

В.И. Стариков, Вл.Г. Тютюрев

МЕТОДЫ ТЕОРИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЕКТРОСКОПИИ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ

Дается краткий обзор теоретических исследований колебательно-вращательных спектров нежестких молекул, выполненных в лаборатории теоретической спектроскопии ИОА СО РАН. Особое внимание уделено молекулам типа H_2X , допускающим изгибное колебание большой амплитуды, и молекулам с инверсией типа H_3X .

Введение

Методы молекулярной спектроскопии находят широкое применение в различных областях знаний. В колебательно-вращательных (КВ) спектрах молекул проявляется структура молекул, а также характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Эти спектры широко используются в современной химии и молекулярной физике; исследование КВ-спектров имеет большое значение для решения ряда задач астрономии, метеорологии, атмосферной оптики и т.д.

Нежесткие молекулы привлекают пристальное внимание как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. Интерес к таким молекулам обусловлен, с одной стороны, той ролью, которую они играют в природе (достаточно указать на молекулу H_2O , в значительной степени определяющую поглощение солнечной радиации в атмосфере Земли в ИК-диапазоне) и, с другой стороны, тем, что при исследовании спектров аких молекул возникает ряд интересных фундаментальных проблем.

Какие молекулы нужно считать нежесткими? В общем случае к ним относятся такие молекулы, для которых не применимы приближения, основанные на решении задачи о гармоническом осцилляторе и жестком ротаторе. С этой точки зрения практически любая многоатомная молекула, находящаяся в высоковозбужденном колебательно-вращательном состоянии, должна рассматриваться как нежесткая. Однако для ряда молекул указанные приближения не работают уже для низких КВ-состояний, что связано с наличием в молекуле одного или нескольких колебаний большой амплитуды, либо с наличием сильных взаимодействий между колебательными и вращательными движениями. К таким молекулам относятся прежде всего легкие трехатомные молекулы типа H_2X (H_2O , CH_2 , H_2S , и т.д.), в которых атомы H могут совершать колебания большой амплитуды, квазилинейные молекулы ($HNNN$, $HNCO$, $HCNO$...), в которых один из концевых атомов (как правило, это легкий атом водорода) совершает движение большой амплитуды относительно линейной (или <почти> линейной) конфигурации молекулы, молекулы H_2S_2 , H_2O_2 , N_2H_2 и т.д.

Хорошо известен пример молекулы аммиака (NH_3), в которой атом азота проникает через плоскость, образованную атомами водорода, при этом совершается переход молекулы из одной конфигурации в другую. Другими представителями этого типа молекул являются молекулы H_3O^+ , CH_3^+ , SiH_3 ,

Большой класс нежестких молекул образуют молекулы с внутренним вращением, в которых одна группа атомов вращается относительно другой группы (молекулы CH_3NH_2 , CH_3OH , ...), молекулы с колебанием кольца ($O(CH_2)_3$, $OC(CH_2)_3$, ...).

И наконец, нежесткость молекулы является неотъемлемым свойством димеров и комплексов, в которых отдельные молекулы могут двигаться почти свободно друг относительно друга ($(HF)_2$, $(H_2O)_2$,...). В ряде молекул могут одновременно происходить различные типы колебаний большой амплитуды. Пример – молекула метанола, CH_3OH , в которой происходит вращение группы CH_3 и движение концевого атома H относительно симметричной конфигурации молекулы.

Происходящие в молекуле движения обусловлены формой потенциальной поверхности молекулы: минимум либо не является резко выраженным (для молекул с <мягким> изгибным

колебанием, рис. 1, а), либо имеется несколько минимумов. Число минимумов на потенциальной поверхности молекулы определяется числом реализуемых в процессе колебания большой амплитуды возможных конфигураций молекулы. На рис. 1, б в качестве примера приведено сечение потенциальной поверхности молекулы типа аммиака вдоль координаты ρ , описывающей инверсионное движение.

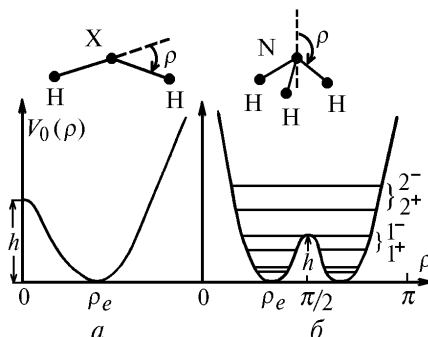


Рис. 1. Сечение потенциальной поверхности для нежестких молекул типа H_2X (а) и молекул с инверсией типа NH_3 (б) вдоль координаты ρ , описывающей колебание большой амплитуды

В Институте оптики атмосферы СО РАН интерес к нежестким молекулам связан прежде всего с легкими нежесткими молекулами типа H_2X или H_3X , входящими в состав атмосферы Земли либо присутствующими в качестве загрязняющих атмосферу примесей. Систематическое изучение проблем, возникающих при интерпретации спектров таких молекул, началось в конце 70-х годов при активной поддержке директора института академика В.Е. Зуева.

В статье дается краткий обзор исследований в этом направлении, проведенных в лаборатории теоретической спектроскопии ИОА СО РАН.

I. Проблемы, возникающие при интерпретации спектров нежестких молекул

При анализе колебательно-вращательных спектров молекул обычно используют эффективный вращательный гамильтониан H , параметры которого (спектроскопические постоянные) подбираются так, чтобы достичь наилучшего описания экспериментальных данных [1 – 7, 45, 46]. Применение таких гамильтонианов к КВ-спектрам нежестких молекул приводит к следующим проблемам.

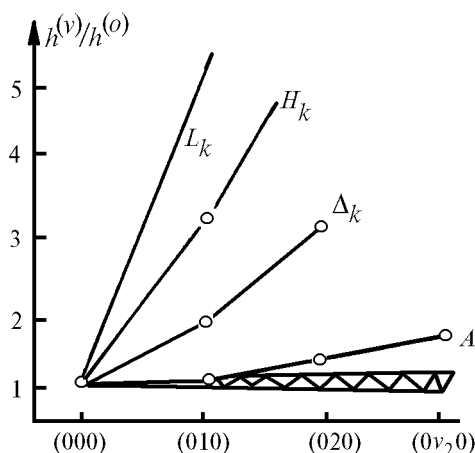


Рис. 2. Колебательная зависимость постоянных центробежного искажения молекулы H_2O . Заштрихованная часть – область допустимых изменений этих параметров согласно традиционной схеме

1. Спектроскопические постоянные сильно зависят от квантовых чисел, связанных с колебанием большой амплитуды. На рис. 2 показано поведение экспериментальных (полученных при обработке экспериментальных данных [4–7]) постоянных центробежного искажения

молекулы H_2O при возбуждении квантового числа $n = \nu_2$. Заштрихованная область на этом рисунке – это та область, в которой находятся эти постоянные для обычных полужестких молекул. В молекулах с инверсией эффект тунnelирования приводит к тому, что вращательные структуры уровней отдельных расщепленных компонент различны. Это проявляется в том, что спектроскопические параметры, относящиеся к симметричным (s) или антисимметричным (a) (по отношению к операции инверсии) компонентам существенно различны и это различие может достигать значений самих постоянных, например, в молекуле аммиака [8, 9]. Такая зависимость приводит к следующему практически важному вопросу: каким образом использовать информацию по низколежащим колебательным состояниям для предсказания вращательной структуры уровней высоколежащих колебательных состояний?

