует полосе $2\nu_1$, интенсивности линий которой до сих пор не исследованы экспериментально. Параметры спектральных линий полосы $2\nu_1$ рассчитаны нами в приближении «жесткого» волчка с применением экспериментальных данных PNNL для оценки интегральной интенсивности этой полосы. Если принять спектральный интервал от 2525 см^{-1} до 2750 см^{-1} за район данной полосы, то интегральная

интенсивность полосы $2\nu_1$ равна: $S_{2\nu_1}^{PNNL} = 0,705 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-1}/(\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

Колебательный момент перехода для данной полосы в соответствии с выражением (4.13) равен $0,2578 \cdot 10^{-2}$ Дебая. Интегральная интенсивность из «глобального» списка линий меньше, чем в данной работе ($0,300 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-1}/(\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$). По этой причине кривая поглощения, полученная на основе «глобального» списка линий, проходит ниже экспериментальной кривой. Однако, ни список линий данной работы, ни «глобальный» список линий не имеют хорошего согласия с данными PNNL в этом районе (рисунок 4.4а). По нашему мнению, это обусловлено существованием сильных резонансных взаимодействий между колебательным состоянием (200) и остальными колебательными состояниями первой гексады NO_2 : (002), (040), (101), (120) и (021). Существующий набор параметров эффективного вращательного гамильтониана колебательного состояния (200) определён в работе [274] без учёта резонансных взаимодействий. Наличие поглощения N_2O_4 на измеренных данных PNNL также необходимо учитывать в районе полосы $2\nu_1$. Согласно работе [291], в спектральном интервале от 2525 см^{-1} до 2750 см^{-1} молекула N_2O_4 имеет центры поглощения двух полос ($\nu_9+2\nu_7$ и $\nu_1+\nu_{11}$).

На рисунке 4.3е наблюдается пики поглощения полос $2\nu_3$, $4\nu_2$ и $2\nu_2+\nu_3$. Первый пик поглощения в районе 3100 см^{-1} по большей части соответствует полосе $2\nu_2+\nu_3$. Полоса $2\nu_3$ даёт основной вклад в близлежащий пик поглощения в районе 3200 см^{-1} . Интенсивности линий слабой полосы $4\nu_2$ появляются вследствие резонансов типа Кориолиса между колебательными состояниями (040) и (021). По этой причине интегральная интенсивность полосы $4\nu_2$ имеет наименьшее значение в сравнении с двумя другими полосами (таблица 4.8).

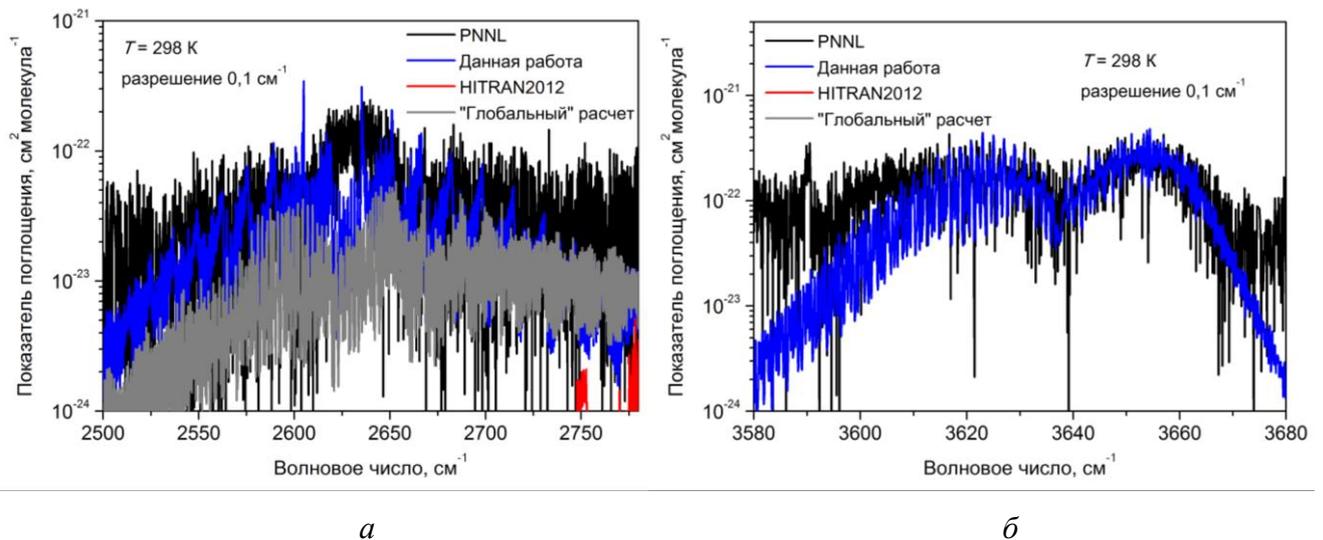


Рисунок 4.4 – Детальные графики для теоретических показателей поглощения NO_2 в сравнении с измеренными данными PNNL в полосах $2\nu_1$ (а) и $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ (б)

Дополнительный пик поглощения, наблюдаемый на рисунке 4.3e в районе 3650 см^{-1} , соответствует полосе $\nu_1+\nu_2+\nu_3$, интенсивности линий которой ещё не исследованы. В данной работе определена интегральная интенсивность полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ на основе данных PNNL в интервале $3595 - 3680\text{ см}^{-1}$. Рассматриваемый интервал соответствует границам полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$, определённым из Фурье-спектра в работе [296]. В итоге, интегральная интенсивность и колебательный момент перехода полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ равны $0,110 \cdot 10^{-19}\text{ см}^{-1}/(\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296\text{ К}$ и $0,2737 \cdot 10^{-2}$ Дебай соответственно. Полученная нами величина колебательного момента перехода использовалась для расчёта интенсивностей линий полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ с учётом кориолисовых резонансов в величине матричного элемента эффективного дипольного момента. Показатель поглощения NO_2 , смоделированный с использованием параметров спектральных линий полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$, демонстрирует хорошее согласие с данными PNNL (рисунок 4.4б).

4.4 Выводы

Основные выводы главы 4 состоят в следующем:

1. Различные знаки для колебательного момента перехода фундаментальной полосы $\nu_3\text{ NO}_2$, полученные в ранней и в последней экспериментальных работах, приводят к отличным значениям параметра второго порядка ${}^2\mu_{13}$ функции дипольного момента. Определение истинного набора параметров станет возможным при появлении экспериментальных данных по интенсивностям линий «горячей» полосы $\nu_3-\nu_1\text{ NO}_2$. Помимо этого, необходимо проверить корректность выбора знаков для колебательных моментов переходов полос $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$, так как они определены без учёта интенсивностей линий полосы $3\nu_2$. Для получения полного набора параметров функции дипольного момента NO_2 до второго порядка включительно требуются экспериментальные данные по колебательным моментам переходов полос $2\nu_1$ и $2\nu_2$.
2. Установлено различное поведение интегральных интенсивностей «холодных» полос в том числе фундаментальных (ν_2 , ν_1 и ν_3) NO_2 при температурах выше комнатной, рассчитанных в рамках метода эффективных операторов: значения интегральных интенсивностей полос $2\nu_2$ и $\nu_1\text{ NO}_2$ показывают рост при $T > 296\text{ К}$, что, в свою очередь, не происходит в случае других «холодных» полос $\text{NO}_2 - \nu_3$ и $\nu_1+\nu_3$. Причина роста обуславливается сильными резонансными взаимодействиями и центробежными эффектами в операторе эффективного дипольного момента полос $2\nu_2$ и ν_1 .
3. Высокотемпературный список параметров спектральных линий NO_2 , рассчитанный в данной работе, состоит из ста четырёх полос и включает интенсивности линий полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$, которые ещё не исследовались в литературе. Данный список линий подходит для

моделирования спектральных характеристик NO_2 в интервале от 0 до 3700 см^{-1} при $T \geq 296 \text{ К}$. Моделирование на основе «глобального» списка линий NO_2 не даёт преимуществ в описании экспериментальных данных PNNL в сравнении со списком линий данной работы при $T = 298 \text{ К}$.

4. Существующие расхождения между теоретическими и измеренным показателями поглощения NO_2 , обуславливаются как низкой экстраполяционной способностью метода эффективных операторов, так и наличием поглощения N_2O_4 на измеренной кривой NO_2 в данных PNNL.

В настоящей работе, посвящённой параметрам спектральных линий поглощения молекул типа асимметричного волчка (H_2O , H_2S , SO_2 и NO_2) в условиях высоких температур, рассмотрен ряд важных вопросов касающихся, с одной стороны, проблемы разработки новых физико-математических моделей для описания интенсивностей высоковозбуждённых колебательно-вращательных переходов данных молекул (глава 2). С другой стороны, уделено внимание формированию точных списков (баз данных) параметров спектральных линий H_2S , SO_2 и NO_2 , не представленных в международной высокотемпературной спектроскопической базе данных HITEMP2010 (главы 3 и 4).

Метод эффективных операторов наиболее часто используется в литературе при обработке экспериментальных спектров поглощения молекул типа асимметричного волчка по причине своей относительной простоты и высокой точности. Однако для асимметричных молекул вида H_2X сильные центробежные эффекты могут стать причиной уменьшения сходимости эффективного вращательного гамильтониана при $J, K_a > 10$, что ограничивает возможность экстраполяционных расчётов. Разрабатываемые в литературе специальные формы для эффективного вращательного гамильтониана, основанные на различных вариантах дробно-рациональных функций, позволяют описывать энергии высоковозбуждённых состояний, в то время как проблема вычисления интенсивностей линий, образованных переходами между такими состояниями, решается лишь отчасти: повышается точность собственных векторов. В свою очередь, точность расчёта интенсивности линии складывается как из точности собственных векторов, так и из корректности учёта центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента. В данной работе впервые рассмотрен вопрос создания дробно-рационального выражения для оператора эффективного дипольного момента, позволяющего описывать центробежные эффекты в интенсивностях линий высоковозбуждённых переходов молекул с малыми моментами инерции. Показано, что применение математической модели в виде Паде-аппроксимации для описания центробежных эффектов в интенсивностях спектральных линий полосы ν_2 H_2O позволяет уменьшить величину среднеквадратичного отклонения от экспериментальных данных примерно в два раза (2,82 % вместо 6,20 %) по сравнению с классическим выражением в виде ряда Тейлора, а также повышает точность экстраполяционных расчётов. Дополнительно рассмотрен вопрос вычисления интенсивностей линий, соответствующих переходам между высоковозбуждёнными состояниями, энергии которых близки к вырождению. Известно, что описание энергий таких состояний может осуществляться в рамках модели симметричного волчка. В настоящей работе

получено аппроксимационное выражение для расчёта минимальных значений проекции K_a для любого J в интервале от 5 до 20, при которых наблюдается переход асимметричной молекулы H_2O в предельный случай вытянутого симметричного волчка из анализа собственных векторов вращательных состояний (J, K_a, K_c) и (J, K_a, K_c-1) , а не уровней их энергий.

Расчёт центров и интенсивностей линий SO_2 , H_2S и NO_2 в данной работе проводился с учётом ангармонических и кориолисовых резонансных взаимодействий между энергиями колебательно-вращательных уровней и центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента. Матрица эффективного гамильтониана конструировалась отдельно для каждой группы резонирующих колебательных состояний («локальный» метод эффективных операторов). Для вычисления колебательных моментов «горячих» полос, определены оригинальные наборы параметров функции дипольного момента H_2S , SO_2 и NO_2 до второго порядка включительно (в случае молекулы SO_2 определён наиболее точный на настоящее время набор параметров, а в случае NO_2 – значения параметров второго порядка определены впервые). Получены аппроксимационные выражения для расчёта коэффициентов уширения спектральных линий данных молекул. В итоге сформированы списки высокотемпературных параметров спектральных линий (центр, интенсивность, энергия нижнего уровня, коэффициенты уширения, температурный коэффициент и идентификация линии) H_2S , SO_2 и NO_2 , не представленные в международной высокотемпературной базе данных HITEMP2010, но необходимые для корректного расчёта их спектральных характеристик при высоких температурах. Это требуется, например, при моделировании спектров поглощения выхлопных газов реактивных двигателей. Общее количество полос поглощения H_2S , SO_2 и NO_2 , параметры спектральных линий которых рассчитаны в данной работе, равно 1212, 169 и 104, что покрывает спектральный диапазон от области чисто вращательных переходов до 12000 см^{-1} , 4100 см^{-1} и 3700 см^{-1} соответственно. Разработанные алгоритмы расчёта зарегистрированы в государственном реестре программ для ЭВМ – свидетельства № 2013617114, № 2015617860 и № 2016618534 (приложение А), а сформированные высокотемпературные списки линий доступны для свободного скачивания со специально разработанной для этого веб-страницы: <http://dept5.rff.tsu.ru/slpdb/slpdb.html>.

