

В.И. Перевалов, О.М. Люлин, Ж.-Л. Теффо¹

Глобальное описание интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена. Подход и расчетные формулы

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
¹Лаборатория молекулярной физики и приложений ИЦНИ
 и Университета им. Пьера и Марии Кюри, г. Париж, Франция

Поступила в редакцию 13.08.2001 г.

Представлена полуэмпирическая методика глобальных расчетов интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена, разработанная в рамках метода эффективных операторов.

Введение

Серия наших работ последних лет [1–14] посвящена проблеме глобального моделирования спектров высокого разрешения линейных трехатомных молекул CO₂ и N₂O. Это моделирование проводилось в рамках метода эффективных операторов. Моделировались два параметра спектральных линий: центр и интегральная интенсивность. В этих работах показано, что созданные нами модели не только воспроизводят, но и предсказывают как центры, так и интенсивности спектральных линий с точностью, приближающейся к точности современного эксперимента. В последующих работах [15, 16] глобальное моделирование было распространено на центры линий четырехатомной линейной молекулы ацетилена. Настоящая же работа посвящена глобальному моделированию интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов этой молекулы.

Интенсивность линии. Сила линии

Интенсивность линии поглощения $S_{b \leftarrow a}(T)$ на колебательно-вращательном переходе $b \leftarrow a$, см⁻¹/(мол·см⁻²), при температуре T , К, дается известным выражением

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C g_a \nu_{b \leftarrow a} \frac{\exp(-hcE_a / kT)}{Q(T)} \times [1 - \exp(-h\nu_{b \leftarrow a} / kT)] W_{b \leftarrow a}, \quad (1)$$

где c – скорость света; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; C – долевое содержание данного изотопа в исследуемом образце; g_a – статвес нижнего уровня; $Q(T)$ – статсумма; $\nu_{b \leftarrow a}$ – частота перехода (волновое число); E_a – энергия нижнего состояния; $W_{b \leftarrow a}$ – вероятность перехода или сила линии.

При переходе к другой часто используемой единице для интенсивности линий, а именно к см⁻¹/атм при T , К, в формуле (1) появляется дополнительный множитель $n \cdot 273,15/T$, где n – число Лошмидта. Таким образом, связь между двумя выше упомянутыми единицами дается выражением

$$1 \text{ см}^{-1}/\text{мол} \cdot \text{см}^{-2} \text{ при } T, \text{ К} = n \cdot 273,15/T \text{ см}^{-1}/\text{атм при } T, \text{ К}. \quad (2)$$

Основная трудоемкость в расчетах интенсивностей линий связана с расчетом вероятности перехода $W_{b \leftarrow a}$ или, как ее еще называют в литературе, силы линии. В последующих разделах будет представлена схема полуэмпирических расчетов этих вероятностей в рамках метода эффективных операторов.

Оператор эффективного дипольного момента

В [15] предложен эффективный колебательно-вращательный гамильтониан, глобально описывающий колебательно-вращательные уровни энергии молекулы ацетилена в ее основном электронном состоянии. В [16] этот эффективный гамильтониан, предварительно развитый до более высоких порядков по теории возмущений, был использован для глобальной обработки колебательно-вращательных уровней энергии молекулы ацетилена, лежащих ниже 6000 см⁻¹. В результате этой обработки были восстановлены параметры эффективного гамильтониана и найдены эффективные волновые функции колебательно-вращательных состояний, лежащих ниже 6000 см⁻¹.

Предложенный эффективный гамильтониан базируется на предположении о кластерной структуре колебательных уровней энергии, следующей из приближенных соотношений между гармоническими частотами:

$$\omega_1 \approx \omega_3 \approx 5\omega_4 \approx 5\omega_5, \quad (3)$$

$$\omega_2 \approx 3\omega_4 \approx 3\omega_5. \quad (4)$$

В один кластер, или полиаду, нумеруемую целым числом P , входят колебательные состояния, квантовые числа которых удовлетворяют соотношению

$$P = 5V_1 + 3V_2 + 5V_3 + V_4 + V_5. \quad (5)$$

В эффективный гамильтониан в явном виде включены лишь взаимодействия между колебательными состояниями, принадлежащими одной и той же полиаде. Остальные взаимодействия учитываются параметрами эффективного гамильтониана.