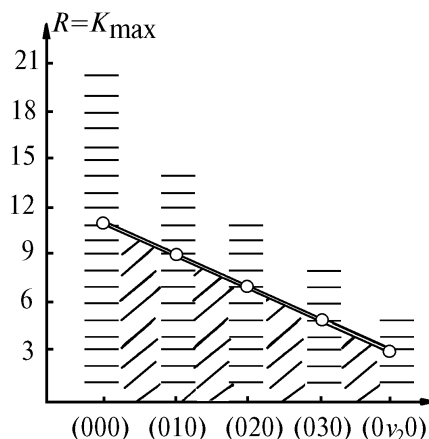


Рис. 3. Имеющиеся экспериментальные данные для молекулы воды (символически обозначенные горизонтальными черточками) и поведение радиуса сходимости обычно используемого для описания этих данных эффективного вращательного гамильтониана H_{ν} . Заштрихованная область – область сходимости этого гамильтониана

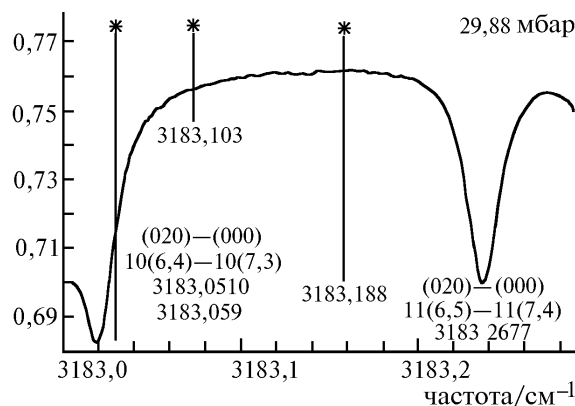


Рис. 4. Сравнение положений экспериментальных [10] линий поглощения воды с указанными в базах данных HITRAN и GEISA

2. Вторая проблема связана с аномальным поведением высоковозбужденных (с высокими значениями вращательных квантовых чисел J и K_a) вращательных состояний нежестких молекул типа H_2X . Это проявляется в расхождении стандартно используемых эффективных гамильтонианов. Так, например, для описания уровней энергий молекулы H_2O с $K_a \leq 15$ в гамильтониан молекулы нужно включать слагаемые, формально соответствующие 10 и 12 порядкам теории возмущений [4]. Все это приводит к большим погрешностям в вычисленных положениях спектральных линий. Рис. 3 дает представление об имеющейся спектральной информации для молекулы H_2O и показывает поведение радиуса сходимости R_k (по квантовому числу K) в зависимости от колебательного состояния. Стандартная модель гамильтониана

может быть использована для описания только части имеющейся информации, находящейся в области сходимости этого гамильтониана (заштрихованная область).

3. Эти проблемы имеют существенное значение для задач атмосферной оптики, в которых используются банки спектроскопических данных, для получения которых с необходимостью привлекаются теоретические расчеты и синтетические спектры. Так, рис. 4 дает пример сравнения в положениях экспериментальных линий [10] молекулы H_2O с положениями этих линий, рассчитанных по стандартным моделям гамильтониана (линии помечены звездочками) и занесенных в широко используемые банки спектральных данных HITRAN и GEISA. Это значит, что недостатки существующих теоретических моделей могут привести к ощутимым погрешностям в интерпретации атмосферных измерений.

II. Отделение колебательных переменных и эффективные гамильтонианы для нежестких молекул

Из изложенного ранее ясно, что КВ гамильтониан H нежесткой молекулы в общем случае зависит от координаты большого колебания, которую обозначим через ρ в отличие от координат q_j , описывающих гармонические колебания малой амплитуды:

$$H = H(q_i, p_j = -i\partial / \partial q_j; \rho, J_\rho = -i\partial / \partial \rho; J_x, J_y, J_z). \quad (2.1)$$

В формуле (2.1) J_α ($\alpha = x, y, z$) есть компоненты оператора углового момента вдоль молекулярно-фиксированной системы осей. Точное выражение для квантово-механического оператора H (гамильтониан Хоугена–Банкера–Джонса, ХБД) получен в [11, 12].

Идея предлагаемого подхода заключается в том, чтобы 1) при преобразовании H к эффективному гамильтониану H уже в нулевом приближении учесть все особенности потенциальной функции молекулы и 2) не проводить никаких разложений по координате большого колебания ρ . Это значит, что в схеме преобразования

$$H \rightarrow H \quad (2.2)$$

нулевое приближение H_0 включает помимо гамильтониана гармонических колебаний $H_0^{\text{small.vib.}}$ гамильтониан $H_0^{\text{L.vib.}}$, описывающий колебание большой амплитуды, т.е. $H_0 = H_0^{\text{small.vib.}} + H_0^{\text{L.vib.}}$, где

$$\begin{aligned} H_0^{\text{small.vib.}} &= 1/2 \sum_j \omega_j (p_j^2 + q_j^2); \\ H_0^{\text{L.vib.}} &= -\mu(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_0(\rho). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Заметим, что если гамильтониан H обладает плохой сходимостью по операторам углового момента, то в нулевое приближение следует включить слагаемое, наиболее полно описывающее торсионно-вращательное взаимодействие в молекуле (под торсионной переменной понимается любая переменная, описывающая нежесткое колебание). Подробно этот вопрос обсуждается в следующих разделах.

Преобразование (2.2) хорошо изучено для нормальных <полужестких> молекул и основано на точном решении задачи о гармоническом осцилляторе. Для гамильтониана $H_0^{\text{L.vib.}}$ точное решение задачи

$$H_0^{\text{L.vib.}} \psi_n(\rho) = E_n \psi_n(\rho) \quad (2.4)$$

неизвестно и это требует при реализации схемы (2.2) привлечения специальных математических методов. Наиболее удобным методом является метод контактных преобразований (КП) в супероператорной формулировке, развитой в [13–15]. Эта формулировка позволяет проводить контактные преобразования при любом выборе нулевого приближения. В соответствии с общей схемой метода КП [13–15], гамильтониан H (2.1) подвергается последовательным контактным преобразованиям

$$\tilde{H} = e^{-iS} H e^{iS} = \sum_{n \nu} P_{\nu n} H^{(n)} P_{\nu n}. \quad (2.5)$$

Если состояние, для которого строится эффективный гамильтониан, не находится в резонансе с другими, на преобразованный гамильтониан накладывается требование $[\tilde{H}, H_0] = 0$. Это эквивалентно диагональности по главным колебательным числам ν_j и n . Цель преобразования (2.2) состоит в том, чтобы устранить из исходного гамильтониана все члены $P_{\nu'n'} H^{(n)} P_{\nu n}$, связывающие невырожденные колебательные состояния $(\nu'n')$ и (νn) . В формуле (2.5) $P_{\nu n} = |\nu\rangle\langle\nu| \times P_n$, $|\nu\rangle$ – колебательная волновая функция, описывающая колебание малой амплитуды, а P_n – проекторы на торсионные состояния; смысл проекторов зависит от того, является ли спектр H_0 невырожденным или в его спектре имеют место вырождения или квазивырождения. Рассмотрим теперь несколько конкретных примеров построения эффективных гамильтонианов для различных типов нежестких молекул.

А. Эффективный вращательный гамильтониан для молекул типа $H_2 X$

Для этих молекул спектр гамильтониана $H_0^{\text{vib.}} = H_0^{\text{bend.}}$ является невырожденным, проекторы P_n определяются простым соотношением: $P_n = |n\rangle\langle n|$, где $|n\rangle = |\psi_n\rangle$. Преобразование (2.5) приводит к эффективному вращательному гамильтониану $H_{\text{rot}}^{(n)}$ для каждого колебательного состояния $(\nu n) = (V)$, который определяется формулой

$$H_{\text{rot}}^{(V)} = E^{(V)} + \sum_{xyz} \left\{ B_{\alpha}^{(V)} J_{\alpha}^2 + \frac{1}{4} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(V)} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} + \theta_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(V)} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} J_{\epsilon} J_{\eta} + \dots \right\}. \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) по форме имеет тот же вид, что и для полужестких молекул, однако соотношения, связывающие спектроскопические постоянные B , τ , ... с потенциалом и тензором инерции, существенно отличны. Например, формула для главного вклада $\tau^{(n)}$ (не зависящего от ν) в $\tau^{(V)}$ постоянную имеет вид [16]:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(n)} = -2 \sum_{sk} \frac{B_{\alpha}^{\beta}(n s) B_{\gamma}^{\delta}(s n)}{\omega_k + \Omega_{sn}} - 4 \sum_{s \neq n} \frac{B_{\alpha}(n s) B_{\beta}(s n)}{\Omega_{sn}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}. \quad (2.7)$$