В результате проведённой верификации как рассчитанных в настоящей работе параметров спектральных линий, так и представленных в известных международных спектроскопических базах данных посредством сравнения теоретических показателей поглощения с экспериментальными данными Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), сделаны выводы по современному состоянию проблемы создания высокотемпературных списков линий H_2S , SO_2 и NO_2 .

Параметры спектральных линий полосы ν_2 H_2S , представленные в базах данных HITRAN2012 и GEISA2009, описывают только часть экспериментальных данных в сравнении с результатом данной работы. В указанных базах отсутствуют спектральные линии как в крыльях полосы ν_2 с величинами интенсивностей не менее $10^{-5} \text{ см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ при комнатной температуре, так и в её центре. Показано также, что для более точного описания экспериментальных интенсивностей линий полосы ν_2 H_2S необходим учёт центробежных эффектов до второго порядка теории возмущений в разложении оператора момента перехода, так как при этом среднеквадратичное отклонение уменьшается примерно в полтора раза по сравнению с использованием трехпараметрической модели F -фактора (представленные в базе данных HITRAN2012 интенсивности линий полосы ν_2 H_2S рассчитаны по модели F -фактора с двумя параметрами). В полосах первой и второй триад установлены систематические сдвиги равные минус 140 см^{-1} в значениях центров линий некоторых переходов полос $2\nu_2$, ν_3 и $3\nu_2$ H_2S , содержащихся в базе данных HITRAN2012, что приводит к значительным отклонениям (на порядок и более) от экспериментального показателя поглощения. Значения интенсивностей линий полос первой и второй гексад H_2S из базы данных HITRAN2012 превышают результаты расчётов настоящей работы. По этой причине, показатель поглощения, полученный с использованием HITRAN2012, имеет завышенные значения по сравнению с экспериментальными данными и в некоторых случаях, например, в точках с центрами 5056 см^{-1} и 6351 см^{-1} относительные отклонения превышают 100 %.

В инфракрасной области спектра показатель поглощения SO_2 , вычисленный на основе списка линий данной работы, согласуется с экспериментальными значениями в пределах ошибки измерений. Кривая поглощения, соответствующая базе данных HITRAN2012, отсутствует в области полосы поглощения $2\nu_2$ (1035 см^{-1}), а также в полосах $\nu_1+\nu_2$ (1666 см^{-1}), $\nu_2+\nu_3$ (1875 см^{-1}), $2\nu_1$ (2296 см^{-1}) и $2\nu_1+\nu_3$ (3630 см^{-1}) в сравнении с результатами данной работы и Ames-296K (ab initio). В левых крыльях полос поглощения, связанных с возбуждением третьей моды $\text{SO}_2 - \nu_3$, $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_2+\nu_3$, теоретическое поглощение меньше экспериментального, что может обуславливаться дополнительным свойством этих полос. Помимо этого, наилучшее согласие между теоретическим и экспериментальным показателями поглощения в центре «холодной» полосы $\nu_2+\nu_3$ SO_2 наблюдается при учёте вклада интенсивностей линий «горячей» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$, интегральная интенсивность которой, согласно результатам расчётов настоящей работы, примерно в шесть раз меньше интегральной интенсивности основной полосы $\nu_2+\nu_3$ при $T = 296 \text{ К}$: $1,01\cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2}\cdot\text{молекула})$ и $6,09\cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2}\cdot\text{молекула})$ соответственно. В полосе ν_2 показатель поглощения SO_2 , полученный с использованием параметров спектральных линий из базы данных HITRAN2012, оказался больше экспериментальных значений в правом крыле и меньше в левом. Указанное расхождение, на

наш взгляд, обуславливается неправильным учётом центробежных эффектов в операторе момента перехода полосы ν_2 SO₂ в расчётах, представленных в базе данных HITRAN2012.

Моделирование показателя поглощения NO₂ на основе списка линий, полученного с применением «глобального» эффективного колебательно-вращательного гамильтониана, не даёт преимуществ в описании ранее не исследованных «холодных» полос, наблюдаемых на экспериментальных данных PNNL при $T = 298$ К в интервале от 0 до 3700 см⁻¹, в сравнении со списком линий данной работы, полученным в рамках «локального» метода эффективных операторов и включающего интенсивности линий полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, которые ещё не исследовались в литературе. Установлено, что существующие расхождения между теоретическими и измеренными показателями поглощения NO₂, обуславливаются как низкой экстраполяционной способностью метода эффективных операторов, так наличием поглощения N₂O₄ на измеренной кривой NO₂ в данных PNNL.

Из анализа высокотемпературных спектральных характеристик H₂S, SO₂ и NO₂, рассчитанных на основе списков линий данной работы, сделаны следующие выводы.

Интенсивности линий «холодных» полос H₂S дают вклад более 50 % в величину интегрального показателя поглощения при его моделировании методом полинейного счёта вплоть до температур $T = 1200$ К. Например, в диапазоне вращательных полос (0 – 700 см⁻¹) в спектре поглощения H₂S при комнатной температуре ($T = 300$ К) вклад интенсивностей вращательных линий полосы (000) – (000) в величину суммарного поглощения составляет до 99 %, а величина поглощения «горячими» полосами при $T = 1200$ К не превышает 30 %.

Напротив, интенсивности линий «горячих» полос SO₂ дают вклад более 50 % в величину интегрального показателя поглощения при его моделировании методом полинейного счёта при температурах $T \geq 900$ К. Например, величина интегральной интенсивности поглощения SO₂ в терагерцовом диапазоне (0 – 200 см⁻¹) возрастает не менее чем на 100 % при $T = 1200$ К, если дополнительно к переходам внутри основного колебательного состояния (000) учтены вклады интенсивностей вращательных линий первого возбуждённого колебательного состояния (010) и колебательных состояний первой ((020), (100) и (001)) и второй триад ((030), (110) и (011)).

В молекуле NO₂ сильные резонансные взаимодействия типа Кориолиса и центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента увеличивают интегральные интенсивности (т.е. сумму интенсивностей колебательно-вращательных линий) «холодных» полос, в том числе фундаментальных, при температурах выше комнатной. Например, интегральные интенсивности полос $2\nu_2$ и ν_1 NO₂ возрастают не менее чем в три раза при увеличении температуры от 296 К до 700 К и 900 К соответственно.

Определение параметров функции дипольного момента H₂S, SO₂ и NO₂ по нормальным координатам осуществлено до второго порядка включительно на основе как

экспериментальных колебательных моментов переходов, представленных в литературе, так и вычисленных в данной работе из значений интегральных интенсивностей. В результате анализа различных вариантов наборов полученных параметров сделаны следующие выводы.

В отношении молекулы H_2S установлено, что наиболее чувствительны к влиянию резонансной связи между колебательными состояниями оказались вторые производные по нормальным координатам q_1 и q_3 . Для набора III параметров, полученного с использованием колебательных моментов переходов, определённых из интегральных интенсивностей (приближение «жесткий» волчок), наибольшее различие с результатами расчётов параметров на основе экспериментальных колебательных моментов наблюдается в значениях первых производных по нормальным координатам q_1 , q_2 и q_3 . Последнее различие обуславливается сильными центробежными эффектами в интенсивностях линий полос поглощения ν_1 , ν_2 и ν_3 H_2S . Однако, необходимо отметить, что величина параметра ${}^2\mu_{13}$ из набора III приблизилась к результату, полученному с учётом вклада третьих производных.

В случае молекулы SO_2 при использовании варианта знаков (+), (-) и (-) для первых производных, определённого в последних экспериментальных работах из анализа теоретических значений параметров вращательных операторов в разложении эффективного дипольного момента, знак перед колебательным моментом комбинационной полосы $\nu_2+\nu_3$ следует взять отрицательным, чтобы интегральная интенсивность «горячей» полосы $\nu_3-\nu_2$ не противоречила экспериментальным значениям для показателя поглощения в области 844 см^{-1} . Выбор знака перед колебательным моментом полосы $\nu_1+\nu_2$ оказывается менее однозначным на основе экспериментального показателя поглощения, измеренного с разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре, так как интегральная интенсивность «горячей» полосы $\nu_1-\nu_2$ меняется незначительного в случаях положительного и отрицательного знаков ($1,968\cdot 10^{-21}\text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2}\cdot\text{молекула})$ и $1,008\cdot 10^{-21}\text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2}\cdot\text{молекула})$ соответственно) на фоне правого крыла сильной фундаментальной полосы ν_2 с центром 518 см^{-1} и величиной интегральной интенсивности $3,856\cdot 10^{-18}\text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2}\cdot\text{молекула})$ при $T = 296\text{ К}$.

Знак перед колебательным моментом перехода фундаментальной полосы ν_3 NO_2 отличается в ранней и в последней экспериментальных работах, что приводит к отличным значениям параметра второго порядка ${}^2\mu_{13}$ функции дипольного момента. Определение истинного набора параметров станет возможным при появлении экспериментальных данных по интенсивностям линий «горячей» полосы $\nu_3-\nu_1$ NO_2 . Помимо этого, необходимо проверить корректность выбора знаков для колебательных моментов переходов полос $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$, так как они определены без учёта интенсивностей линий полосы $3\nu_2$. Для получения полного и точного набора параметров функции дипольного момента NO_2 до второго порядка

включительно требуются также экспериментальные данные по колебательным моментам переходов полос $2\nu_1$ и $2\nu_2$.

Таким образом, в настоящей работе рассчитаны высокотемпературные параметры спектральных линий H_2S , SO_2 и NO_2 , и проведена их верификация с привлечением доступных экспериментальных данных. Результаты данной работы направлены на разработку спектроскопических методов дистанционной диагностики техногенных объектов (см. Приложение В) и уже апробированы посредством моделирования спектральных характеристик выхлопных газов реактивных двигателей. В результате определены центры линий поглощения SO_2 и NO_2 , перспективные для измерения их концентраций в интервале температуры от комнатной до высокой. В случае NO_2 полученные частоты согласуются с экспериментальными результатами, представленными в литературе (см. Приложение Б).

Тематика настоящей работы имеет дальнейшее развитие. Содержимое положения I ставит задачу создания аппроксимации Паде для описания центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полос типа A ($\Delta\nu_3 = 2n+1$, где $n \in \mathbb{N}$) асимметричных молекул. Одновременное использование аппроксимаций Паде для полос типа B (рассмотренных в данной работе) и A необходимо для описания центробежных эффектов в интенсивностях «горячих» линий полос, связанных резонансными взаимодействиями ($2\nu_2$, ν_1 , ν_3 , $3\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и т.д.). Из положений III и IV следует необходимость установления критериев нормальной и аномальной температурных зависимостей интегральных интенсивностей «холодных» и «горячих» полос поглощения молекул типа асимметричного волчка в опоре на экспериментальные данные и *ab initio* расчёты. Дополнительно к этому, следует провести *ab initio* расчёты интенсивностей линий высоковозбуждённых переходов NO_2 , для проверки корректности их вычислений в рамках метода эффективных операторов.

Список использованных источников и литературы

1. Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов / С.С. Пеннер. – М.: ИЛ, 1963. – 493 с.
2. Радиационные свойства газов при высоких температурах / В.А. Каменщиков [и др.]. – М.: Машиностроение, 1971. – 440 с.
3. Handbook of infrared radiation from combustion gases. Technical Report SP-3080 / С.В. Ludwig [et al.]. – Washington: NASA, 1973. – 497 p.
4. Handbook of Radiative Heat Transfer in High-Temperature Gases / R.I. Soloukhin [et al.]. – N.Y.: Hemisphere Publishing Corporation, 1987. – 309 p.
5. Davidson D.F. Spectroscopic Diagnostics. In Handbook of Shock Waves / D.F. Davidson, R.K. Hanson. – N.Y.: Academic Press, 2001. – P. 741–785.
6. Penner S.S. Spectroscopy and radiative transfer – selected research and applications // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2002. – Vol. 73 – P. 131–146.
7. Modest M.F. Radiative Heat Transfer / M.F. Modest – N.Y.: Academic Press, 2013. – 904 p.
8. The Structure, Stability, and Global Distribution of Io's Atmosphere / E. Lellouch [et al.] // Icarus. – 1992. – Vol. 98. – P. 271–295.
9. Near-infrared Light from Venus' Nightside: A Spectroscopic Analysis / J.B. Pollack [et al.] // Icarus. – 1993. – Vol. 103. – P. 1–42.
10. Lava lakes on Io: observations of Io's volcanic activity from Galileo NIMS during the 2001 fly-bys / R.M.C Lopes [et al.] // Icarus. – 2004. – Vol. 169. – P. 140–174.
11. Mid-infrared detection of large longitudinal asymmetries in Io's SO₂ atmosphere / J.R. Spencer [et al.] // Icarus. – 2005. – Vol. 176. – P. 283–304.
12. Jessup K.L. Sulfur volcanism on Io / K.L. Jessup, J. Spencer, R. Yelle // Icarus. – 2007. – Vol. 192. – P. 24–40.
13. Water vapour in the atmosphere of a transiting extrasolar planet / G. Tinetti [et al.] // Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 169–171.
14. Heland J. Analysis of aircraft exhausts with Fourier-transform infrared emission spectroscopy / J. Heland, K. Schäfer // Applied Optics. – 1997. – Vol. 36 – P. 4922–4931.
15. Non-intrusive optical measurements of aircraft engine exhaust emissions and comparison with standard intrusive techniques / K. Schäfer [et al.] // Applied Optics. – 2000. – Vol. 39. – P. 441–455.
16. Modeling of sulfur gases and chemiions in aircraft engines / A.M. Starik [et al.] // Aerospace Science and Technology. – 2002. – Vol. 6. – P. 63–81.