Эффективный гамильтониан H^{eff} может быть получен из колебательно-вращательного гамильтониана H_{VR} с помощью контактных преобразований

$$H^{\text{eff}} = e^{iS} H_{VR} e^{-iS}, \quad (6)$$

а следовательно, и соответствующий ему оператор эффективного дипольного момента M^{eff} получается из оператора дипольного момента M теми же самыми контактными преобразованиями:

$$M^{\text{eff}} = e^{iS} M e^{-iS}. \quad (7)$$

В рамках метода эффективных операторов сила линии перехода $N'J'\epsilon' \leftarrow NJ\epsilon$ между колебательно-вращательными состояниями, нумеруемыми набором колебательных квантовых чисел N , квантовым числом углового момента J и четностью $\epsilon = \pm 1$, дается следующим выражением:

$$\begin{aligned} W_{N'J'\epsilon' \leftarrow NJ\epsilon} &= 3 \sum_{MM'} \left| \langle \Psi_{N'J'\epsilon'}^{\text{eff}} | M_Z^{\text{eff}} | \Psi_{NJ\epsilon}^{\text{eff}} \rangle \right|^2 = \\ &= 3 \sum_{MM'} \left| \sum_{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5} \sum_{\lambda_4 \lambda_5} \sum_{V_1' V_2' V_3' V_4' V_5'} \times \right. \\ &\times J C_{N\epsilon}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5} J' C_{N'\epsilon'}^{V_1' V_2' V_3' V_4' V_5' \lambda_4 \lambda_5} \times \\ &\times \langle V_1' V_2' V_3' V_4' V_5' \lambda_4 \lambda_5' J M K \epsilon' | M_Z^{\text{eff}} | V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5 J M K \epsilon \rangle \left. \right|^2, \quad (8) \end{aligned}$$

где $J C_{N\epsilon}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5}$ – коэффициенты смешивания, определяющие собственную волновую функцию эффективного гамильтониана:

$$\begin{aligned} \Psi_{NJM\epsilon}^{\text{eff}} &= \sum_{\substack{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \\ \lambda_4 \lambda_5}} J C_{N\epsilon}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5} \times \\ &\times | V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5 J M K \epsilon \rangle. \quad (9) \end{aligned}$$

В (9) в качестве базисных функций взяты ванговские комбинации

$$\begin{aligned} | V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5 J M K \epsilon \rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5 \rangle | J M K = \lambda_4 + \lambda_5 \rangle + \\ &+ \epsilon | V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 -\lambda_4 - \lambda_5 \rangle | J M - K = -\lambda_4 - \lambda_5 \rangle), \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} | V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 0 0 J M 0 \epsilon = 1 \rangle &= \\ &= | V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 0 0 \rangle | J M 0 \rangle, \quad (11) \end{aligned}$$

где $| V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5 \rangle$ и $| J M K \rangle$ – собственные функции оператора энергии гармонических колебаний молекулы C_2H_2 и собственные функции жесткого симметричного волчка соответственно.

Как уже отмечалось выше, оператор эффективного дипольного момента, используемый в выражении (8), может быть получен контактными преобразованиями (7), однако здесь мы не будем проводить контактных преобразований, а построим оператор эффективного дипольного момента, соответствующий эффективному гамильтониану [15, 16] из симметричных соотношений.

Трансформационные свойства циклических компонент оператора эффективного дипольного момента

Компонента M_Z дипольного момента в пространственно-фиксированной системе координат связана с компонентами дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z в молекулярно-фиксированной системе координат хорошо известным соотношением

$$\begin{aligned} M_Z &= D_{10}^{(1)}(-\theta, -\phi, -\chi) \mu_1 + D_{00}^{(1)}(-\theta, -\phi, -\chi) \mu_0 + \\ &+ D_{-10}^{(1)}(-\theta, -\phi, -\chi) \mu_{-1}, \quad (12) \end{aligned}$$