Основное отличие от традиционного подхода [1–4] состоит в том, что главные вклады $B^{(n)}$, $\tau^{(n)}$, ... через волновые функции $\psi_n(\rho)$ существенно зависят от квантового числа $n = \nu_2$. Для группы резонирующих изгибно-колебательных состояний (m) и (m') эффективный гамильтониан принимает вид

$$H^{n, \nu; m, \nu 1} = \begin{pmatrix} H^{(n, \nu)} & h_{\nu\nu'}^{n m} \\ \text{э.с.} & H^{(m \nu')} \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

в котором э.с. означает эрмитово сопряженную часть гамильтониана. Вид операторов $h_{\nu\nu'}^{n m}$ определяется конкретным типом резонансных взаимодействий, однако зависимость $h_{\nu\nu'}^{n m}$ от вращательных операторов будет такой же, как и в модели полужесткой молекулы [17–19]. Эффективные гамильтонианы H могут быть приведены к эмпирически восстанавливаемому виду \tilde{H} так же, как и в полужесткой модели молекулы [45, 46, 64]. Например, для изолированного колебательного состояния (V) гамильтониан $\tilde{H}^{(V)}$ имеет вид

$$\tilde{H}^{(V)} = H_W^{(V)} = \sum a_{ij}^{(V)} J_z^i J_z^j + \sum b_{ij}^{(V)} J_z^i \{ J_z^j, J_{xy} \}. \quad (2.9)$$

Б. Эффективный гамильтониан для молекул с инверсией типа $H_3 X$

Для таких молекул потенциальная функция $V_0(\rho)$ из уравнения Шредингера (2.4) имеет два минимума, разделенных барьером h (см. рис. 1, б); собственные функции либо полносимметричны $|\psi_{n^+}\rangle = |n^+\rangle$, либо антисимметричны $|\psi_{n^-}\rangle = |n^-\rangle$ относительно операции инверсии. Энергии низших инверсионных состояний квазивырождены. Проекторы P_n имеют вид:

$P_n = |n^+ \rangle \langle n^+| + |n^- \rangle \langle n^-|$. Если не рассматривать случайных резонансов между инверсионной модой и другими колебаниями, то обобщенный метод КП преобразует гамильтониан H (2.1) к эффективному гамильтониану $H^{(n)}$ для пары состояний [20]

$$H^{(n)} = \begin{pmatrix} H_{n^+ n^+} & H_{n^+ n^-} \\ \text{э.с.} & H_{n^- n^-} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Иначе говоря, гамильтониан $H^{(n)}$ описывает совместно вращательную структуру уровней пары квазивырожденных состояний (n^+, n^-) , $n = 0, 1, \dots$. Разложение для диагональных блоков $H_{n^+ n^+}$, $H_{n^- n^-}$ имеет вид (2.6), причем формулы для $B^{(n)}$, $\tau^{(n)}$ остаются справедливыми (здесь $n = 0^+$, 0^- , 1^+ , \dots). Вид оператора H_{nm} рассмотрен в [21]. В том случае, когда инверсионное расщепление мало, недиагональную часть $H_{n^+ n^-}$ можно устранить дополнительным преобразованием [20], так что гамильтониан $H^{(n)}$ распадается на два чисто вращательных гамильтониана $H^{(n^+)} = H_{n^+ n^+}$ и $H^{(n^-)} = H_{n^- n^-}$.

В. Эффективный гамильтониан для молекул с внутренним вращением типа CH_3OH

Для молекулы метанола CH_3OH потенциальная функция $V_0(\rho)$ имеет синусоидальную форму с периодом $2\pi/3$, волновая функция $|\psi_{n\sigma}\rangle = |n, \sigma\rangle$ помимо главного торсионного числа n характеризуется индексом $\sigma = 0, 1, -1$, показывающим симметрию или периодичность волновой функции. Проекторы P_n имеют вид: $P_n = \sum_{\sigma} |n, \sigma\rangle \langle n, \sigma|$. Эффективный гамильтониан для группы торсионных подуровней $|n, \sigma\rangle$ принимает форму матрицы

$$H^{(n)} = \begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{0-1} \\ & H_{1-1} & H_{1-1} \\ \text{э.с.} & & H_{-1-1} \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

III. Зависимость спектроскопических параметров от колебательных квантовых чисел, соответствующих <мягким> деформационным колебаниям либо инверсионным движениям

В отличие от обычных формул для спектроскопических постоянных (СП), B, D, H, \dots в полужесткой модели молекулы Нильсена, Ама и др. [1–4] соотношения, связывающие СП ($B^{(n)}, D^{(n)}, H^{(n)}$ – постоянные, постоянные К- и l -удвоения и т.д.) с молекулярным силовым полем и тензором инерции, в развитом подходе учитывают возможность подбарьерного туннелирования атома X в молекулах с инверсией H_3X или линейризацию молекулы H_2X и зависят от высоты потенциального барьера h через волновые функции $\psi_n(\rho)$. Численные расчеты вращательной $B_z = A$ и кватричной Δ_k постоянной молекулы H_2O , проведенные совместно с Б.Н. Маханчевым и представленные на рис. 5, *a* и *b* соответственно, показывают действительно большую зависимость этих постоянных от <деформационного> квантового числа $n = \nu_2$ [16, 23, 24].

Различная крутизна кривых на этих рисунках объясняется тем, что параметр h , определяющий высоту барьера к линейной конфигурации в используемых в уравнении Шредингера потенциалах $V_0(\rho)$, различен. Для того чтобы проиллюстрировать зависимость поведения центробежных постоянных нежестких молекул типа H_2X от массы составляющих ее атомов, на рис. 5, *в* для примера приведены зависимости кватричной постоянной Δ_k для изотопов H_2O^{16} , H_2O^{18} , D_2O , рассчитанных с одним потенциалом $V_0(\rho)$. Из него ясно, что чем тяжелее молекула, тем слабее выражена зависимость параметров центробежного искажения от ν_2 . И наконец, на рис. 5, *г* представлены рассчитанные зависимости вращательной постоянной B_z для трех нежестких молекул: H_2O , NH_2 и CH_2 (для молекулы CH_2 барьер h к линейной конфигурации составляет около 900 см^{-1} [22]).

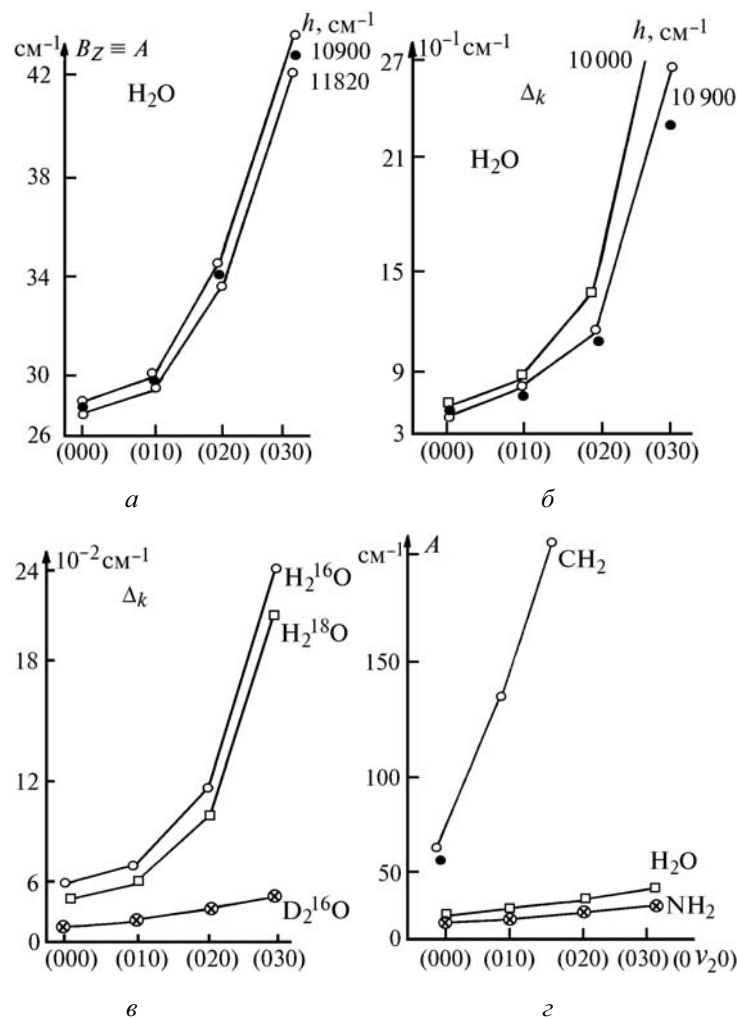


Рис. 5. Вычисленные (○, ■, ⊗) и экспериментальные (●) зависимости вращательных и кватерных постоянных центробежного искажения молекулы H₂O (а, б, в), NH₂ и CH₂ (з)