17. Weidmann D. Passive remote detection in a combustion system with a tunable heterodyne receiver: application to sulfur dioxide / D. Weidmann, D. Courtois // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2004. – Vol. 83. – P. 655–666.
18. Ivanov S.V. Spectroscopic detection of aircraft wake gases // *Physics of Wave Phenomena.* – 2007. – Vol. 15. – P. 57–65.
19. Hansen H.J. Standoff detection using millimeter and submillimeter wave spectroscopy // *Proceedings of the IEEE.* – 2007. – Vol. 95, No 8. – P. 1691–1704.
20. Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy / Yamamoto Y. [et al.] // *Appl. Phys. B.* – 2011. – Vol. 105. – P. 923–931.
21. Real-time diagnostics of a jet engine exhaust using an intra-pulse quantum cascade laser spectrometer / G. Duxbury [et al.] // *Molecular Physics.* – 2011. – Vol. 109 – P. 2131–2142.
22. Voitsekhovskaya O.K. Spectroscopic support of laser remote sensing of the sulfur dioxide gas in the jet of the engine exhaust gases / O.K. Voitsekhovskaya, D.E. Kashirskii, O.V. Egorov // *Russian Physics Journal.* – 2013. – Vol. 56, Is. 4. – P. 473–482.
23. Optical-physical methods of remote diagnostics of high-temperature gas media / O.K. Voitsekhovskaya [et al.] // *Proc. of SPIE.* – 2014. – Vol. 9292. – P. 929211.
24. The optical method for determining the thermodynamic parameters of hot gases / O.V. Egorov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2014. – Vol. 147. – P. 38–46.
25. Numerical simulation of infrared radiation absorption for diagnostics of gas-aerosol medium by remote sensing data / O.K. Voitsekhovskaya [et al.] // *Proc. of SPIE.* – 2015. – Vol. 9680. – P. 968054.
26. Modeling absorption spectra for detection of the combustion products of jet engines by laser remote sensing / O.K. Voitsekhovskaya [et al.] // *Applied Optics.* – 2016. – Vol. 55, Is. 14. – P. 3814–3823.
27. Noguchi K. Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amounts of gases / K. Noguchi, H. Kamiya // *Bull. Volcanol.* – 1963. – Vol. 26. – P. 367–378.
28. H₂S fluxes from Mt. Etna, Stromboli, and Vulcano (Italy) and implications for the sulfur budget at volcanoes / A. Aiuppa [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2005. – Vol. 69, No. 7. – P. 1861–1871.
29. Kenji N. Chemical monitoring of volcanic gas using FT-IR spectroscopy at several active volcanoes in Japan / N. Kenji, M. Toshiya // *Applied Geochemistry.* – 2010. – Vol. 25. – P. 505–512.
30. Gas composition of Popocatepetl Volcano between 2007 and 2008: FTIR spectroscopic measurements of an explosive event and during quiescent degassing / W. Stremme [et al.] // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2011. – Vol. 301, is. 3–4. – P. 502–510.

31. The HITRAN Database [Electronic resource] / Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics. – Electronic data. – Cambridge: Harvard University, 2013. – URL: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran> (access date: 20.06.2014).
32. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database / L.S. Rothman [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2013. – Vol. 130. – P. 4–50.
33. GEISA data archives and facility tools [Electronic resource] / Pierre and Marie Curie University Laboratoire de Météorologie Dynamique Analyse. – Electronic data. – Paris: Pierre and Marie Curie University, 2011. – URL: <http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/index.php?id=950> (access date: 15.02.2016).
34. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinet-Husson [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2011. – Vol. 112. – P. 2395–2445.
35. Jet Propulsion Laboratory Molecular Spectroscopy Team [Electronic resource] / Jet Propulsion Laboratory. – Electronic data. – California: California Institute of Technology, 2013. – URL: <http://spec.jpl.nasa.gov> (access date: 21.01.2016).
36. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog / H.M. Pickett [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1988. – Vol. 60, is. 5. – P. 883–890.
37. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy [Electronic resource] / I. Physikalisches Institut. – Electronic data. – Köln: Universität zu Köln, 2005. – URL: <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/> (access date: 21.01.2016).
38. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for asronomers and spectroscopists / H.S.P. Muller [et al.] // *Journal of Molecular Structure.* – 2005. – Vol. 742. – P. 215–227.
39. Михайленко С.Н. Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции / С.Н. Михайленко, Ю.Л. Бабилов, В.Ф. Головки // *Оптика атмосферы и океана.* – 2005. – Т. 18, № 09. – С. 765–776.
40. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic [Electronic resource] / Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics – Electronic data. – Cambridge: Harvard University, 2013. – URL: <ftp://cfa-ftp.harvard.edu/> (дата обращения 20.06.14).
41. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database / L.S. Rothman [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2010. – Vol. 111. – P. 2139–2150.
42. Validation of HITEMP-2010 for carbon dioxide and water vapour at high temperatures and atmospheric pressures in 450-7600 cm^{-1} spectral range / M. Alberti [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2015. – Vol. 157. – P. 14–23.
43. Voitsekhovskaya O.K. The disagreement between calculation results of water vapor spectral characteristics at high temperatures / O.K. Voitsekhovskaya, O.V. Egorov, D.E. Kashirskii // *Abstracts*

of XVIII Symposium and School on “High Resolution Molecular Spectroscopy”. Tomsk, June 30 – July 04, 2015. – Tomsk, 2015 – P. 26.

44. Бейкер Д. Аппроксимация Паде / Д. Бейкер, П. Грейвс-Морис. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
45. The H_2^{16}O molecule: Line position and line intensity analyses up to the second triad / L.H. Coudert [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 251. – P. 339–357.
46. Toth R.A. H_2^{16}O line strengths revisited: ν_2 and $2\nu_2-\nu_2$ at 6 μm / R.A. Toth, K. Sung, L.R. Brown // *J. Mol. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 265. – P. 59–68.
47. Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H_2O – Type Molecules. Application to the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 Bands of H_2^{16}O / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud // *J. Mol. Spectrosc.* – 1975. – Vol. 55. – P. 278–310.
48. Polyansky O.L. One-Dimensional Approximation of the Effective Rotational Hamiltonian of the Ground State of the Water Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – Vol. 112, No. 1. – P. 79–87.
49. A high-accuracy computed water line list / R.J. Barber [et al.] // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2006. – Vol. 368. – P. 1087–1094.
50. Camy-Peyret C. Vibration-Rotation Dipole Moment Operator for Asymmetric Rotors / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud // *J. Mol. Spectrosc.: Modern Research.* – 1985. – Vol. III. – P. 69–110.
51. Huang X. Highly accurate potential energy surface, dipole moment surface, rovibrational energy levels, and infrared line list for $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ up to 8000 cm^{-1} / X. Huang, D.W. Schwenke, T.J. Lee // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – P. 114311.
52. Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy / S.W. Sharpe [et al.] // *Applied Spectroscopy.* – 2004. – Vol. 58. – P. 1452–1461.
53. Perevalov V.I. Parameterization of the Effective Dipole Moment Matrix Elements in the Case of the Asymmetric Top Molecules. Application to NO_2 Molecule / V.I. Perevalov, A.A. Lukashevskaya // *Atmospheric and Oceanic Optics.* – 2015. – Vol. 28, No 1. – P. 17–23.
54. Global Modeling of NO_2 Line Positions / A.A. Lukashevskaya [et al.] // *Atmospheric and Oceanic Optics.* – 2015. – Vol. 28, No 3. – P. 216–231.
55. The ν_1 , $2\nu_2$, and ν_3 Interacting Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities / A. Perrin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – Vol. 154. – P. 391–406.
56. Voitsekhovskaya O.K. Calculation of rovibrational energy states for water vapor using the symmetric top approximation in the Pade form / O.K. Voitsekhovskaya, V.N. Cherepanov, A.A. Kotov // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2004. – Vol.60. – P. 1133–1139.
57. Kramers H.A. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. I / H.A. Kramers, G.P. Ittmann // *Zeitschrift für Physik.* – 1929. – Vol. 53, No 7. – S. 553–565.
58. Lukac I. The Wave Functions of an asymmetric top / I. Lukac, Ya. A. Smorodinskii // *Soviet Physics JETP.* – 1970 – Vol. 30, No. 4 – P. 728–730.

59. Golden S. An Asymptotic Expression for the Energy levels of the Rigid Asymmetric Rotor // *J. Chem. Phys.* – 1948. – Vol. 16, No 1. – P. 78–86.
60. Gross P.G. The asymmetric rotor. II. Calculation of dipole intensities and line classification / P.G. Gross, R.M. Hainer, G.W. King // *J. Chem. Phys.* – 1944. – Vol. 12, No 6. – P. 210–243.
61. Darling B.T. The water vapor molecule / B.T. Darling, D.M. Dennison // *Phys. Rev.* – 1940. – Vol. 57 – P. 128–139.
62. Вильсон Е. Теория колебательных спектров молекул / Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 357 с.
63. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич. – М.: Физматгиз, 1962. – 892 с.
64. Kivelson D. Approximate Treatment of the Effect of Centrifugal Distortion on the Rotational Energy Levels of Asymmetric-Rotor Molecules / D. Kivelson, E.B. Wilson, Jr. // *J. Chem. Phys.* – 1952. – Vol. 20, No. 10. – P. 1575–1579.
65. Watson J.K.G. Determination of Centrifugal Distortion Coefficient of Asymmetric-Top Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46, No 5. – P. 1935–1949.
66. Amat G. Higher Order Rotation-Vibration Energies of Polyatomic Molecules. III / G. Amat, H.H. Nielsen // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 27. – P. 845–850.
67. Makushkin Yu. S. A new modification of the method of investigation of vibrational-rotational interactions in molecules / Yu. S. Makushkin, Vl. G. Tyuterev // *Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 47, No 2. – P. 128–131.
68. Flaud J.-M. The interacting States (020), (100), and (001) of H_2^{16}O / J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret // *J. Mol. Spectrosc.* – 1974. – Vol. 51. – P. 142–150.
69. Тютюрев Вл. Г. Эффективные гамильтонианы / Вл. Г. Тютюрев // *Внутримолекулярные взаимодействия и инфракрасные спектры атмосферных газов.* – Томск, 1975. – С. 3–46.
70. Camy-Peyret C. The interacting States (030), (110), and (011) of H_2^{16}O / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud // *J. Mol. Spectrosc.* – 1976. – Vol. 59. – P. 327–337.
71. Camy-Peyret C. Line positions and intensities in the ν_2 band of H_2^{16}O / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud // *Mol. Phys.* – 1976. – Vol. 32, No 2. – P. 523–537.
72. Макушкин Ю.С. Операторный метод возмущений в теории ИК-спектров молекул. Эффективные гамильтонианы / Ю.С. Макушкин, Вл.Г. Тютюрев // *Изв. вузов. Физика.* – 1977 – № 7. – С. 75–82.
73. Kwan Y.Y. Interaction states of an asymmetric top molecule XY_2 of the group C_{2v} . Application to Five interacting states: (101), (021), (120), (200) and (002) of H_2O // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – Vol. 71. – P. 260–280.