где $D_{m0}^{(1)}(-\theta, -\phi, -\chi)$ – D -функции Вигнера, а циклические компоненты дипольного момента μ_1, μ_0, μ_{-1} выражаются через декартовы компоненты следующими соотношениями:

$$\mu_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x + i\mu_y), \quad (13)$$

$$\mu_0 = \mu_z, \quad (14)$$

$$\mu_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x - i\mu_y). \quad (15)$$

После применения к соотношению (12) преобразования (7) компоненты дипольного момента μ_1, μ_0, μ_{-1} становятся колебательно-вращательными операторами и вследствие отсутствия между ними и D -функциями Вигнера коммутации соотношение (12) должно быть переписано в антикоммутаторном виде. Однако для упрощения изложения в дальнейшем будем использовать соотношение (12), а когда речь пойдет о вычислении матричных элементов, вернемся к его антикоммутаторному виду.

Наложим на оператор эффективного дипольного момента самые общие требования эрмитовости, вещественности и требования, связанные с его поведением относительно преобразований из группы симметрии молекулы. В результате получим трансформационные свойства циклических компонент оператора эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат, которые будут использованы в дальнейшем для построения разложения этих компонент в терминах элементарных колебательных и вращательных операторов.

Эрмитовость

Требование эрмитовости $(M_Z^{\text{eff}})^+ = M_Z^{\text{eff}}$ приводит к соотношению

$$(D_{10}^{(1)})^* \mu_1^+ + (D_{00}^{(1)})^* \mu_0^+ + (D_{-10}^{(1)})^* \mu_{-1}^+ =$$

$$= D_{-10}^{(1)} \mu_{-1} + D_{00}^{(1)} \mu_0 + D_{10}^{(1)} \mu_1, \quad (16)$$

которое может быть выполнено лишь при следующих условиях:

$$\mu_1^+ = -\mu_{-1}, \quad (17)$$

$$\mu_{-1}^+ = -\mu_1, \quad (18)$$

$$\mu_0^+ = \mu_0. \quad (19)$$

Здесь и ниже знак «⁺» используется для обозначения операции эрмитового сопряжения, а знак «*» – для обозначения операции комплексного сопряжения. При выводе условий (17)–(19) использовано следующее свойство *D*-функций Вигнера:

$$(D_{MM'}^{(J)})^* = (-1)^{M-M'} D_{-M-M'}^{(J)}. \quad (20)$$

Вещественность

Требование вещественности $(M_Z^{\text{eff}})^T = M_Z^{\text{eff}}$ приводит к соотношению

$$(D_{00}^{(1)})^* \mu_1^T + (D_{00}^{(1)})^* \mu_0^T + (D_{-10}^{(1)})^* \mu_{-1}^T =$$

$$= D_{-10}^{(1)} \mu_{-1} + D_{00}^{(1)} \mu_0 + D_{00}^{(1)} \mu_1, \quad (21)$$

которое может быть выполнено лишь при следующих условиях:

$$\mu_1^T = -\mu_{-1}, \quad (22)$$

$$\mu_{-1}^T = -\mu_1, \quad (23)$$

$$\mu_0^T = \mu_0. \quad (24)$$

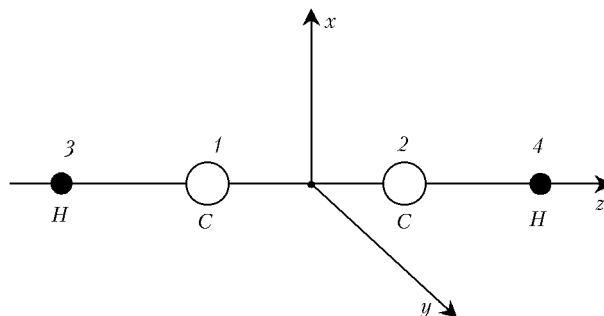
Знак «Т» используется для обозначения операции обращения времени, которая сводится к смене знака времени и к комплексному сопряжению коэффициентов, стоящих перед операторами.