Мягкие деформационные моды колебаний вносят определенные особенности в правила формирования полиад резонирующих колебательных состояний в молекулах H₂X. Подобные полиады образуются в любой многоатомной молекуле, в которой между частотами основных колебаний существуют определенные соотношения. В частности, для молекулы H₂O полиады резонирующих состояний формируются по правилу $2\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_2 = p = 0, 1, 2, \dots$, следующему из выполнения соотношений $\omega_1 \cong \omega_3 \cong 2\omega_2$. В литературе уже отмечалось, что для молекулы H₂O эти правила в некоторых случаях не соблюдаются [28,29]. Результаты численных расчетов различных резонансных параметров (Ферми, Кориолиса и др.) для молекулы H₂O (проведенных совместно с С.Н. Михайленко) показали существование различных резонансов, не связанных с отмеченным выше условием. На рис. 6, а и б показаны зависимости резонансных параметров F_0 и F_k для резонанса Ферми. Хорошо видно, что, начиная с некоторого ν_2 значения резонансных параметров $F_0(n, n+3)$ и $F_k(n, n+3)$, связывающие колебательные состояния из различных полиад резонирующих состояний, сравнимы по величине с резонансными параметрами $F_0(n, n+2)$ и $F_k(n, n+2)$, связывающими состояния из одной полиады. Это значит, что при решении обратной спектроскопической задачи, т.е. при определении СП из экспериментальных данных, должно быть учтено влияние новых резонансных взаимодействий.

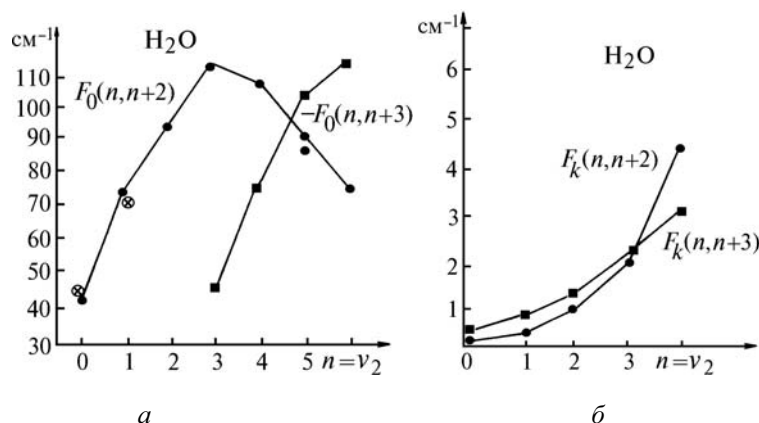


Рис. 6. Вычисленные зависимости параметров F_0 и F_k резонанса Ферми от колебательного состояния. Параметры $F_0(n, m)$ и $F_k(n, m)$ описывают взаимодействие состояний с квантовыми числами n и m

Задача определения зависимости СП от колебательного квантового числа ν_2 в молекуле H_2O допускает и аналитическое решение, которое было найдено в [25,27]. Так, зависимость спектроскопических постоянных $C_{lm}^{(n)}$, стоящих в редуцированном эффективном вращательном гамильтониане H_W (2.9) перед операторами J_z^l , описывается соотношением

$$C_{lm}^{(n)} = C_{lm}^{(0)} + (-1)^l \eta_m [A^{(n)} - A^{(0)}] (Y_n)^l, \quad (2.12)$$

в котором параметры η определяют различные подпоследовательности в H_W , а $A^{(n)} - A^{(0)} = \gamma(n) \exp[a(n)]$, $Y_n = W \exp\{a_4 a(n)\}$. Функции $\gamma(n)$ и $a(n)$ допускают разложение в ряд

$$\gamma(n) = \gamma_0 + \gamma_1 n + \dots, \quad a(n) = a_1 n + a_2 n^2 + \dots$$

Полученные соотношения отличаются от серийных разложений, используемых для обычных молекул, и позволяют описать большинство СП молекулы H_2O для состояний $(0, \nu_2, 0)$ ($\nu_2 = 0, 1, 2, 3, 4$) со средней точностью $2 \div 5\%$. Заметим, что формула (2.12) обладает тем замечательным свойством, что с ее помощью оператор $\Delta H^{(n)}$, описывающий в первом приближении изменение вращательной структуры в молекуле с возбуждением n , можно представить в виде

$$\Delta H^{(n)} = [A^{(n)} - A^{(0)}] \left\{ \frac{J_z^2}{1 + Y_n J_z^2} + \eta_1 \frac{J_x J_z^2}{1 + Y_n J_z^2} + \eta_2 \left[J_x, \frac{J_z^2}{1 + Y_n J_z^2} \right] \right\}, \quad (2.13)$$

причем для расчета $\Delta H^{(n)}$ необходимо знать всего 6 параметров: $\gamma_0, \eta_1, \eta_2, a_1, a_4$ и W .

Одним из наиболее интересных проявлений нежесткости в центробежном искажении молекул с инверсией являются экспериментально наблюдаемые различия во вращательной структуре, относящиеся к симметричному (s) и к антисимметричному (a) подуровням данного колебательного уровня. Новые соотношения для СП учитывают (через $\psi_n(\rho)$) зависимость СП от высоты потенциального барьера h и в предельном случае $h \rightarrow \infty$ переходят в известные в литературе соотношения для СП нормальных полужестких молекул. Конечность потенциального барьера и возможность туннелирования атома X через плоскость H_3 приводит к вкладам в центробежное искажение нового типа, которые <подавляют> обычные механизмы зависимости СП от n . Используя предложенный авторами подход, эти механизмы можно исследовать в чистом виде, понижая h от ∞ до 0, что соответствует формально непрерывному переходу от полужесткой молекулы к нежесткой.

Проведенный расчет [23, 31, 32] для молекулы типа аммиака NH_3 (рис. 7) действительно показывает возникновение неэквивалентности вращательных структур при понижении h и фиксированных остальных параметров. Рассмотрим молекулу NH_3 . Для нее реальное значе-

ние $h = h_{\text{NH}_3} \cong 2000 \text{ см}^{-1}$ и кривые с хорошей точностью проходят через экспериментальные значения разностей $D^a - D^s$. Физически эта неэквивалентность связана с тем, что B^s и D^s параметры при увеличении n в состояниях $(0, 0, 0, 0)$, $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 2, 0, 0)$, $(0, 3, 0, 0)$ испытывают более резкие изменения по сравнению со слабо меняющимися B^a , D^a (рис. 8).