74. Перевалов В.И. Центробежное искажение в молекулах типа асимметричного волчка при наличии случайных резонансов / В.И. Перевалов, Вл.Г. Тютюрев – Томск: Издательская лаборатория ИОА ТФ СО АН СССР, 1979. – 65 с.
75. Camy-Peyret C. The $4\nu_2$ band of H_2^{16}O / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, J.-P. Maillard // *J. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 41, No 2. – P. 23–26.
76. Papousek D. Molecular vibrational-rotational spectra. Theory and Applications of High Resolution Infrared, Microwave and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules / D. Papousek, M.R. Aliev. – Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982. – 324 p.
77. Перевалов В.И. Модель с однозначно восстанавливаемыми параметрами для совместной обработки двух резонирующих колебательных состояний в молекулах типа асимметричного волчка / В.И. Перевалов, Вл.Г. Тютюрев // *Изв. вузов. Физика.* – 1982. – № 2 – С. 108–112.
78. Перевалов В.И. Эффективный центробежный гамильтониан с эмпирически восстанавливаемыми параметрами в случае резонансов Кориолиса в молекулах типа асимметричного волчка / В.И. Перевалов, Вл.Г. Тютюрев // *Оптика и спектроскопия.* – 1982. – Т. 52, № 4. – С. 644–650.
79. Perevalov V.I. Reduction of the centrifugal distortion Hamiltonian of asymmetric top molecules in the case of accidental resonances / V.I. Perevalov, Vl.G. Tyuterev // *J. Mol. Spectrosc.* – 1982. – Vol. 96. – P. 56–76.
80. Макушкин Ю.С. Методы теории возмущения и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии / Ю.С. Макушкин, Вл.Г. Тютюрев. – Новосибирск: Наука, 1984. – 240 с.
81. Lechuga-Fossat L. The Spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} / L. Lechuga-Fossat, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret // *Can. J. Phys.* – 1984. – Vol. 62. – P. 1889–1923.
82. Aliev M.R. Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules / M.R. Aliev, J.K.G. Watson // *J. Mol. Spectrosc.: Modern Research.* – 1985. – Vol. III. – P. 1–67.
83. Bykov A.D. Parameters of the Transformed Dipole Moment for Absorption Bands of the H_2^{16}O Second Hexad / A.D. Bykov, O.N. Ulenikov, A.S. Zhilyakov // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 125, No 1. – P. 247–250.
84. H_2O : Line Positions and Intensities Between 8000 and 9500 cm^{-1} the second Hexad of Interacting States :{(050), (130), (031), (210), (111), (021)} / J.-Y. Mandin [et al.] // *Can. J. Phys.* – 1988. – Vol. 66. – P. 997–1011.
85. Быков А.Д. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара / А.Д. Быков, Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – 296 с.
86. Van Vleck J.H. The Coupling of Angular Momentum Vectors in Molecules // *Reviews of Modern Physics.* – 1951. – Vol. 23, No. 3. – P. 213–227.

87. Lin Chun C. Theory of the Fine Structure of the Microwave Spectrum of NO_2 // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 116, No. 4. – P. 903–910.
88. Raynes W.T. Spin Splittings and Rotational Structure of Nonlinear Molecules in Doublet and Triplet Electronic States // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 41. – P. 3020–3032.
89. Brown J.M. A Reduced Form of the Spin-Rotation Hamiltonian for Asymmetric-Top Molecules, with Applications to HO_2 and NH_2 / J.M. Brown, T.J. Sears // *J. Mol. Spectrosc.* – 1979. – Vol. 75. – P. 111–133.
90. A new approach to the Treatment of Rotational Spectra of Molecules with Small Moments of Inertia Applied to the PH_3 Molecule in the Ground State / S.P. Belov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 90. – P. 579–589.
91. Буренин А.В. Применение Паде-операторов Гамильтона для описания вращательного спектра молекул H_2X : приложение к молекуле H_2S в основном состоянии / А.В. Буренин, О.Л. Полянский, С.М. Щапин // *Оптика и спектроскопия.* – 1982. – Т. 53. – С. 666–672.
92. Буренин А.В. К проблеме случайных резонансов при описании колебательно вращательных спектров молекул / А.В. Буренин, О.Л. Полянский, С.М. Щапин // *Оптика и спектроскопия.* – 1983. – Т. 54. – С. 436–441.
93. Effective Pade Hamiltonian Operator and Its Application for Treatment of H_2^{16}O Rotational Spectrum in the Ground State / A.V. Burenin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1983. – Vol. 100. – P. 182–192.
94. On the application of the effective rotational Pade Hamiltonian operator of the molecule / A.V. Burenin, Vl.G. Tyuterev // *J. Mol. Spectrosc.* – 1984. – Vol. 108, is. 1. – P. 153–154.
95. Microwave Spectrum of the Hydrogen Sulfide Molecule H_2^{32}S in the Ground State / A.V. Burenin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – Vol. 109. – P. 1–7.
96. Головки В.Ф. Определение параметров центробежного искажения с помощью неполиномиальных представлений редуцированного вращательного гамильтониана в Паде-форме / В.Ф. Головки, Вл.Г. Тютерев, А.В. Буренин // *Оптика и спектроскопия.* – 1988. – Т.64, № 4. – С. 764–768.
97. Terahertz Rotational Spectrum of H_2S / S.P. Belov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – Vol. 173. – P. 380–390.
98. Sergeev A.V. Summation of asymptotic expansions of multiple-valued functions using algebraic approximants: Application to anharmonic oscillators / A.V. Sergeev, D.Z. Goodson // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1998. – Vol. 31. – P. 4301–4317.
99. Goodson D.Z. On the use of algebraic approximants to sum divergent series for Fermi resonances in vibrational spectroscopy / D.Z. Goodson, A.V. Sergeev // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110. – P. 8205–8206.

100. Идентификация и моделирование спектра поглощения молекулы H_2^{16}O в диапазоне $5750\text{--}7965\text{ см}^{-1}$ / А.Д. Быков [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17, № 12. – С. 1057–1065.
101. Быков А.Д. Вычисление колебательных уровней энергии молекулы воды суммированием расходящихся рядов теории возмущений / А.Д. Быков, К.В. Калинин // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111, № 3. – С. 396–404.
102. Быков А.Д. Расчет колебательных уровней энергии трехатомных молекул симметрии C_{2v} и C_s суммированием расходящихся рядов теории возмущений Релея-Шредингера / А.Д. Быков, К.В. Калинин // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112, № 3. – С. 465–475.
103. Tyuterev V.I.G. The Generating Function Approach to the Formulation of the Effective Rotational Hamiltonian. A Simple Closed Form Model Describing Strong Centrifugal Distortion in Water-Type Nonrigid Molecules // J. Mol. Spectrosc. – 1992. – Vol. 151. – P. 97–129.
104. Calculation of High Rotation Energies of the Water Molecule Using the Generating Function Model / V.I.G. Tyuterev [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 1995. – Vol. 170. – P. 38–58.
105. Starikov V.I. Analysis of experimental data for the first hexad {(040), (120), (200), (002), (021), (101)} of H_2O molecule interacting states / V.I. Starikov, S.N. Mikhailenko // J. Mol. Structure. – 1998. – Vol. 442. – P. 39–53.
106. Starikov V.I. Transformation of the Effective Rotational Hamiltonian of Nonrigid X_2Y Molecules / V.I. Starikov, V.I.G. Tyuterev // Optics and Spectroscopy. – 2000. – Vol. 88, No. 5. – P. 761–767.
107. Water Spectra in the Region $4200\text{--}6250\text{ см}^{-1}$, 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 / S.N. Mikhailenko [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2002. – Vol. 213. – P. 91–121.
108. Hougen J.T. The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration / J.T. Hougen, P.R. Bunker, J.W.C. Johns // J. Mol. Spectrosc. – 1970. – Vol. 34. – P. 136–172.
109. Hoy A.R. Anharmonic force constant calculations / A.R. Hoy, I.M. Mill, G. Strey // Mol. Phys. – 1972. – Vol. 24, No 6. – P. 1265–1290.
110. Whitehead R.J. Variational Calculation of Vibration-Rotation Energy Levels for Triatomic Molecules / R.J. Whitehead, N.C. Handy // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – Vol. 55. – P. 356–373.
111. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия / Ф. Банкер. – М.: Мир, 1981. – 456 с.
112. Carter S. A variational method for the calculation of vibrational levels of any triatomic molecule / S. Carter, N.C. Handy // Mol. Phys. – 1982. – Vol. 47, No 6, P. 1445–1455.

113. Sutcliffe B.T. A comment on a recent proposal for the calculation of vibrational energies in the triatomic molecule // *Mol. Phys.* – 1983. – Vol. 48, No 3. – P. 561–566.
114. Carter S. A variation method for calculation of rovibrational levels of any triatomic molecules / S. Carter, N.C. Handy, B.T. Sutcliffe // *Mol. Phys.* – 1983. – Vol. 49, No 3. – P. 745–748.
115. Cropek D. A numerical variational method for calculating vibration intervals of bent triatomic molecules / D. Cropek, G.D. Carney // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80, No 9. – P. 4280–4285.
116. Johnson B.R. Adiabatic separation of stretching and bending vibrations: Application to H₂O / B.R. Johnson, W.P. Reinhardt // *J. Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 85, No 8. – P. 4548–4556.
117. Tennyson J. The calculation of the vibration-rotation energies of triatomic molecules using scattering coordinates // *Comp. Phys. Rep.* – 1986. – Vol. 4. – P. 1–36.
118. Carter S. The variational method for the calculation of ro-vibrational energy levels / S. Carter, N.C. Handy // *Comp. Phys. Rep.* – 1986. – Vol. 5. – P. 115–172.
119. Carter S. A theoretical determination of the rovibrational energy levels of the water molecule / S. Carter, N.C. Handy // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 87, No 8. – P. 4294–4301.
120. Basic Z. A variational localized representation calculation of the vibrational levels of the water molecule up to 27000 cm⁻¹ / Z. Basic, D. Walt, J.C. Light // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 89, No 2. – P. 947–955.
121. Jensen P.A. New Morse Oscillator-Rigid Bender Internal Dynamics (MORBID) Hamiltonian for Triatomic Molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 1988. – Vol. 128. – P. 478–501.
122. Basic Z. Theoretical methods for rovibrational states of floppy molecules / Z. Basic, J.C. Light // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 80. – P. 469–498.
123. Light J.C. Discrete-variable representations and their utilization / J.C. Light, T. Carrington // *Adv. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 114. – P. 263–310.
124. Jensen P.A. A Refined Potential Energy Surface for the Electronic Ground State of the Water Molecule / P.A. Jensen, S.A. Tashkun, V.I.G. Tyuterev // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – Vol. 168. – P. 271–289.
125. Polyansky O.L. The Potential Energy Surface of Hydrogen Sulfide / O.L. Polyansky, P. Jensen, J. Tennyson // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 178. – P. 184–188.
126. Partridge H. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data / H. Partridge, D.W. Schwenke // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106. – P. 4618–4639.
127. Convergence testing of the analytic representation of an ab initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities / D.W. Schwenke, H. Partridge // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 6592–6597.

128. Schwenke D.W. Beyond the Potential Energy Surface: Ab initio Corrections to the Born-Oppenheimer Approximation for H₂O // *J. Phys. Chem. A* – 2001. – Vol. 105. – P. 2352–2360.
129. DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules / Tennyson J. [et al.] // *Comp. Phys. Com.* – 2004. – Vol. 163. – P. 85–116.
130. Teffo J.-L. Reduced Effective Hamiltonian for a Global Treatment of Rovibrational Energy Levels of Nitrous Oxide / J.-L. Teffo, V.I. Perevalov, O.M. Lyulin // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – Vol. 168. – P. 390–403.
131. Global fitting of ¹²C¹⁶O₂ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach / S.A. Tashkun [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. – Vol. 60, No 5. – P. 785–801.
132. Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D₂S / A.-W. Liu [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 238. – P. 11–28.
133. Joint ro-vibrational analysis of the HDS high resolution infrared data / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 240. – P. 32–44.
134. Watson J.K.G. Simplification of the Molecular Vibrational-Rotational Hamiltonian // *Mol. Phys.* – 1968. – Vol. 15, No 5. – P. 479–490.
135. High ro-vibrational levels of H₂O deduced from high resolution oxygen-hydrogen flame spectra between 6200 and 9100 cm⁻¹ / C. Camy-Peyret // *Mol. Physics.* – 1977. – Vol. 33. – P. 1641–1650.
136. The Emission Spectrum of Hot Water in the Region between 370 and 930 cm⁻¹ / O.L. Polyansky [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 176. – P. 305–315.
137. Polyansky O.L. The Spectrum of Hot Water Rotational Transitions and Difference Bands in the (020), (100), and (001) Vibrational States / O.L. Polyansky, J. Tennyson, P.F. Bernath // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 186. – P. 213–221.
138. High-Temperature Rotational Transitions of water in Sunspot and Laboratory Spectra / O.L. Polyansky [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 186. – P. 422–427.
139. Lanquetin R. High-Lying Rotational Levels of water: An Analysing of the Five First Vibrational States / R. Lanquetin, L.H. Coudert, C. Camy-Peyret // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. – Vol. 206. – P. 83–103.
140. A 3000 K laboratory emission spectrum of water / P.F. Coheur [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 074307.
141. Spectrum of hot water in the 2000-4750 cm⁻¹ frequency range / N.F. Zobov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 237. – P. 115–122.