Преобразования из группы симметрии молекулы

Группой симметрии молекулы ацетилена C_2H_2 является группа $D_{\infty h}$, имеющая три образующих элемента, в качестве которых можно взять поворот на произвольный угол ψ вокруг оси молекулы $C(\psi)$, отражение в плоскости σ_{xz} , проходящей через ось молекулы, и инверсию I . Молекулярно-фиксированная система координат выбрана таким образом, что ось молекулы совпадает с осью z молекулярно-фиксированной системы координат. Согласно схеме Хоугена [17] и Лонге–Хиггинса [18] этим операциям точечной группы симметрии можно сопоставить следующие операции из расширенной перестановочно-инверсионной группы [19]:

$$C(\psi) \rightarrow E_\psi, \quad \sigma_{xz} \rightarrow E_0^*, \quad I \rightarrow (12) (34)_\pi^*, \quad (25)$$

где E – тождественная перестановка; E_ψ – тождественная перестановка с последующим поворотом на угол ψ вокруг оси молекулы; E_0^* – инверсия пространства и (12) (34)_π – перестановка с инверсией и с последующим поворотом вокруг оси молекулы на угол π . Нумерация атомов дана на рисунке.



Дипольный момент молекулы инвариантен относительно перестановки одинаковых ядер и меняет знак при инверсии пространства. Таким образом, дипольный момент молекулы ацетилена инвариантен относительно операции $C(\psi)$ и меняет знак при операциях σ_{xz} и I .

Операция $C(\psi) \rightarrow E_\psi$

Требование инвариантности эффективного дипольного момента относительно этой операции $C(\psi)M_Z^{\text{eff}} = M_Z^{\text{eff}}$ приводит к следующему закону преобразования циклических компонент:

$$C(\psi) \mu_\tau = e^{i\tau\psi} \mu_\tau, \quad (26)$$

где $\tau = -1, 0, 1$, поскольку *D*-функции Вигнера под действием этой операции преобразуются в

$$C(\psi) D_{\tau M'}^{(J)} = e^{-i\tau\psi} D_{\tau M'}^{(J)}. \quad (27)$$

Операция инверсии $I \rightarrow (12) (34)_\pi^*$

Как уже обсуждалось выше, пространственно-фиксированная компонента эффективного дипольного момента меняет знак под действием операции инверсии $IM_Z^{\text{eff}} = -M_Z^{\text{eff}}$. *D*-функции Вигнера являются инвариантами относительно инверсии

$$ID_{MM'}^{(J)} = D_{MM'}^{(J)}, \quad (28)$$

поскольку эта операция оставляет неизменной ориентацию молекулярно-фиксированной системы координат, т.е. она не действует на углы Эйлера:

$$I(\theta, \varphi, \chi) = (\theta, \varphi, \chi). \quad (29)$$

Следовательно, компоненты эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат меняют знак под действием операции инверсии

$$I\mu_\tau = -\mu_\tau. \quad (30)$$

Из соотношений (28) и (29) следует, что вращательные волновые функции и вращательные операторы инвариантны относительно инверсии, т.е. преобразуются по неприводимым представлениям «g» группы симметрии молекулы $D_{\infty h}$. Таким образом, наличие в группе симметрии молекулы C_2H_2 операции инверсии приводит лишь к колебательным правилам отбора $g \leftrightarrow u$.

Операция $\sigma_{xz} \rightarrow E_0^*$

Пространственно-фиксированная компонента эффективного дипольного момента меняет знак под действием этой операции:

$$E_0^* M_Z^{\text{eff}} = -M_Z^{\text{eff}}. \quad (31)$$

Ориентация молекулярно-фиксированной системы координат под действием этой операции меняется следующим образом:

$$E_0^*(\theta, \varphi, \chi) = (\pi - \theta, \varphi + \pi, \pi - \chi), \quad (32)$$

а следовательно, D -функции Вигнера преобразуются как

$$E_0^* D_{\tau 0}^{(l)}(\theta, \varphi, \chi) = D_{\tau 0}^{(l)}(\pi - \theta, \varphi + \pi, \pi - \chi) = -(-1)^\tau D_{-\tau 0}^{(l)}(\theta, \varphi, \chi). \quad (33)$$