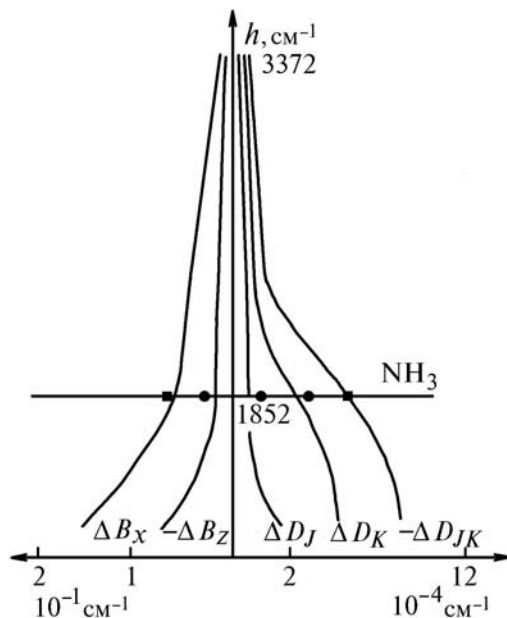


Рис. 7. Эволюция разностей $\Delta B = B^s - B^a$ и $\Delta D = D^s - D^a$ при понижении потенциального барьера h в молекуле с инверсией типа H_3X (●, ■ – экспериментальные разности для молекулы аммиака)

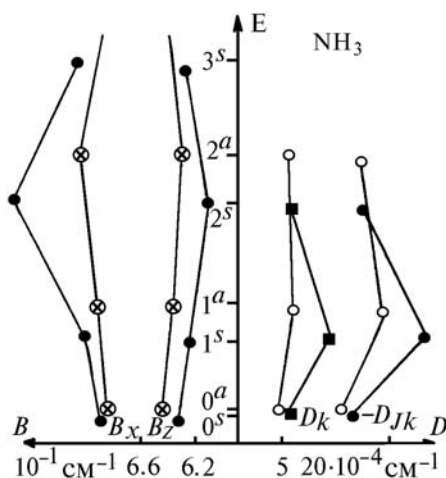


Рис. 8. Теоретические зависимости B и D параметров от энергий инверсионных состояний

Доминирующим механизмом, определяющим максимальное изменение B^s и D^s в ν_2 (см. рис. 8), является делокализация атома N в потенциальных ямах для s -состояний. Вычисление $|\psi_n(\rho)|^2$ показывает, что вероятность для атома N находиться около плоскости H_3 на расстоянии $0,1 \text{ \AA}$ в состоянии $(0, 1^s, 0, 0)$ по сравнению с $(0, 0^s, 0, 0)$ возрастает на порядок за счет подбарьерного туннелирования. В первом надбарьерном состоянии $(0, 2^s, 0, 0)$ эта вероятность возрастает еще на порядок, плоская конфигурация становится наиболее вероятной, в этом смысле ее можно назвать новой <равновесной> конфигурацией. В a -состояниях этот механизм не проявляется, так как вероятность плоской конфигурации равна нулю для всех $n = \nu_2$ и h . В состояниях $n\nu_2$ при $n > 2$ $\psi_n(\rho)$ все более быстро осциллирует, вклады в эффективные мо-

менты инерции от разных конфигураций усредняются и параметры B^s и B^a должны сближаться (рис. 8), что согласуется с данными [8,9].

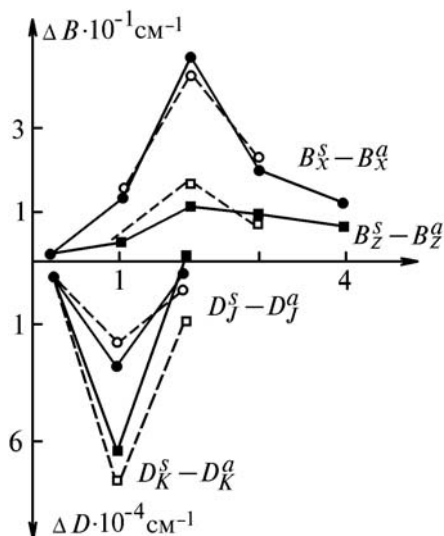


Рис. 9. Экспериментальные (○, □) и вычисленные (●, ■) разности $\Delta B = B^s - B^a$ и $\Delta D = D^s - D^a$ как функции квантового числа ν_2 в молекуле аммиака NH_3

В случае D -параметров основной механизм – это раскомпенсация вкладов от взаимодействия с ближайшими уровнями. Вклады в центробежное искажение от взаимодействия с верхними ($D_{\text{верх}}$) и нижними ($D_{\text{нижн}}$) колебательными состояниями той же моды имеют разные знаки. В обычной теории полужестких молекул (соответствующей $h = \infty$) $D_{\text{верх}} = \text{const} (\nu + 1)$, $D_{\text{нижн}} = \text{const} (-\nu)$, что приводит к компенсации зависимости от ν в главных вкладах $D_{\text{верх}} + D_{\text{нижн}} \cong \text{const}$. Понижение h намного сильнее возмущает подбарьерные s -состояния (в особенности ближайший к барьеру s -уровень), чем соответствующие a -состояния. Этим объясняется наблюдаемое поведение D^s, D^a , которые максимальны для ν_2 (рис. 9).

Эти выводы подтверждаются аналогичными расчетами для иона H_3O^+ , у которого распределение инверсионных уровней относительно барьера h несколько иное, чем в NH_3 [33–36]. В этом случае максимальная разность во вращательных постоянных $|B^s - B^a|$ наблюдается для ν_2 состояния, а максимальная разность $|D^s - D^a|$ – для основного инверсионного состояния.

IV. Производящие функции для эффективного вращательного гамильтониана нежестких молекул типа H_2O

Теория производящих функций возникла из потребностей высокоточного описания возбужденных вращательных состояний молекулы воды. Так, для основного состояния молекулы вращательные уровни энергий, извлеченные из экспериментальных данных, включают вращательные квантовые числа $J \leq 35, K_a \leq 20$ [37]. Эти данные известны с 1976 г., однако до недавних пор не было выполнено удовлетворительное теоретическое описание полного набора таких данных. Это связано прежде всего с тем, что обработка вращательных уровней энергий с помощью стандартных вращательных гамильтонианов теряет физический смысл, начиная с некоторого квантового числа K , превышающего радиус сходимости этого гамильтониана. Эффективный вращательный гамильтониан $H_{\text{рот}}$, записанный через производящие функции F и χ имеет вид

$$H_{\text{рот}} = F(\mathcal{J}, J_2) + 1/2 \{ (J_+^2 + J_2^2) \chi(\mathcal{J}, J_2) + \chi(\mathcal{J}, J_2) (J_+^2 + J_2^2) \} \quad (4.1)$$

либо в эквивалентной форме (для фиксированного J)

$$H_{\text{рот}}^J = F^J(J_2) + 1/2 \{ (J_+^2 + J_2^2) \chi^J(J_2) + \chi^J(J_2) (J_+^2 + J_2^2) \} .$$

Функции F и χ называются производящими функциями для стандартного уотсоновского гамильтониана H_w (2.9), так как разложение этих функций в ряд Тейлора в области сходимости приводит к разложению H_{rot} , по форме совпадающему с H_w (2.9) и коэффициенты этого разложения воспроизводят значения констант гамильтониана H_w .

Метод получения производящих функций основан на включении в нулевое приближение $H_0^{\text{L.vib.}} = H_0^{\text{ben}}$ оператора $\tilde{h}(\rho, J)$, наиболее полно описывающего изгибно-вращательное взаимодействие в молекуле. Для этого необходимо выполнить следующее.

1) Для уравнения Шредингера

$$H_0^{\text{ben}} \psi_n(\rho) = E_n \psi_n(\rho), \quad H_0^{\text{ben}} = -\hat{B} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_0(\rho), \quad (4.2)$$

где $\hat{B} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \mu(\rho) d\rho$, потенциальная функция $V_0(\rho)$ выбирается в форме, допускающей решение (4.2) в аналитическом виде. Параметры потенциальной функции $V_0(\rho)$ выбираются так, чтобы наилучшим образом восстановить частоты $\Omega_{n0} = E_n - E_0$ для колебания большой амплитуды.