142. Zou Q. Laboratory measurement of the spectroscopic line parameters of water vapor in the 610-2100 and 3000-4050 cm^{-1} regions at lower-tropospheric temperatures / Q. Zou, P. Varanasi // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2003. – Vol. 82. – P. 45–98.
143. Naumenko O. Rovibrational analysis of the absorption spectrum of H_2O around 1.02 μm by ICLAS-VECSEL / O. Naumenko, A. Campargue // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 221. – P. 221–226.
144. The eight first vibrational states of the water molecule: measurements and analysis / L.H. Coudert [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 228. – P. 471–498.
145. Water vapor absorption line intensities in the 1900-6600 cm^{-1} region / S.N. Mikhailenko [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2008. – Vol. 109. – P. 2687–2696.
146. FTS improvements and connection with a long White cell. Application: H_2^{16}O intensity measurements around 1200 cm^{-1} / L. Regalia [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2010. – Vol. 111. – P. 826–842.
147. The absorption spectrum of water in the 1.25 μm transparency window (7408-7920 cm^{-1}) / S.N. Mikhailenko [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 269. – P. 92–103.
148. An improved line list for water vapor in the 1.5 μm transparency window by highly sensitive CRDS between 5852 and 6607 cm^{-1} / O. Leshchishina [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2013. – Vol. 130. – P. 69–80.
149. Water vapor line parameters from 6450 to 9400 cm^{-1} / L. Regalia [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2014. – Vol. 136. – P. 119–136.
150. Coudert L.H. Analysis of the high-resolution water spectrum up to Second Triad and to $J = 30$ / L.H. Coudert, M.A. Martin-Drumel, O. Pirali // *J. Mol. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 303. – P. 36–41.
151. An accurate and complete empirical line list for water vapor between 5850 and 7920 cm^{-1} / S.N. Mikhailenko [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2014. – Vol. 140. – P. 48–57.
152. Mikhailenko S. Inventory of data included in HITRAN2012 edition for water vapor between 6450 and 9400 cm^{-1} / S. Mikhailenko, L. Regalia // *J. Mol. Spectrosc.* – 2016. – Vol. 327. – P. 159–170.
153. Toth R.A. ν_2 Band of H_2^{16}O : line intensities and transitions frequencies // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1991. – Vol. 8. – P. 2236–2255.
154. Toth R.A. $2\nu_2-\nu_2$ and $2\nu_2$ bands of H_2^{16}O , H_2^{17}O , and H_2^{18}O : line positions and strengths // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1993. – Vol. 10. – P. 1526–1544.
155. Toth R.A. $\nu_1-\nu_2$, $\nu_3-\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H_2^{16}O : line positions and strengths // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1993. – Vol. 10, No 11. – P. 2006–2029.
156. Toth R.A. Extensive measurements of H_2^{16}O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm^{-1} // *Applied Optics.* – 1994. – Vol. 33, is. 21. – P. 4851–4867.

157. Toth R.A. Water Vapor Measurements between 590 and 2582 cm^{-1} : Line Positions and Strengths // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 190. – P. 379–396.
158. Toth R.A. Self-broadened widths and frequency shifts of water vapor lines between 590 and 2400 cm^{-1} / R.A. Toth, L.R. Brown, C. Plymate // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1998. – Vol. 59, No 6. – P. 529–562.
159. Toth R.A. Analysis of Line Positions and Strengths of H_2^{16}O Ground and Hot Bands Connecting to Interacting Upper States (020), (100), and (001) // *J. Mol. Spectrosc.* – 1999. – Vol. 194. – P. 28–42.
160. Toth R.A. Air- and N_2 -Broadening Parameters of Water Vapor: 604 to 2271 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 201. – P. 218–243.
161. Toth R.A. Oxygen broadening parameters of water vapor: 1212–2136 cm^{-1} / R.A. Toth, L.R. Brown // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 218. – P. 135–150.
162. Toth R.A. “Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm^{-1} ” [Electronic resource] / Jet Propulsion Laboratory. – Electronic data. – California: California Institute of Technology, 2004. – URL: <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html> (access date: 25.11.2015).
163. Melin S.T. Gas cell based on optical contacting for fundamental spectroscopy studies with initial reference absorption spectrum of H_2O vapor at 1723 K and 0.0235 bar / Melin S.T., Sanders S.T. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2016. – Vol. 180. – P. 184–191.
164. Егоров О.В. Применение аппроксимации Паде для учета внутримолекулярных эффектов в спектре ν_2 полосы H_2O // *Материалы 52-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2014: Квантовая физика. Новосибирск, 11-18 апреля 2014 г.* – Новосибирск, 2014. – С. 67.
165. Егоров О.В. Описание внутримолекулярных эффектов в интенсивностях спектральных линий ν_2 полосы водяного пара Паде-аппроксимантами / О.В. Егоров, О.К. Войцеховская // *Сборник трудов XX Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы».* Новосибирск, 23-27 июня 2014 г. – Томск, 2014 – С. A19–A22. – Электрон. версия печат. публ. – URL: <http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/20/Section%20A.pdf>.
166. Егоров О.В. Повышение предсказательной способности расчета интенсивностей спектральных линий H_2O посредством Паде-аппроксимантов // *Сборник трудов Всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов.* Томск, 15-17 мая 2014 г. – Томск, 2014 – С. 133–135.
167. Egorov O.V. Modelling vibrational-rotational interactions in intensities of ν_2 band of H_2O by Pade approximants / O.V. Egorov, O.K. Voitsekhovskaya // *Proc. of SPIE.* – 2014. – Vol. 9292. – P. 929206.

168. Егоров О.В. Расчет интенсивностей «горячих» линий вращательных переходов водяного пара / Материалы 53-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2015: Квантовая физика. Новосибирск, 11-17 апреля 2015 г. – Томск, 2015. С. 86.
169. Егоров О.В. Вычисление интенсивностей вращательных линий водяного пара для переходов между высоковозбужденными уровнями энергии / О.В. Егоров, О.К. Войцеховская, Д.Е. Каширский // Сборник трудов XXI Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Томск, 22-26 июня 2015 г. – Томск, 2015 – С. А32–А35. – Электрон. версия печат. публ. – URL: http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/21/Конференция%20А_%20Молекулярная%20спектроскопия%20и%20атмосферные%20радиационные%20процессы.pdf.
170. Egorov O.V. Calculating the “hot” line intensities ($K_a \sim 25$, $J \sim 30$) of water vapor (000)-(000) band / O.V. Egorov, O.K. Voitsekhovskaya, D. Kashirskii // Abstracts of XVIII Symposium and School on “High Resolution Molecular Spectroscopy”. Tomsk, June 30 – July 04, 2015. – Tomsk, 2015 – P. 77
171. Егоров О.В. Применение приближения симметричного волчка для описания интенсивностей «горячих» линий водяного пара / О.В. Егоров, О.К. Войцеховская, Д.Е. Каширский // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 10/3. – С. 135–137.
172. Egorov O.V. Calculation of the water vapor line intensities for rotational transitions between high-excited energy levels / O.V. Egorov, O.K. Voitsekhovskaya, D.E. Kashirskii // Proc. of SPIE. – 2015. – Vol. 9680. – P. 968005.
173. Emerson M.T. Effect of Centrifugal Distortion on the Shape of the Hydrogen Sulfide Fundamental Infrared Bands / M.T. Emerson, D.F. Eggers // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 251–259.
174. Benedict W.S. Line parameters for the 1.9 and 6.3 μm water vapor bands / W.S. Benedict, R.F. Calfee. – Washington: Government Printing Office, 1967. – 204 p.
175. Braslawsky J. First-Order Intensity Perturbations for the Vibration–Rotation Lines of Asymmetric Rotor: Theory and Application / J. Braslawsky, Y. BenAryeh // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 51. – P. 2233–2241.
176. Ben-Aryeh Y. Effect of Centrifugal Distortion on Line Intensities in Asymmetric-Rotor Molecules // J. Opt. Soc. Am. – 1970. – Vol. 60, No 11. – P. 1469–1475.
177. Ипполитов И.И. Влияние центробежного искажения на интенсивности линий в полосах типа А асимметричного волчка / И.И. Ипполитов, Ю.С. Макушкин // Изв. вузов. Физика. – 1970. – № 10. – С. 19–24.
178. Johns J.W.C. High-resolution far-infrared (20–350 cm^{-1}) spectra of several isotopic species of H_2O // J. Opt. Soc. Am. B. – 1985. – Vol. 2, No 8. – P. 1340–1354.

179. Егоров О.В. Расчет колебательного спектра молекулы сульфида водорода // Материалы 50-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Квантовая физика. Новосибирск, 13-19 апреля 2012 г. – Новосибирск, 2012 – С. 7.
180. Войцеховская О.К. Расчет интенсивностей колебательных переходов сульфида водорода для дистанционного зондирования высокотемпературных сред / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 4. – С. 19–24.
181. Voitsekhovskaya O.K. Absorption and Radiation Properties of Sulfur-Containing Gaseous Compounds / O.K. Voitsekhovskaya, O.V. Egorov, D.E. Kashirsciy // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 8/3. – С. 221–222.
182. Егоров О.В. Расчет параметров функции дипольного момента молекулы H_2S // Материалы 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Квантовая физика. Новосибирск, 12-18 апреля 2013 г. – Новосибирск, 2013 – С. 22.
183. Voitsekhovskaya O.K. Calculation of the Dipole Moment Function derivatives for Hydrogen sulfide molecule / O.K. Voitsekhovskaya, O.V. Egorov, D.E. Kashirskiy // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 10/3. – С. 209–211.
184. Войцеховская О.К. Микроволновый спектр сульфида водорода для задач дистанционного зондирования горячих газовых сред / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 9/2. – С. 58–60.
185. Войцеховская О.К. Спектр поглощения H_2S в диапазоне фундаментальной полосы ν_2 при повышенных температурах / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 9/2. – С. 70–72.
186. Егоров О.В. Формирование точной базы данных параметров спектральных линий сероводорода в диапазоне $600-6500\text{ см}^{-1}$ // Материалы 54-ой Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Квантовая физика. Новосибирск, 16-20 апреля 2016 г. – Новосибирск, 2016 – С. 62.
187. Егоров О.В. Верификация параметров спектральных линий сульфида водорода / О.В. Егоров, О.К. Войцеховская, Д.Е. Каширский // Материалы XXII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». – Томск, 30 июня – 3 июля 2016 г. – Томск, 2016 – С. А40–А43. – Электрон. версия печат. публ. – URL: [http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/22/Section%20A\(исправленный\).pdf](http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/22/Section%20A(исправленный).pdf).
188. Huiszoon C. Stark effect of millimeter wave transitions I. Hydrogen Sulfide / C. Huiszoon, A. Dymanus // Physica. – 1965. – Vol. 31. – P. 1049–1052.
189. Suzuki I. Anharmonic Potential Functions in Polyatomic Molecules as Derived from their Vibrational and Rotational Spectra // App. Spectrosc. Rev. – 1975. – Vol. 9:1. – P. 249–301.