С учетом (31) и (33) имеем

$$E_0^* M_Z^{\text{eff}} = E_0^* \{D_{10}^{(1)} \mu_1 + D_{00}^{(1)} \mu_0 + D_{-10}^{(1)} \mu_{-1}\} = -\{-D_{-10}^{(1)}(E_0^* \mu_1) + D_{00}^{(1)}(E_0^* \mu_0) - D_{10}^{(1)}(E_0^* \mu_{-1})\} = -M_Z^{\text{eff}}, \quad (34)$$

откуда следует закон преобразования циклических компонент эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат:

$$E_0^* \mu_1 = -\mu_{-1}, \quad (35)$$

$$E_0^* \mu_{-1} = -\mu_1, \quad (36)$$

$$E_0^* \mu_0 = \mu_0. \quad (37)$$

Разложение оператора эффективного дипольного момента

Традиционный метод контактных преобразований [20] приводит к степенным рядам по элементарным вращательным и колебательным операторам для молекулярно-

фиксированных компонент оператора эффективного дипольного момента. Так, для циклической компоненты μ_1 имеем

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \sum M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkg)(efab)dct} (a_1^{+m} a_1^n) (a_2^{+p} a_2^q) \times \\ & \times (a_3^{+r} a_3^s) (A_+^l)^l (A_+^k)^k (A_+^g)^g (A_-^h)^h \times \\ & \times (A_+^e)^e (A_+^f)^f (A_+^a)^a (A_-^b)^b J^{2d} G_{\eta}^{ct}, \end{aligned} \quad (38)$$

где суммирование проводится по всем индексам параметра $M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkg)(efab)dct}$, а G_{η}^{ct} имеет следующий вид:

$$G_{+1}^{ct} = J_+^c (2J_z + c)^t \quad (39)$$

для $\eta = +1$,

$$G_0^{ct} = J_z^t \quad (40)$$

для $\eta = 0$ и

$$G_{-1}^{ct} = (2J_z + c)^t J_-^c \quad (41)$$

для $\eta = -1$. В соотношениях (38)–(41) использованы следующие обозначения для элементарных колебательных и вращательных операторов: a_i^+ и a_i – операторы рождения и уничтожения колебательного кванта невырожденного колебания ($i = 1, 2, 3$) с частотой ω_i ; лестничные операторы для вырожденного колебания ($j = 4, 5$) определяются следующими выражениями:

$$J^j A_{\pm}^+ = a_{ja}^+ \pm i a_{jb}^+, \quad (42)$$

$$J^j A_{\pm}^- = a_{ja}^- \pm i a_{jb}^-, \quad (43)$$

а лестничные операторы компонент углового момента вводятся как

$$J_{\pm} = J_x \pm i J_y, \quad (44)$$

где J_x, J_y, J_z – декартовы компоненты момента импульса в молекулярно-фиксированной системе координат. Матричные элементы элементарных колебательных и вращательных операторов даны в Приложении, а их трансформационные свойства представлены в табл. 1. С использованием этих трансформационных свойств на основе соотношения (26) может быть получено следующее условие на степени колебательных и вращательных операторов:

$$[(l + g) - (k + h)] + [(e + a) - (f + b)] - \eta c = 1. \quad (45)$$

Т а б л и ц а 1

Трансформационные свойства элементарных операторов

Оператор $j = 4, 5$; $\tau = \langle + \rangle, \langle - \rangle$	Эрмитово сопряжение	Обращение времени	Поворот $C(\psi)$	Инверсия I	Отражение в плоскости σ_{xz}
J_{τ}^{\pm}	J_{τ}^{\mp}	$J_{-\tau}^{\pm}$	$e^{-i\tau\psi} J_{\tau}^{\pm}$	$(-1)^{J_{\tau}^{\pm}}$	$J_{-\tau}^{\pm}$
$a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\mp}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$
$a_{\Sigma_u}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\mp}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$-a_{\Sigma_g}^{\pm}$	$a_{\Sigma_g}^{\pm}$
J_z	J_z	$-J_z$	$e^{-i\tau\psi} J_z$	J_z	$-J_z$

Или, принимая во внимание матричные элементы элементарных колебательных и вращательных операторов, а также условие

$$\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_5 = \Delta K, \quad (46)$$