2) Обратные тензоры инерции $B_\alpha(\rho)$ ($\alpha=x, y, z$) моделируются такими функциями $\tilde{B}_\alpha(\rho)$

$$B_\alpha(\rho) \rightarrow \tilde{B}_\alpha(\rho), \quad (4.3)$$

которые имеют качественно то же поведение при $\rho \rightarrow \pi, 0$, что и $B_\alpha(\rho)$ и которые допускают решение уравнения

$$\{H_0^{\text{ben}} + \tilde{h}(\rho, J)\} \psi_n(\rho, J_x^2, J_z^2) = h_n(J_x^2, J_z^2) \psi_n(\rho, J_x^2, J_z^2), \quad (4.4)$$

где $\tilde{h}(\rho, J) = \tilde{A}(\rho) J_x^2 + \tilde{B}(\rho) J_z^2$ в аналитическом виде для оператора $h_n(J_x^2, J_z^2)$ и функций $\psi_n(\rho, J_x^2, J_z^2)$.

Операторы h_n и функции ψ_n параметрически зависят от операторов углового момента J и J_z^2 , подобно тому, как в уравнении Борна–Оппенгеймера потенциал W_3 и электронные волновые функции ψ_3 параметрически зависят от оператора межъядерной координаты R . Уравнение (4.4) не является уравнением на собственные значения; динамической переменной является только переменная ρ . Главный вклад в производящую функцию F эффективного вращательного гамильтониана, который мы обозначим через F_0 , может быть представлен с помощью полученных операторов h через соотношение (индекс n опущен)

$$F_0 = h(J_x^2, J_z^2) - h(J=0) = E^{(J)} + \gamma^{(J)} G(J_x^2, J_z^2).$$

Эффективный вращательный гамильтониан H_G , построенный на основе производящих функций, можно записать в виде

$$H_G = \text{diag.} H_G + \text{n.diag.} H_G, \quad (4.5)$$

в котором

$$\text{diag.} H_G = \sum_{i=0} \gamma_i^{(J)} G^i, \quad \text{n.diag.} H_G = \sum_{r+j \geq 0} \gamma_{rj} J_x^{2r} \{G^j, J_{xy}^2\}.$$

Различные формы операторов $G(J_x^2, J_z^2)$ получаются для различных представлений функций $f(\rho)$, $\phi(\rho)$ из потенциала $V_0(\rho)$

$$V_0(\rho) = C_0 + C_1 f(\rho) + C_2 \phi(\rho), \quad (4.6)$$

при этом модельные функции $\tilde{B}_\alpha(\rho)$ строятся с помощью функций $f(\rho)$ и $\phi(\rho)$. Так, для $f(\rho) = 1/\rho^2$, $\phi(\rho) = \rho^2$ оператор G может быть записан в виде [39, 40]

$$G = \frac{2}{\alpha^{(J)}} \left(\sqrt{1 + \alpha^{(J)} J_z^2} - 1 \right). \quad (4.7)$$

Функции $E^{(J)}$, $\gamma^{(J)}$, $\alpha^{(J)}$ из (4.5), (4.7) допускают разложение в ряд по оператору J^2 , например,

$$E^{(J)} = E^{(0)} + E^{(1)} J^2 + E^{(2)} J^4 + \dots, \quad (4.8)$$

причем эти разложения, как правило, являются хорошо сходящимися. Для $f(\rho) = \text{th}\alpha(\rho - \rho_e)$, $\phi(\rho) = f(\rho)^2$ производящая функция F представима в виде [38,41]

$$F = \mu_1^{(J)} G + \frac{\mu_2^{(J)} G + \mu_3^{(J)} G^2 + \dots}{1 + \eta_1^{(J)} G + \eta_2^{(J)} G^2}. \quad (4.9)$$

Таблица 1

Сравнение качества восстановления χ вращательных энергий молекулы H_2O , проведенного с различными формами эффективного вращательного гамильтониана (подгонка до секстичных членов, $J \leq 10$)

Модель гамильтониана	L^*	Колебательное состояние			
		(0, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 2, 0)	(0, 3, 0)
Полином H_W	15	64	153	104	55
Паде $H [2/1; 1/1]$	15	10	35	–	–
Производящая функция H_G	15	4	10	11	3,4

* L – число варьируемых слагаемых, χ – стандартное отклонение:

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [(E_i^{\text{выч}} - E_i^{\text{экс}}) / \delta_i]^2}{I - L}},$$

в котором δ_i – экспериментальные погрешности измерения. В случае, если проводится невзвешенная обработка по методу наименьших квадратов, то качество обработки характеризуется средним отклонением σ , определяемой формулой $\sigma = \sqrt{\Sigma / (I - L)}$, в которой Σ означает сумму квадратов отклонений $\Sigma = \sum_{i=1}^I (E_i^{\text{выч}} - E_i^{\text{экс}})^2$ между вычисленными $E_i^{\text{выч}}$ и экспериментальными $E_i^{\text{экс}}$ данными; I обозначает число экспериментальных данных.

Процедура построения производящей функции допускает обобщение, которое основано на включении в нулевое приближение (4.2) слагаемых

$$\tilde{W}_M(\rho, J) = \sum_{i=0}^M \tilde{w}_i^{(J)}(\rho) J_z^{2i}, \quad (4.10)$$

содержащих степени оператора J_z^2 [43]. В частности, для первого из рассмотренных потенциалов оператор G может быть выражен через J зависящие параметры $\alpha_n^{(J)}$ в форме

$$G(M) = \frac{2}{\alpha_1^{(J)}} \left\{ \sqrt{1 + \sum_{n=1}^M \alpha_n^{(J)} J_z^{2n}} - 1 \right\}, \quad (4.11)$$

которая может рассматриваться как обобщение производящей функции G (4.7).

Многочисленные примеры, приведенные в [38–44], показывают, что использование производящих функций позволяет улучшить качество описания экспериментальных данных на порядок (по величине стандартного отклонения χ , табл. 1) по сравнению с полиномиальным гамильтонианом и в некоторых случаях в несколько раз по сравнению с гамильтонианом в Паде-форме. Типичный пример показан в табл. 1 и 2 [43], где представлены статистические характеристики и максимальные погрешности $\Delta E_{\text{max}} = \max |E^{\text{выч}} - E^{\text{экс}}|$ в восстановлении экспериментальных данных молекулы воды.

Статистические характеристики и максимальные погрешности ΔE_{\max} в описаниях экспериментальных колебательно-вращательных уровней энергии молекулы H_2O [43] (фрагмент, L – число варьируемых параметров)

Характеристики	Колебательное состояние (0, 0, 0), 121 уровень энергий до $J, K \leq 10$	
	Производящая функция H_G	Полином H_W
$\Sigma \text{ см}^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$
$\sigma, \text{ см}^{-1}$	0,0045	0,071
$\Delta E_{\max}, \text{ см}^{-1}$	0,013	0,252
$\Delta E = E^{\text{выч}} - E^{\text{экс}} < 0,010$	96 %	16 %
$0,010 < \Delta E < 0,015$	4 %	7 %
$0,015 < \Delta E < 0,050$	–	15 %
$0,050 < \Delta E < 0,300$	–	42 %
L	13	15

V. Современное состояние теории и расчетов колебательно-вращательных энергий и спектров молекулы H_2O в ИК-диапазоне

Водяной пар – один из основных поглощающих компонентов инфракрасного излучения в атмосфере. В наиболее распространенных банках спектроскопических данных HITRAN и GEISA молекула H_2O классифицируется как молекула N 1 по значимости для атмосферно-оптических исследований. Этим обусловлены устойчивый интерес к ее изучению и исключительно большое число как экспериментальных, так и теоретических исследований ее спектров (см., например, [4–7, 47–55] и приведенные там ссылки). К настоящему времени экспериментально изучена вращательная структура более 120 полос десятка изотопических модификаций при различных давлениях, оптических толщах, температурах и с различным спектральным разрешением. Кроме того, осуществлены измерения переходов с рекордно-возбужденных вращательных состояний в спектрах пламен с $T = 3\,000\text{ K}$, позволившие экспериментально определить чисто вращательные уровни до $11\,000\text{ см}^{-1}$ [37], что во много раз превышает энергии основных колебаний и практически достигает энергии потенциального барьера к линейной конфигурации молекулы. Наличие столь богатой экспериментальной информации и ярко выраженные эффекты жесткости сделали молекулу H_2O своего рода <пробным камнем> многих теоретических моделей [38–43, 48–55, 58–60, 62, 63, 65]. Можно выделить следующие исторически сложившиеся основные направления исследований в теории КВ-спектров жестких молекул типа H_2O .