190. Strow L.L. Line Strength Measurements Using Diode Lasers: The ν_2 Band of H_2S // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1983. – Vol. 29, No 5. – P. 395–406.
191. Strow L.L. Measurement and Analysis of the ν_2 Band of H_2S : Comparison among Several Reduced Forms of the Rotational Hamiltonian // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1983. – Vol. 97. – P. 9–28.
192. Flaud J.-M. The far- infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of H_2^{32}S , H_2^{33}S and H_2^{34}S / J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, J.W.C. Johns // *Can. J. Physics.* – 1983. – Vol. 61. – P. 1462–1473.
193. Ben-Aryeh Y. Line strengths in the ν_2 band of H_2S // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1984. – Vol. 31. – P.185–187.
194. Theoretical rotational-vibrational spectrum of H_2S / J. Senekowitsch [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 90. – P. 783–794.
195. Спектр поглощения H_2S в районе 1.9 мкм / О.В. Зотов [и др.] // *Оптика атмосферы.* – 1991. – Т. 4, № 11. – С. 1147–1161.
196. Kozin I.N. Fourfold Clusters of Rovibrational Energy Levels for H_2S Studied with a Potential Energy Surface Derived from Experiment / I.N. Kozin, P. Jensen // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – Vol. 163. – P. 483–509.
197. Yamada K.M.T. Pure Rotational Spectrum of H_2S in the Far-infrared Region Measured by FTIR Spectroscopy / K.M.T. Yamada, S. Klee // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – Vol. 166. – P. 395–405.
198. The infrared spectrum of H_2S from 1 to 5 μm / A. Bykov [et al.] // *Can. J. Phys.* – 1994. – Vol. 72. – P. 989–1000.
199. The First hexad of interacting states of H_2S / L.R. Brown [et al.] // *Proc. of SPIE.* – 1996. – Vol. 3090. – P. 111–113.
200. High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of H_2S in the region of the ν_2 Fundamental Band / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 176. – P. 229–235.
201. Local Mode Effects on the High-Resolution Overtone Spectrum of H_2S around 12500 cm^{-1} / O. Vaaitinen [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 184. – P. 288–299.
202. Absorption Spectrum of H_2S Between 2150 and 4260 cm^{-1} : Analysis of the Positions and Intensities in the First ($2\nu_2$, ν_1 , and ν_3) and Second ($3\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, and $\nu_2+\nu_3$) Triad Regions / L.R. Brown [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 188. – P. 148–174.
203. Flaud J.-M. The H_2S Spectrum around 0.7 μm / J.-M. Flaud, O. Vaaitinen, A. Campargue // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 190. – P. 262–268.
204. Сулакшина О.Н. Расчет параметров функции дипольного момента для молекулы H_2S / О.Н. Сулакшина, Ю.Г. Борков, Вл.Г. Тютюрев // *Оптика атмосферы и океана.* – 2001. – Т. 14, No 9. – С. 824–832.

205. Naumenko O. Local Mode Effects in the Absorption Spectrum of H₂S between 10780 and 11330 cm⁻¹ / O. Naumenko, A. Campargue // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 209. – P. 242–253.
206. Naumenko O. H₂³²S: First Observation of the (70[±]0) Local Mode Pair and Updated Global Effective Vibrational Hamiltonian / O. Naumenko, A. Campargue // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 210. – P. 224–232.
207. Cours T. *Ab initio* dipole moment functions of H₂³²S and intensity anomalies in rovibrational spectra / T. Cours, P. Rosmus, Vl.G. Tyuterev // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 117, No 11. – P. 5192–5208.
208. Molecular-Gas-Pressure-Induced Line-Shift and Line-Broadening in the ν₂-Band of H₂S / Kissel A. [et al.] // J.Mol. Spectrosc. – 2002. – Vol. 216. – P. 345–354.
209. Absorption spectrum of H₂S between 7200 and 7890 cm⁻¹ / L.R. Brown [et al.] // Proc. of SPIE. – 2003. – Vol. 5396. – P. 42–48.
210. The absorption spectrum of H₂S between 9540 and 10000 cm⁻¹ by intracavity laser spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser / Y. Ding [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2003. – Vol. 217. – P. 222–238.
211. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 5700-6600 cm⁻¹ spectral region / Brown L.R. [et al.] // Proc. of SPIE. – 2004. – Vol. 5311. – P. 59–67.
212. Hydrogen Sulfur absorption spectrum in the 8400-8900 cm⁻¹ / L.R. Brown [et al.] // Proc. of SPIE. – 2004. – Vol. 5743. – P. 1–7.
213. Naumenko O.V. Vibrational spectrum of the H₂S molecule / O.V. Naumenko, E.R. Polovtseva // Atmos. Oceanic Opt. – 2004. – Vol. 17, No 11. – P. 791–794.
214. On the study of high-resolution rovibrational spectrum of H₂S in the region of 7300-7900 cm⁻¹ / O.N. Ulenikov [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 226. – P. 57–70.
215. High-resolution Fourier transform spectrum of H₂S in the region of 8500-8900 cm⁻¹ / O.N. Ulenikov [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 228. – P. 110–119.
216. High-resolution Fourier transform spectrum of H₂S in the region of second hexade / O.N. Ulenikov [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2005. – Vol. 234. – P. 270–278.
217. Половцева Е.Р. Анализ колебательно-вращательного спектра сероводорода в области от 4500 до 11000 см⁻¹: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Е.Р. Половцева. – Томск, 2006. – 123 с.
218. Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 5. Колебательно-вращательные переходы и уровни энергии молекулы H₂S / Половцева Е.Р. [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24, № 10. – С. 898–905.
219. Terahertz spectroscopy of hydrogen sulfide / A.A.A. Azzam [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2013. – Vol. 130. – P. 341–351.

220. The rotational spectrum of hydrogen sulfide: The H_2^{33}S and H_2^{32}S isotopologues revisited / G. Cazzoli, C. Puzzarini // *J. Mol. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 298. – P. 31–37.
221. Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database / J. Fischer [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2003. – Vol. 82. – P. 401–412.
222. Speirs G.K. Application of the Monte Carlo Method to Anharmonic Force Constant Calculations. The Anharmonic Potential Functions of Some Nonlinear Symmetrical Triatomic Molecules / G.K. Speirs, V. Spirko // *J. Mol. Spectrosc.* – 1975. – Vol. 56. – P. 104–123.
223. Войцеховская О.К. Диагностика выбросов вулканов по их радиационным характеристикам пассивным дистанционным методом / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // *Изв. вузов. Физика.* – 2012. – Т. 55. – № 8/3. – С. 94–95.
224. Войцеховская О.К. Спектральная зависимость коэффициента поглощения диоксида серы в области $1\text{--}250\text{ см}^{-1}$ при $T = 300\text{--}1200\text{ К}$ / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // *Материалы VIII Всероссийского симпозиума «Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2012».* – Томск, 1 октября – 3 октября 2012 г. – Томск, 2012 – С. 17–19.
225. Войцеховская О.К. Высокотемпературный спектр диоксида серы ($T \leq 1200\text{ К}$) в области $8,7\text{ мкм}$ / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // *Материалы VIII Всероссийского симпозиума «Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2012».* – Томск, 1 октября – 3 октября 2012 г. – Томск, 2012 – С. 19–21.
226. Егоров О.В. Расчет коэффициента поглощения и интенсивности излучения молекулы диоксида серы в области чисто вращательных переходов при различных температурах // *Труды 9-й конференции студенческого научно-исследовательского инкубатора / под ред. В.В. Демина.* – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 54–58.
227. Егоров О.В. Микроволновый спектр поглощения SO_2 в области $19,3\text{ мкм}$ при $T = 300\text{--}1200\text{ К}$ // *Материалы девятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ-19».* Архангельск, 28 марта – 4 апреля 2013 г. – Архангельск, 2013 – С. 246–247.
228. Войцеховская О.К. Поглощение сернистым газом в терагерцовом диапазоне при температурах $300\text{--}1200\text{ К}$ / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров // *Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия.* – 2013. – № 2. – С. 38–45.
229. Егоров О.В. База данных по параметрам спектральных линий высокотемпературного SO_2 в области $7\text{--}8\text{ мкм}$ // *Материалы 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Информационные технологии.* Новосибирск, 12–18 апреля 2013 г. – Новосибирск, 2013 – С. 43.
230. Егоров О.В. Определение параметров функции дипольного момента диоксида серы / О.В. Егоров, О.К. Войцеховская, Д.Е. Каширский // *Материалы XXII Международного*

- симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». – Томск, 30 июня – 3 июля 2016 г. – Томск, 2016 – С. А44–А47. – Электрон. версия печат. публ. – URL: [http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/22/Section%20A\(исправленный\).pdf](http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/22/Section%20A(исправленный).pdf).
231. Chan S.H. Infrared Radiation Properties of Sulfur Dioxide / S.H. Chan, C.L. Tien // *Journal of Heat Transfer*. – 1971. – Vol. 93. – P. 172–178.
232. Secroun C. Higher-Order Vibration Intensities of Polyatomic Molecules. Application to Diatomic and Bent XY_2 Molecules / C. Secroun, A. Barbe, P. Juove // *J. Mol. Spectrosc.* – 1973. – Vol. 45. – P. 1–9.
233. Patel D. Electric dipole moment of SO_2 in ground and excited vibrational states / D. Patel, D. Margolese, T.R. Dyke // *J. Chem. Physics*. – 1979. – Vol. 70. – P. 2740–2747.
234. Nakanaga T. Coriolis Intensity Perturbations in the SO_2 Molecule / T. Nakanaga, S. Kondo, S. Saëki // *J. Mol. Spectrosc.* – 1980. – Vol. 81. – P. 413–423.
235. Experimental studies of the radiative properties of sulfur dioxide / T. Kunitomo [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. – 1981. – Vol. 25. – P. 345–349.
236. The Submillimeter-Wave Spectrum and Spectroscopic Constants of SO_2 in the Ground State / Carlotti M. [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1984 – Vol. 106. – P. 235–244.
237. Guelachvili G. Analysis of the ν_1 and ν_3 Absorption Bands of $^{32}S^{16}O_2$ / G. Guelachvili, O.N. Ulenikov, G.A. Ushakova // *J. Mol. Spectrosc.* – 1984. – Vol. 108. – P. 1–5.
238. Kim K. Integrated infrared intensities and the atomic polar tensors in SO_2 / K. Kim, W.T. King // *J. Chem. Physics*. – 1984. – Vol. 80. – P. 969–973.
239. Lovas F.J. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXII. Sulfur Dioxide (SO_2) // *J. Phys. Chem. Reference Data*. – 1985 – Vol. 14. – P. 395–488.
240. Helminger P.A. The submillimeter wave spectrum of $^{32}S^{16}O_2$, $^{32}S^{16}O_2$ (ν_2), and $^{34}S^{16}O_2$ / P.A. Helminger, F.C. De Lucia // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – Vol. 111. – P. 66–72.
241. Sattler J.P. Diode Laser Heterodyne Spectroscopy on the ν_1 Band of Sulfur Dioxide / J.P. Sattler, T.L. Worchesky, W.J. Lafferty // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 88. – P. 364–371.
242. Coudert L. High-Resolution Measurements of the ν_2 and $2\nu_2-\nu_2$ Bands of SO_2 / L. Coudert, A.G. Maki, Wm.B. Olson // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 124. – P. 437–442.
243. Guelachvili G. Analysis of the SO_2 Absorption Fourier Spectrum in Regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm^{-1} / G. Guelachvili, O.V. Naumenko, O.N. Ulenikov // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 125. – P. 128 – 139.
244. The $3\nu_3$ Band of $^{32}S^{16}O_2$: Line Positions and Intensities / W.J. Lafferty [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – Vol. 154. – P. 51–60.
245. The $2\nu_3$ Band of $^{32}S^{16}O_2$: Line Positions and Intensities / W.J. Lafferty [et al.] // *J. Mol. Spectroscopy*. – 1993. – Vol. 157. – P. 499–511.

246. A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ / J.-M. Flaud [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – Vol. 160. – P. 272–278.
247. Flaud J.-M. SO_2 : A refined analysis of the $3\nu_3$ band and determination of the equilibrium rotational constant / J.-M. Flaud, W.J. Lafferty // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – Vol. 161. – P. 396–402.
248. The High-Precision Millimeter-Wave Spectrum of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, (ν_2) and $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ / E.A. Alekseev [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 176. – P. 316–320.
249. The $\nu_1+\nu_3$ and $2\nu_1+\nu_3$ Band Systems of SO_2 : Line Positions and Intensities / W.J. Lafferty [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 176. – P.280–286.
250. Self- and Air-Broadening in the ν_3 Band of SO_2 / B. Sumpf, M. Schöne, H.-D. Kronfeldt // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 179. – P. 137–141.
251. Quantum Number and Temperature Dependence for Foreign Gas-Broadening Coefficients in the ν_1 and ν_3 Bands of SO_2 : Collisions with H_2 , Air, He, Ne, Ar, Kr, and Xe / B. Sumpf [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 183. – P. 61–71.
252. Lafferty W.J. Analysis of the $2\nu_1$ band system of SO_2 / W.J. Lafferty, J.-M. Flaud, G. Guelachvili // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 188. – P. 106–107.
253. High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of SO_2 / S.P. Belov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 191. – P. 17–27.
254. Line Intensities for the 8- μm Bands of SO_2 / P.M. Chu [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 189. – P. 55–63.
255. Sumpf B. Line intensity and self-broadening investigations in the ν_1 and ν_3 bands of SO_2 // *J. Mol. Structure.* – 2001. – Vol. 599. – P. 39–49.
256. Holder Müller S.P. Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide SO_2 , in its ground vibrational and first excited bending states, $\nu_2 = 0, 1$, up to 2 THz / S.P. Holder Müller, S. Brücken // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 232. – P. 213–222.
257. Henningsen J. Revised molecular parameters for $^{32}\text{SO}_2$ and $^{34}\text{SO}_2$ from high resolution study of infrared spectrum in the 7-8 μm wavelength region / J. Henningsen, A. Barbe, M.-R. Backer-Barilly // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2008. – Vol. 109. – P. 2491–2510.
258. Tasinato N. Infrared spectroscopy of atmospheric and astrophysical relevant molecules: spectral analysis, line parameter retrievals and study of collisional decay processes: dottorato di ricerca in scienze chimiche / N. Tasinato. – Venezia, 2008. – 267 p.
259. High resolution study of the $3\nu_1$ band of SO_2 / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2009. – Vol. 255. – P. 111–121.
260. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO_2 / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2009. – Vol. 257. – P. 137–156.