следующее из условия Хюгенса

$$\lambda_4 + \lambda_5 = K, \quad (47)$$

которое используется при построении изоморфного колебательно-вращательного гамильтониана линейной молекулы [21], соотношение (26) может быть переписано в виде

$$-\eta c = 1 - (\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_5). \quad (48)$$

Выражение для циклической компоненты μ_{-1} получается из выражения (38) с помощью соотношения (17):

$$\begin{aligned} \mu_{-1} = & - \sum (M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct})^* (a_1^{+n} a_1^m) \times \\ & \times (a_2^{+q} a_2^p) (a_3^{+s} a_3^r) (A_+^4)^h (A_+^4)^g (A_+^4)^k (A_-^4)^l \times \\ & \times (A_+^5)^b (A_+^5)^a (A_+^5)^f (A_-^5)^e J^{2d} G_{-\eta}^{ct}. \end{aligned} \quad (49)$$

Применение операции обращения времени к циклической компоненте μ_1 с использованием условия (22) приводит еще к одному выражению для циклической компоненты μ_{-1} :

$$\begin{aligned} \mu_{-1} = & (-1)^{c+t+1} \sum (M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct})^* \times \\ & \times (a_1^{+m} a_1^n) (a_2^{+p} a_2^q) (a_3^{+r} a_3^s) (A_+^4)^k (A_+^4)^l (A_+^4)^h (A_-^4)^g \times \\ & \times (A_+^5)^f (A_+^5)^e (A_+^5)^b (A_-^5)^a J^{2d} G_{-\eta}^{ct}. \end{aligned} \quad (50)$$

Сравнивая соотношения (49) и (50), находим следующее соотношение между параметрами M :

$$\begin{aligned} (M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct})^* = \\ = (-1)^{c+t} (M_{\eta}^{(nm)(qp)(sr)(ghlk)(abef)dct})^*. \end{aligned} \quad (51)$$

Наконец, циклическую компоненту дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат μ_{-1} можно получить из циклической компоненты μ_1 с помощью операции E_0^* (35):

$$\begin{aligned} \mu_{-1} = & (-1)^{c+t+1} \sum M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct} \times \\ & \times (a_1^{+m} a_1^n) (a_2^{+p} a_2^q) (a_3^{+r} a_3^s) (A_+^4)^k (A_+^4)^l (A_+^4)^h (A_-^4)^g \times \\ & \times (A_+^5)^f (A_+^5)^e (A_+^5)^b (A_-^5)^a J^{2d} G_{-\eta}^{ct}. \end{aligned} \quad (52)$$

Сравнивая выражения (49) и (52), получаем еще одно соотношение между параметрами M :

$$(M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct})^* =$$

$$= (-1)^{c+t} M_{\eta}^{(nm)(qp)(sr)(ghlk)(abef)dct}. \quad (53)$$

Из соотношений (51) и (53) следует вещественность параметров M . И окончательно имеем:

$$\begin{aligned} M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct} = \\ = (-1)^{c+t} M_{\eta}^{(nm)(qp)(sr)(ghlk)(abef)dct}. \end{aligned} \quad (54)$$

С учетом требования эрмитовости (19) циклической компоненты μ_0 оператора эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат разложение этой компоненты может быть представлено в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mu_0 = & \sum [{}^{(0)}M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct} (a_1^{+m} a_1^n) (a_2^{+p} a_2^q) \times \\ & \times (a_3^{+r} a_3^s) (A_+^4)^l (A_+^4)^k (A_-^4)^g (A_-^4)^h \times \\ & \times (A_+^5)^e (A_+^5)^f (A_-^5)^a (A_-^5)^b J^{2d} G_{\eta}^{ct} + \\ & + ({}^{(0)}M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct})^* (a_1^{+n} a_1^m) \times \\ & \times (a_2^{+q} a_2^p) (a_3^{+s} a_3^r) (A_+^4)^h (A_+^4)^l (A_+^4)^k (A_-^4)^g \times \\ & \times (A_+^5)^b (A_+^5)^a (A_+^5)^f (A_-^5)^e J^{2d} G_{-\eta}^{ct}]. \end{aligned} \quad (55)$$