A. Полиномиальная модель

Начиная с классических работ Ама, Нильсена, Ватсона [1–4, 45, 46], традиционная теоретическая модель основывается на эффективном гамильтониане H_W , который для изолированных колебательных состояний является чисто вращательным и представляется как степенное разложение оператора вращательной энергии по операторам компонент углового момента J_α (2.9). Фло и Ками-Перре [17, 18] обобщили эту модель на резонансно-взаимодействующие состояния, введя в модель в явном виде <резонансные блоки> с учетом главных членов также в полиномиальном виде. Большинство работ по интерпретации и обработке спектров H_2O выполнено на основе этой модели.

Как уже отмечалось, эта модель имеет область применимости, ограниченную радиусом сходимости степенных разложений (см. рис. 3). Качество расчетов резко ухудшается с возрастанием квантовых чисел K_a и ν_2 .

B. Модели типа <rigid-bender> (RB), <semi-rigid-bender> (SRB), <nonrigid-bender> (NRB)

В связи с недостаточно физически обоснованными приближениями модели A в [47–55] было предложено вообще отказаться от идеи эффективного вращательного гамильтониана. Вместо этого Банкером, Хоем, Ландсбергом и др. [47–49] была разработана серия более сложных моделей, основанных на преобразованиях к <изгибно-вращательным> гамильтонианам.

Лучшая модель этой серии работ приводит к гамильтониану H_{NRB} [47] (модель <nonrigid-bender>). Исходные приближения являются физически более корректными, чем в модели (А). Однако сложность модели и отсутствие эффективной параметризации не позволили выйти на уровень экспериментальной точности в этом направлении.

В. Расчеты из потенциальной функции взаимодействия ядер как на основе <ab initio> потенциальных поверхностей, так и из обратной спектроскопической задачи [51–54].

В литературе известны также модели <смешанного типа>, имеющие отдельные элементы моделей (А) и (В), в частности использующие координаты Радо для изгибно-вращательной части и феноменологические эффективные параметры типа (А) одновременно [65].

Преимущества. Физически обоснованный учет внутримолекулярных взаимодействий; качественное описание совокупности колебательных состояний; одновременный учет закономерностей распределения колебательно-вращательных состояний для различных изотопических модификаций.

Недостатки. Расчеты не выходят на экспериментальную точность, несмотря на качественно правильную общую картину. Например, в последних работах в этом направлении [55] в рамках <глобальной обработки> 120 колебательных состояний 10 изотопических модификаций, с включением энергий $0 \leq E \leq 18\,300 \text{ см}^{-1}$ до $\Sigma(v_i) \leq 6$ и $J_{\text{max}} \leq 10$ получено стандартное отклонение $0,24 \text{ см}^{-1}$, дающее представление об усредненной погрешности расчета. Это позволяет получить весьма надежные данные о геометрии и силовом поле молекулы, но не обеспечивает достаточной точности для атмосферно-оптических приложений.

Г. Эффективные гамильтонианы с улучшенной сходимостью

Здесь можно выделить:

– феноменологические модели (типа гамильтонианов в форме Паде [57, 59–63], Бореля [58] и дробно-рациональных форм, <оптимизированных> по вариационному принципу Ритца [56]);

– модели, основанные на учете специфики деформационно-вращательных взаимодействий – производящие функции [38–43]. Основные черты этих моделей рассмотрены в предыдущих разделах.

В заключение раздела рассмотрим современное состояние проблемы описания высоковозбужденных вращательных состояний молекулы.

А. Вращательные энергии. Чисто вращательные уровни энергии для основного состояния молекулы до $11\,000 \text{ см}^{-1}$ ($J \leq 35$, $K_a \leq 20$) получены Ками-Перре и Фло в [37]. Эти авторы нашли, что полиномиальный эффективный гамильтониан H_w не позволяет описать уровни энергий с $K_a \geq 15$ с приемлемой точностью, несмотря на то, что содержит слагаемые с очень высокой степенью операторов углового момента. Применение новых методов (RB, NRB, метод Бореля, ...) не привело к точности описания высоковозбужденных вращательных энергий с $K_a \cong 20$, сравнимой с экспериментальной точностью.

Реальное улучшение качества описания этих состояний было достигнуто в Лаборатории теоретической спектроскопии ИОА. Первые применения G -функций в форме (4.7) (использовались слагаемые до G^3) позволили описать все уровни энергий до J , $K_a \leq 20$ с точностью меньше 1 см^{-1} [39, 40]. Использование 26 параметров в гамильтониане H_G (4.5) и производящих функций F и χ в форме (4.9) позволило получить в подгонке 428 уровней энергий до J , $K_a \leq 20$ для суммы квадратов отклонений Σ значение, равное $1,43 \text{ см}^{-2}$, что соответствует $\Delta E_{\text{max}} = 0,2 \text{ см}^{-1}$ для $J = 20$ и $\sigma = 0,06 \text{ см}^{-1}$ (определение величин Σ , σ и стандартного отклонения χ , характеризующих качество обработки, дано в табл. 1). Вычисления с использованием Паде аппроксимантов в приведенной форме [61] дает такой же результат. Расширенный набор из 35 подгоночных параметров в Паде-аппроксимантах приводит к $\sigma = 0,03 \text{ см}^{-1}$ и к $\chi = 8,5$ [59,60]. Предложенная недавно <смешанная> модель гамильтониана молекулы [65] приводит к той же точности расчета, что и в [59,60] (за исключением уровней энергий с $J = K_a = 19$ и 20).

Результаты наиболее аккуратного вычисления с использованием G -функций описаны в [66]. Для 560 экспериментальных вращательных уровней основного состояния H_2O до $J = 35$

получено значение $\chi = 2,1$. Сравнение расчетов уровней энергий до $J, K_a \leq 20$, проведенных различными методами, представлено в табл. 3.

Б. 1-я и 2-я триады резонансных состояний. До недавнего времени вычисления уровней энергий, центров линий и интенсивностей проводились с использованием стандартной модели для эффективного гамильтониана, описывающего полиаду резонирующих состояний [5–7]. Новые FTS-измерения спектра молекулы воды в диапазоне $2\,000\text{--}6\,600\text{ см}^{-1}$ (длина пути – 288 м, давление до 30 млбар) были выполнены Кепплер, Винневиссер и др. [10] в лаборатории физико-химического инситтута при Юстус-Лейбиг университете г. Гиссена (Германия). Идентификация и обработка этого спектра осуществлялась с использованием G -функции. Было найдено несколько сот новых экспериментальных линий поглощения с высокими значениями квантовых чисел J и K .

Таблица 3

Сравнение качества восстановления вращательных энергий молекулы H_2O до $J, K \leq 20$, проведенного с различными формами эффективного вращательного гамильтониана

Характеристики	Паде-форма гамильтониана [60]	<Радо> гамильтониан* [65]	G -функции [66]
χ	6,7	5,8	1,8
ΔE_{\max} (см^{-1})	0,16	0,347	0,034
ΔE_{\max} ($\text{см}^{-1}, J=20$)	0,096	4,911	0,012
σ	0,03		0,007
L	35	39	37

* Без $J = K_a = 19$ и $J = K_a = 20$.

В. ν_2 -состояния. Изучение серии полос $\nu_2, 2\nu_2, \dots$ является важным для понимания внутримолекулярных взаимодействий в молекуле, т.к. эффекты нежесткости резко возрастают с возбуждением <изгибной> моды (рис. 3). <Глобальное> вычисление вращательных энергий из потенциала молекулы [55] не дает той точности, которая необходима для атмосферных приложений. Поэтому представляет интерес использование G -функций для этих целей. В [38–43] показано, что такое использование приводит к улучшению качества описания (по величине χ) в 2–3 раза в сравнении с Паде-моделями и на порядок больше в сравнении с полиномиальными моделями. Одновременная обработка вращательных энергий $(0, \nu_2, 0)$ состояний ($\nu_2 = 0, 1, \dots, 4$) с использованием G -функций проведена в [42]. Применение G -функций к описанию новых экспериментальных FTS-данных позволило идентифицировать и обработать все переходы, относящиеся к полосе $4\nu_2 (J \leq 13, K_a \leq 5)$ с $\sigma = 0,002\text{ см}^{-1}$.