261. Analysis of highly excited ‘hot’ bands in the SO₂ molecule: $\nu_2+3\nu_3-\nu_2$ and $2\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ / O.N. Ulenikov [et al.] // *Mol. Physics.* – 2010. – Vol. 108, No 10. – P. 1253–1261.
262. High resolution study of the $\nu_1+2\nu_2-\nu_2$ and $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ “hot” bands and ro-vibrational re-analysis of the $\nu_1+\nu_2 / \nu_2+\nu_3 / 3\nu_2$ polyad of the ³²SO₂ molecule / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2011. – Vol. 112. – P. 486–512.
263. High resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600-2900 cm⁻¹ region: $2\nu_3$, $\nu_2+2\nu_3-\nu_2$ and $2\nu_1+\nu_2$ bands / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2012. – Vol. 113. – P. 500–517.
264. N₂-, O₂-, H₂-, and He-broadening of SO₂ rotational lines in the mm-/submm-wave and THz frequency regions: The J and K_a dependence / G. Cazzoli, C. Puzzarini // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2012. – Vol. 113. – P. 1051–1057.
265. Re-analysis of the (100), (001), and (020) rotational structure of SO₂ on the basis of high resolution FTIR spectra / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2013. – Vol. 130. – P. 220–232.
266. High resolution analysis of the (111) vibrational state of SO₂ / O.N. Ulenikov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2014. – Vol. 144. – P. 1–10.
267. Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database / M. Simeckova [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2006. – Vol. 98. – P. 130–155.
268. Войцеховская О.К. Моделирование спектра поглощения диоксида азота в терагерцовом и инфракрасном диапазонах при высоких температурах / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // *Изв. вузов. Физика.* – 2014. – Т. 57, № 9/2. – С. 112–116.
269. Войцеховская О.К. Спектральные характеристики ¹⁴N¹⁶O₂ в диапазоне вращательных и колебательно-вращательных переходов при высоких температурах / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // *Сборник трудов XXI Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы».* Томск, 22-26 июня 2015 г. – Томск, 2015 – С. А28–А31. – Электрон. версия печат. публ. – URL: http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/21/Конференция%20А_%20Молекулярная%20спектроскопия%20и%20атмосферные%20радиационные%20процессы.pdf.
270. Voitsekhovskaya O.K. A database of NO₂ spectral line parameters at $T = 1000$ K / O.K. Voitsekhovskaya, O.V. Egorov, D.E. Kashirskii // *Abstracts of XVIII Symposium and School on “High Resolution Molecular Spectroscopy”.* Tomsk, June 30 – July 04, 2015. – Tomsk, 2015 – P. 20.
271. Войцеховская О.К. Высокотемпературная база данных параметров спектральных линий диоксида азота / О.К. Войцеховская, О.В. Егоров, Д.Е. Каширский // *Изв. вузов. Физика.* – 2015. – Т. 58, № 10/3. – С. 138–140.

272. Егоров О.В. Расчет интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ диоксида азота // Сборник трудов XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2016». Москва, 11-15 апреля 2016 г. – Москва, 2016 – Т. 2. – С. 45–46.
273. Voitsekhovskaya O.K. Calculating $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ spectral line parameters in an infrared range: A comparison of “global” and “local” effective operator methods / O.K. Voitsekhovskaya, O.V. Egorov, D.E. Kashirskii // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 165. – P. 47–53.
274. High Resolution Infrared Spectra of the ν_2 and $2\nu_1$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ / A. Cabana [et al.] // *Can. J. Phys.* – 1975. – Vol. 53 – P. 1902–1926.
275. Lafferty W.J. The High Resolution Infrared Spectrum of the $2\nu_2+\nu_3$ and $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ Vibration and Vibration-Rotation Constants of the Electronic Ground State of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ / W.J. Lafferty, R.L. Sams // *J. Mol. Spectrosc.* – 1977. – Vol. 66. – P. 478–492.
276. Diode Laser Spectra of the ν_2 Band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: The (010) State of NO_2 / J.-M. Flaud [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1980. – Vol. 84. – P. 234–242.
277. Diode Laser Measurements of Intensities, N_2 -Broadening, and Self-Broadening Coefficient of Lines of the ν_2 Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ / V. Malathy Devi [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 88. – P. 251–258.
278. Improved Line Parameters for the ν_3 and $\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ / C. Camy-Peyret [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1982. – Vol. 95. – P. 72–79.
279. The ν_1 Band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities / A. Perrin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1984. – Vol. 103. – P. 417–435.
280. Hirota E. High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules / E. Hirota. – Berlin: Springer-Verlag, 1985. – 233 p.
281. The ν_2 Band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ –Spin-Rotation Perturbations in the (010) State / A. Perrin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1988. – Vol. 130 – P. 168–182.
282. The far infrared spectrum of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Electron spin-rotation and hyperfine Fermi contact resonance in the ground state / A. Perrin [et al.] // *Mol. Physics*. – 1988. – Vol. 63, No 5. – P. 791–810.
283. New Measurements in the Millimeter-Wave Spectrum of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ / N. Semmoud-Monnanteuil [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1989. – Vol. 134 – P. 176–182.
284. The ν_2 and $2\nu_2-\nu_2$ bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Electron Spin-Rotation and Hyperfine Contact Resonances in the (010) Vibrational State / A. Perrin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – Vol. 160 – P. 456–463.
285. Cizek J. On the use of divergent series of vibrational spectroscopy. Two–and three-dimensional oscillators / J. Cizek, V. Spirko, O. Bludsky // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 99 – P. 7331–7336.

286. The $\nu_2+\nu_3$ and $\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities / A. Perrin // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – Vol. 168 – P. 54–66.
287. The $\nu_1+\nu_2$ Band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ / A. Perrin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – Vol. 171 – P. 354–357.
288. The $\{2\nu_3, 4\nu_2, 2\nu_2+\nu_3\}$ and $2\nu_3-\nu_3$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities / A. Perrin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 177. – P. 58–65.
289. The $\{\nu_1+2\nu_2, \nu_1+\nu_3\}$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities; Line Intensities in the $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Hot Band / J.Y. Mandin [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 181 – P. 379–388.
290. Broadening Parameters of NO_2 Lines in the 3.4 μm spectral region / V. Dana [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* – 1997. – Vol. 57, No 4. – P. 445–457.
291. Ab initio and experimental investigation of the vibrational energy pattern in N_2O_4 : the mid and near infrared ranges / Y. Elyoussoufi [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A.* – 1997. – Vol. 53 – P. 881–894.
292. Measurements of the NO_2 absorption cross-section from 42 000 cm^{-1} to 10 000 cm^{-1} (238-1000 nm) at 220 K and 294 K / A.C. Vandaele [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1998. – Vol. 59. – P. 171–184.
293. New High-Resolution Analysis of the $3\nu_3$ and $2\nu_1+\nu_3$ Bands of Nitrogen Dioxide (NO_2) by Fourier Transform Spectroscopy / T.M. Stephen [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 201. – P. 134–142.
294. Orphal J. A critical review of the absorption cross-sections of O_3 and NO_2 in the ultraviolet and visible // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2003. – Vol. 157. – P. 185–209.
295. Air-broadening parameters in the ν_3 band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ using a multispectrum fitting technique / D. Chris Benner [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 228. – P. 593–619.
296. New line positions analysis of the $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ band of NO_2 at 3637.848 cm^{-1} / F. Gueye [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2014. – Vol. 138. – P. 60–69.
297. Comment on “Radiative forcings for 28 potential Archean greenhouse gases” by Byrne and Goldblatt (2014) / R.V. Kochanov [et al.] // *Clim. Past Discuss.* – 2015. – Vol. 11. – P. 1985–2007.

Приложение А.

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2013617114

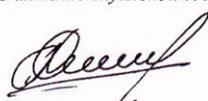
**TRAVA. Программа для моделирования процессов переноса
излучения в однородных и неоднородных
газово-аэрозольных средах**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (Томский государственный университет, ТГУ) (RU)*

Авторы: *Каширский Данила Евгеньевич (RU), Войцеховская Ольга Кузьминична (RU), Егоров Олег Викторович (RU)*

Заявка № **2013615417**
Дата поступления **28 июня 2013 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **01 августа 2013 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности


Б.П. Симонов




КОМПЕТЕНТНЫЙ ЦЕНТР
Федерального государственного
управления делами
Г. Михеев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2015617860

Программа расчета параметров спектральных линий
молекул H_2O , SO_2 и H_2S в инфракрасном и микроволновом
диапазонах "MIR spectra"

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный
университет» (RU)*

Авторы: *Егоров Олег Викторович (RU), Войцеховская Ольга
Кузьминична (RU), Каширский Данила Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2015614391

Дата поступления 28 мая 2015 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 23 июля 2015 г.

КОСЯКОВА ВЕРА
Ведущий документовед
управления делами
Г. Михеева

Исполнительный директор Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016618534

**Программа расчета параметров спектральных линий
молекулы диоксида азота с учетом
колебательно-вращательных резонансов и
спин-вращательного взаимодействия**

Правообладатель: **Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный
университет» (RU)**

Авторы: **Егоров Олег Викторович (RU), Войцеховская Ольга
Кузьминична (RU), Каширский Данила Евгеньевич (RU)**

Заявка № 2016615982

Дата поступления 08 июня 2016 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 02 августа 2016 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев
Г.П. Ивлиев

КОПИЯ ВЕРНА
Верный документооборот
Министерство
Г. Мисева

Приложение Б.

Пример использования высокотемпературных параметров спектральных линий NO_2 и SO_2 для решения прямой задачи оптики газовых сред

В данном приложении кратко описаны результаты определения перспективных длин волн для регистрации спектров поглощения выхлопных газов (H_2O , CO , CO_2 , NO , NO_2 и SO_2) реактивных двигателей до температур $T \leq 1000$ К согласно публикации автора [26]. Моделирование спектров поглощения выхлопа осуществлено методом полинейного счёта в опоре на экспериментальные и теоретические значения концентраций рассматриваемых газов. В качестве источников параметров спектральных линий применялись база данных HITEMP2010 и расчёты данной работы (в отношении NO_2 и SO_2). Геометрические размеры сопла брались из литературы и учитывалось поглощение десятиметрового слоя атмосферных газов. Помимо этого, проводилась оценка влияния поглощения аэрозольными частицами сажи и Al_2O_3 на спектры детектируемых газов.

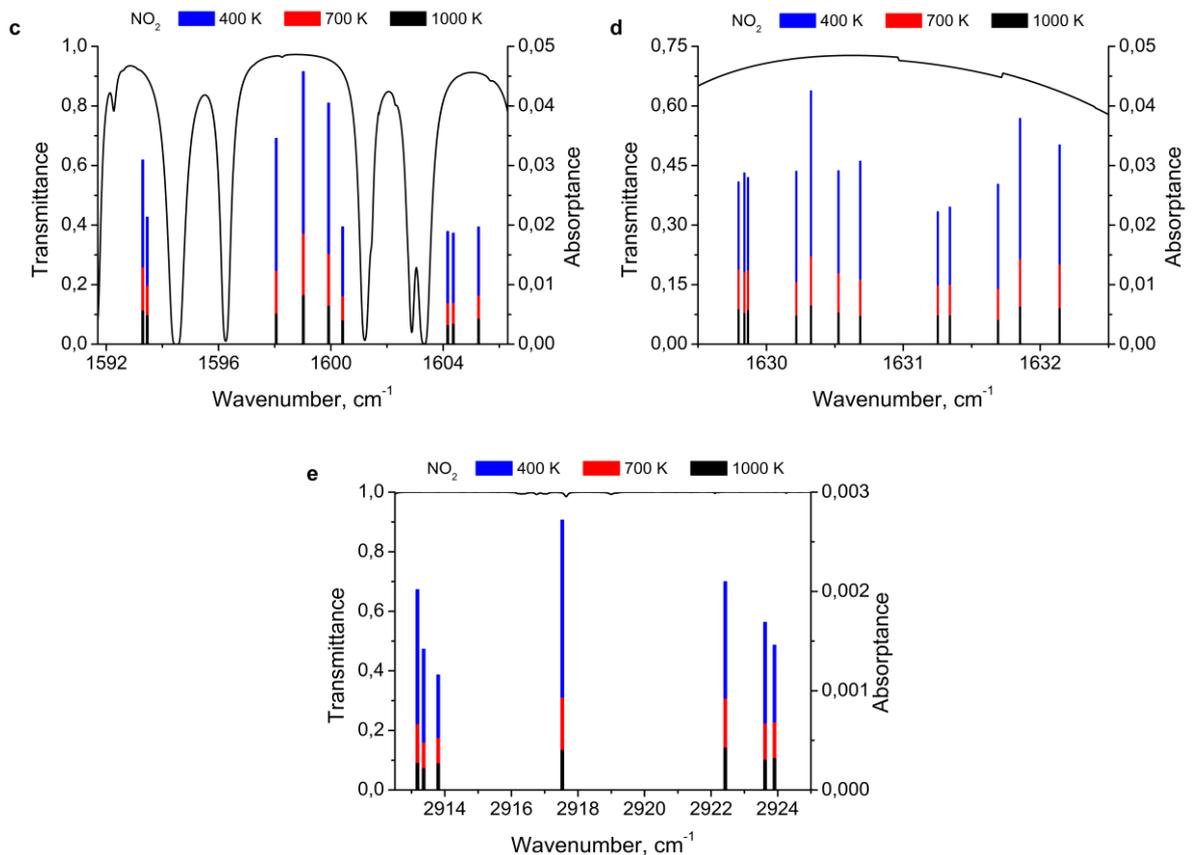


Рисунок Б.1 – Спектральные линии перспективные для регистрации NO_2 : сплошная линия – спектр пропускания атмосферы

На рисунках Б.1 и Б.2 приведены полученные в данной работе спектральные линии, перспективные для регистрации NO_2 и SO_2 в составе выхлопа. Необходимо отметить, что при поиске линий учитывалось поглощение интерферирующих газов, входящих в состав выхлопа. Например, сильные по интенсивности спектральные линии H_2O присутствуют в полосах поглощения других газов (рисунок Б.2).

В случае NO_2 спектральные линии, представленные на рисунке Б.1, соответствуют диапазонам сильных полос поглощения данного газа – ν_3 (1617 см^{-1}) и $\nu_1+\nu_3$ (2906 см^{-1}). В этих полосах показатель поглощения NO_2 , рассчитанный на основе параметров спектральных линий, полученных в главе 4 диссертации, согласуется с измеренными значениями PNNL в пределах ошибки измерений (рисунки 4.3в и 4.3д). Величина поглощения у спектральных линий NO_2 невелика (менее 0,05) в выбранных диапазонах. Однако этого достаточно для его уверенного детектирования. Об этом свидетельствуют результаты работы [20], в которой измерение концентрации NO_2 в выхлопе дизельного двигателя проводилось на частоте $1632,1 \text{ см}^{-1}$.

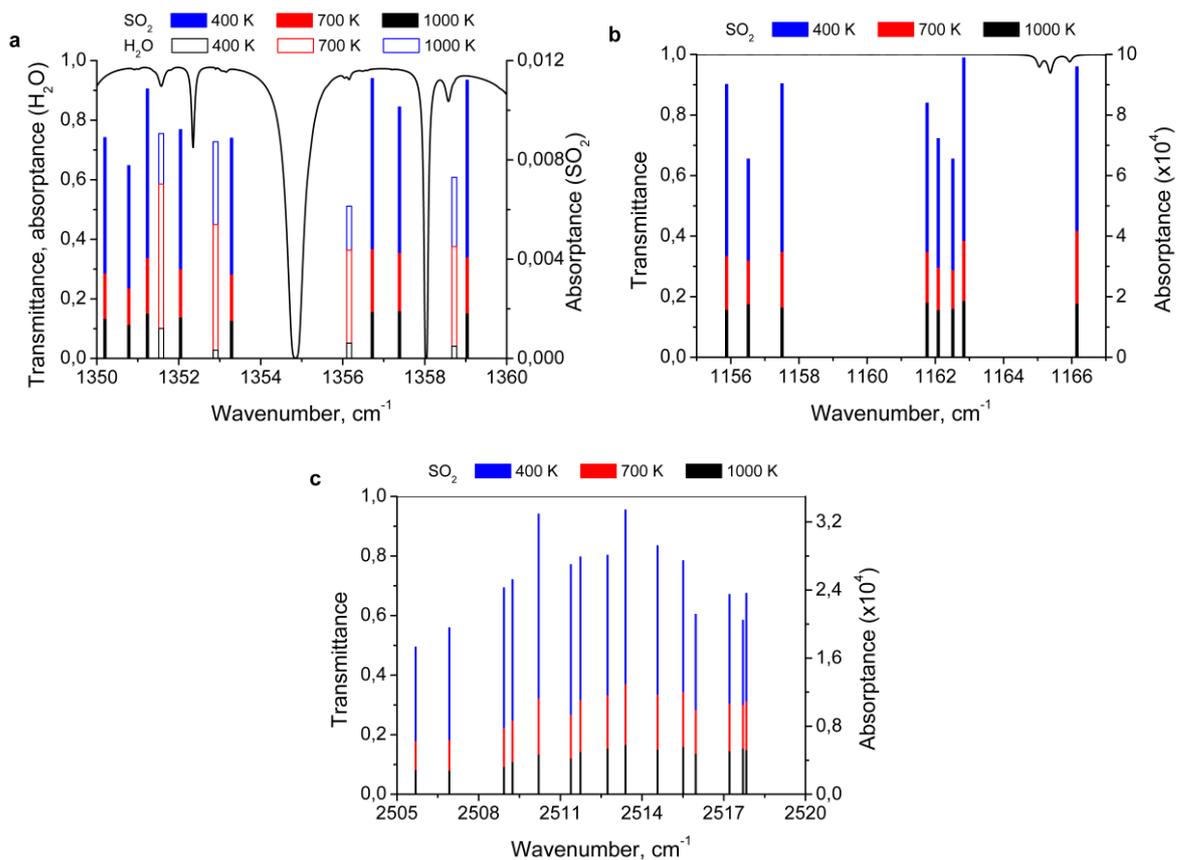


Рисунок Б.2 – Спектральные линии перспективные для регистрации SO_2 : сплошная линия – спектр пропускания атмосферы, прямоугольники без заливки – линии поглощения H_2O

В отобранных спектральных линиях SO_2 наблюдается очень малое поглощение ($< 0,01$), несмотря на то, что они расположены в наиболее сильных полосах поглощения этого газа – ν_1

(1152 cm^{-1}), ν_3 (1362 cm^{-1}) и $\nu_1+\nu_3$ (2500 cm^{-1}) (см. рисунки 3.10в, 3.10г и 3.10з и таблица 3.18). По этой причине детектирование SO_2 осуществляют за счёт использования многоходовых измерений или гетеродинных приёмников, например [17].

Из анализа поглощения сажевыми частицами следует, что его необходимо учитывать во всех рассмотренных диапазонах NO_2 и SO_2 . В том случае, если концентрация аэрозольных частиц сажи максимальна (самолетные двигатели старого типа), то величина поглощения этим частицами превышает поглощение спектральных линий SO_2 во всех рассмотренных интервалах и поглощение NO_2 в интервале 2910 – 2925 cm^{-1} . При учёте поглощения частицами Al_2O_3 детектирование спектров SO_2 оказывается возможным только в спектральном интервале 1350 – 1360 cm^{-1} , а спектральный интервал 2910 – 2925 cm^{-1} оказывается непригодным для регистрации спектров поглощения NO_2 .

Таким образом, результаты, представленные в данной приложении, являются примером использования высокотемпературных параметров спектральных линий NO_2 и SO_2 для приложений, связанных с разработкой дистанционных методов диагностики функционирования реактивных двигателей.

Приложение В.

Решение обратной задачи оптики газовых сред на основе высокотемпературных параметров спектральных линий газов

В работе [24] автора представлена апробация оптического метода для определения термодинамических параметров (температура и парциальное давление) газовых компонентов нагретых сред. Методика состоит из двух этапов. Сначала проводятся расчёты спектральных характеристик исследуемых газов для выбранных интервалов температуры и парциального давления в двух спектральных центрах, в которых будет осуществляться детектирование. Полученные спектральные зависимости после аппроксимируются полиномом по степеням температуры и парциального давления. Второй этап состоит из решения системы из двух нелинейных уравнений, правая часть которой (входные данные) представлена измеренными значениями спектральной характеристики.

Данный метод применялся для обработки экспериментальных коэффициентов пропускания факела, образованного сгоранием этилового спирта в приземном слое атмосферы. Измерения коэффициентов пропускания факела проводились в спектральных областях сильных полос поглощения H_2O (2,7 мкм) и CO_2 (4,3 мкм) на различных высотах (h) от ёмкости с топливом и при различных частотах крыльчатки (ω). Коэффициенты пропускания H_2O моделировались методом полинейного счёта в интервалах температур 800 – 1400 К с шагом $\Delta T = 25$ К и парциальных давлений $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,06 - 0,26$ атм с шагом $\Delta p = 0,02$ атм на основе параметров спектральных линий из базы данных HITRAN2010.

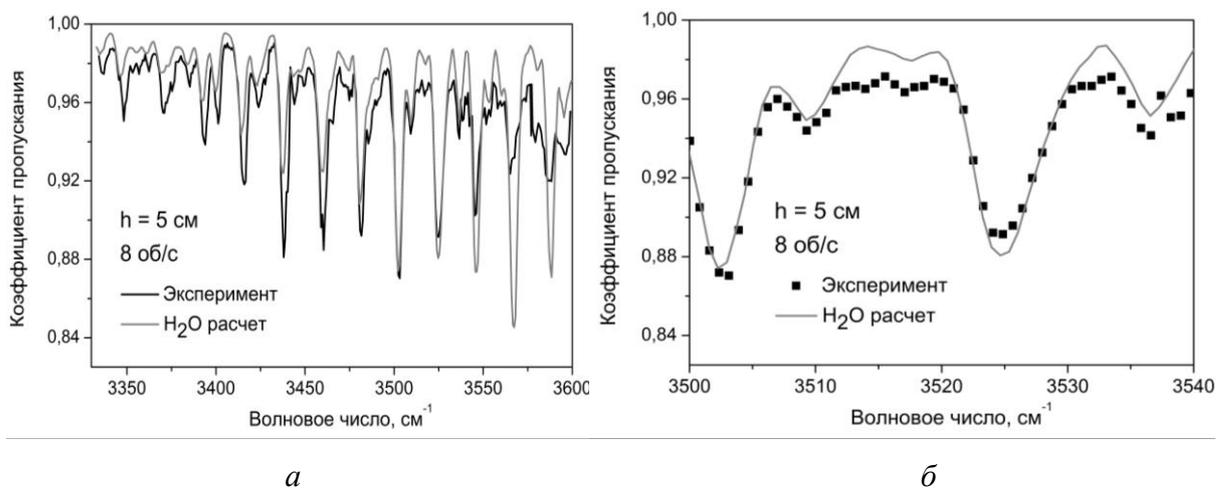


Рисунок В.1 – Экспериментальная и теоретическая спектральная зависимость коэффициента пропускания факела в области 2,7 мкм для $h = 5$ см и $\omega = 8$ об/с:

3330 – 3600 cm^{-1} (а), 3500 – 3540 cm^{-1} (б)

В результате решения системы уравнений, состоящей из аппроксимационных полиномов, определены значения температуры и парциального давления H_2O в исследуемом факеле из его спектров пропускания, зарегистрированных для различных h и ω . На рисунке В.1 приведён теоретический коэффициент пропускания H_2O , рассчитанный на основе найденных значений термодинамических параметров ($T = 1097 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,11322 \text{ атм}$), в сравнении с экспериментальными данными.

Таким образом, материал данного приложения является примером того, что для решения обратной задачи оптики нагретых газовых сред также необходимы значения высокотемпературных параметров спектральных линий газов. Причём, для описанной выше методики погрешность в значениях спектральных параметров является критической при определении термодинамических параметров.