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул // М.: ИЛ, 1949. 647 с.
2. Amat G., Nielsen H.H., Torrago C. Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules. / New York: M. Dekker, Inc. 1971, 519 p.
3. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbuch der Physik. 1959. V. 37/1. P. 173–313.
4. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Mol. Phys. 1976. V. 32. N 2. P. 523–537.
5. Kuro E. // J. Mol. Spectr. 1981. V. 88. N 1. P. 167–174.
6. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Spectroch. Acta. 1973. V. 29 A. P. 1711–1715.
7. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Maillard J.P.O. // J. Phys. Lett. 1980. V. 41. N 2. L–23–L–26.
8. Urban S., Spirko V., Papousek D., McDowell R.S., Nereson N.G., Belov S.P., Gershtein L.I., Maslovski A.V., Krupnov A.F., Curtis J., Rao K.N. // J. Mol. Spectr. 1980. V. 79. N 2. P. 455–495.
9. Belov S.P., Gershtein L.I., Krupnov A.F., Maslovski A.V., Urban S., Spirko V., Papousek D. // J. Mol. Spectr. 1980. V. 84. N 1. P. 288–304.
10. Kerppler K.A., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Narahari K., Rao, Mikhailenko S.N., Starikov V.I., Tyuterev V.I.G. // SPIE Proceedings, 1993. V. 2205.
11. Hougen J.T., Bunker P.R., Johns J.W.G. // J. Mol. Spectr. 1970. V. 34. P. 136–172.
12. Papousek D., Stone J.M.R., Spirko V. // J. Mol. Spectr. 1973. V. 48. P. 17–37.
13. Макушкин Ю.С., Тютёрев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Н.: Наука, 1984. 240 с.
14. Makushkin Yu.S., Tyuterev V.I.G. // Phys. Lett. 1974. V. 47 A. N 2. P. 128–131.

15. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. // Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеороиздат, 1987. 247 с.
16. Starikov V.I., Machancheev B.N., Tyuterev V.I.G. // J. Phys. Lett. 1984. V. 45. L-11-L-15.
17. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectr. 1974. V. 51. P. 142-150.
18. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Mol. Spectrosc. 1976. V. 59. P. 327-337.
19. Kwan Y. Y. // J. Mol. Spectr. 1978. V. 71. N 1-3. P. 260-280.
20. Стариков В.И., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1981. 51. N 2. С. 268-277.
21. Перевалов В.И., Стариков В.И., Тютюрев Вл.Г. // Известия вузов. Физика. 1981. N 2. С. 22-26.
22. Bunker P.R., Jensen P., Kraemer W.P., Beardsworth R. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 7. P. 3724-3734.
23. Стариков В.И., Маханчеев Б.Н., Тютюрев Вл.Г. // Спектроскопия атмосферных газов. Н.: Наука, 1982. С. 34-54.
24. Стариков В.И., Маханчеев Б.Н., Тютюрев Вл.Г. // Изв. вузов. Физика. 1984. Т. 9, С. 75-80.
25. Стариков В.И., Тютюрев Вл.Г. // Изв. вузов. Физика. 1982. N 8. С. 93-96.
26. Стариков В.И., Тютюрев Вл.Г. // Изв. вузов. Физика. 1982. N 10. С. 59-61.
27. Starikov V.I., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectr. 1982. V. 95. P. 288-296.
28. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // Can. J. Phys. 1988. V. 66. P. 997-1011.
29. Быков А.Д., Наменко О.В., Саница Л.Н. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 10. С. 1115-1119.
30. Стариков В.И., Михайленко С.Н. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 6. С. 576-583.
31. Стариков В.И., Маханчеев Б.Н., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 467-470.
32. Стариков В.И., Лазаускас В.М., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. N 2. С. 311-313.
33. Поздняков А.А., Стариков В.И. // Оптика атмосферы. 1990. V.3. N 7. С. 710-715.
34. Поздняков А.А., Стариков В.И., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. N 2. С. 271-274.
35. Стариков В.И., Поздняков А.А., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. N 2. С. 302-307.
36. Поздняков А.А., Стариков В.И. // Изв. вузов. Физика. 1990. N 9. С. 111-114.
37. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Maillard J.P. // Mol. Phys. 1976. V.32. P.499-521.
38. Стариков В.И., Толмачев В.И., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. N 2. С. 473-476.
39. Тютюрев Вл.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. Микроволновая спектроскопия и ее применения. Научный совет по спектроскопии. М, 1985. С. 6-64.
40. Тютюрев Вл.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. // ДАН СССР. 1987. Т. 297. N 2. С. 345-349.
41. Стариков В.И., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. N 1. С. 75-79.
42. Стариков В.И., Ташкун С.А., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия 1991. Т. 70. N 6. С. 1216-1222.
43. Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectr. 1992. V. 151. N 1. P. 130-147.
44. Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectr. 1992. V. 151. N 1. P. 97-129.
45. Watson J. K. G. // Mol. Phys. 1968. V. 15. N 5. P. 479-490.
46. Watson J. K. G. // J. Chem. Phys. 1976. V. 46. N 5. P. 1935-1949.
47. Jensen P. // Computer Physics Repots. 1983. V. 1. N 1. P. 1-55.
48. Hoy A.R., Bunker P. R. // J. Mol. Spectr. 1974. V. 52. N 3. P. 439-456.
49. Jensen P. // J. Mol. Spectr. 1989. V. 133. P. 438-460.
50. Jensen P. // J. Mol. Spectr. 1988. V. 128. N 2. P. 478-501.
51. Carter S., Handy N.C., Sutcliffe B.T. // Mol. Phys. 1983. V. 49. N 3. P. 745-748.
52. Carter S., Handy N.C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 8. P. 4294-4301.
53. Johnson B.R., Reinhardt W.P. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 8. P. 4538-4556.
54. Bacic Z., Walt D., Light J.C. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 2. P. 947-955.
55. Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 133. P. 438-460.
56. Burenin A. V. // Mol. Phys. 1992. V. 75. P. 305-309.
57. Белов С.П., Козин И.Н., Полянский О.Л., Третьяков М.Ю., Зобов Н.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. N 6. С. 1244-1248.
58. Polynsky O.L. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 112. N 1. P. 79-87.
59. Головкин В.А., Тютюрев Вл.Г., Буренин А.В. // Микроволновая спектроскопия и ее применения. Научный совет по спектроскопии. Москва, 1985. С. 343-355.
60. Головкин В.Ф., Тютюрев Вл.Г., Буренин А.В. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. N 4. С. 764-768. Т. 53. N 4. С. 666-672.
61. Тютюрев Вл.Г., Буренин А.В., Перевалов В.И., Стариков В.И. // Изв. вузов. Физика. 1985. N 8. Т. 28. С. 32-37.
62. Burenin A. V. // J. Mol. Spectr. 1990. V. 140. N 1. P. 54-61.
63. Burenin A. V., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectr. 1984. V. 108. N 1. P. 153-154.
64. Перевалов В.И., Тютюрев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 51. С. 644-650.
65. Coudert L. H. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 154. P. 427.
66. Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N. // J. Mol. Spectrosc. (to be published).

V. I. Starikov, V. I. G. Tyuterev. **Methods of Intramolecular Interaction Theory in Spectroscopy of Nonrigid Molecules.**

A brief review is given of theoretical analysis of vibration-rotation spectra of nonrigid molecules. The work was done in the Laboratory of Theoretical Spectroscopy at the Institute of Atmospheric Optics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Particular attention is paid to molecules of H_2X type with bending vibration of large amplitude as well as to molecules of H_3X type with inversions.