Для выполнения условия (26) необходимо, чтобы

$$[(l+g) - (k+h)] + [(e+a) - (f+b)] = c, \quad (56)$$

или, что то же самое:

$$\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_5 = \Delta K = c. \quad (57)$$

Проводя рассмотрение, аналогичное предыдущему, с использованием условий (24) и (37) можно показать вещественность параметров ${}^{(0)}M$ и то, что для них выполняется следующее условие:

$$\begin{aligned} ({}^{(0)}M_{\eta}^{(mn)(pq)(rs)(lkgh)(efab)dct}) = \\ = (-1)^{c+t} ({}^{(0)}M_{\eta}^{(nm)(qp)(sr)(ghlk)(abef)dct}), \end{aligned} \quad (58)$$

которое совпадает по форме с условием (54). Соотношения (54) и (58) будут использованы нами в дальнейшем при вычислении матричных элементов оператора эффективного дипольного момента.

Сила линии. Расчетные формулы

С использованием разложений (38) и (55) для циклических компонент эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат, а также соотношений (54) и (58) между коэффициентами этих разложений, было проведено вычисление матричных элементов в выражении (8). При вычислении использовались матричные элементы элементарных колебательных и вращательных операторов, представленные в Приложении, а также соотношение

$$\langle J'K'M' | D_{\tau_0}^{(1)} | JKM \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} (1\tau JK | JK') (10 JM | JM'), (59)$$

где $(J_1 m_1 J_2 m_2 | Jm)$ – обозначение коэффициентов Клебша–Гордана. После проведения суммирования по магнитным квантовым числам M и M' в выражении (8), при котором использовалось соотношение

$$W_{N'J'\epsilon' \leftarrow NJ\epsilon} = (2J+1) \sum_{\substack{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \\ \lambda_4 \lambda_5}} \sum_{\substack{5\Delta V_1 + 3\Delta V_2 + 5\Delta V_3 + \Delta V_4 + \Delta V_5 = \Delta P \\ \Delta\lambda_4 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Delta\lambda_5 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}} J C_{N\epsilon}^{V_1 V_2 V_3 V_4 V_5 \lambda_4 \lambda_5} \times \\ \times J' C_{N'\epsilon'}^{V_1 + \Delta V_1 V_2 + \Delta V_2 V_3 + \Delta V_3 V_4 + \Delta V_4 V_5 + \Delta V_5 \lambda_4 + \Delta\lambda_4 \lambda_5 + \Delta\lambda_5} \left\{ M_{\Delta V}^{\Delta\lambda_4 \Delta\lambda_5} \Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K) \times \right. \\ \left. \times \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta\lambda_4 \Delta\lambda_5}(V, \lambda_4, \lambda_5)} (1 + \delta_{\lambda_4, 0} \delta_{\lambda_5, 0} + \delta_{\lambda_4 + \Delta\lambda_4, 0} \delta_{\lambda_5 + \Delta\lambda_5, 0} - 2\delta_{\lambda_4, 0} \delta_{\lambda_5, 0} \delta_{\lambda_4 + \Delta\lambda_4, 0} \delta_{\lambda_5 + \Delta\lambda_5, 0}) \right\} \times \\ \times \left(1 + \sum_i k_i^{\Delta V} V_i + \sum_{i=4,5} a_i^{\Delta V} (2\lambda_i \Delta\lambda_i + 1) + F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K) \right) \Bigg\}^2. (61)$$

Функции $\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K)$, входящие в выражение (61), для $\Delta K = 0, \pm 1$ совпадают с коэффициентами Клебша – Гордана:

$$\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K) = (1 \Delta K JK | J + \Delta J K + \Delta K), (62)$$

а для $\Delta K = \pm 2$ они даются следующими выражениями:

$$\Phi_{1\pm 2}(J, K) = (1 \pm 1 JK | J + 1 K \pm 1) \sqrt{(J \mu K)(J \pm K + 3)}, (63)$$

$$\Phi_{0\pm 2}(J, K) = (1 \pm 1 JK | J K \pm 1) \sqrt{(J \mu K - 1)(J \pm K + 2)}, (64)$$

$$\Phi_{-1\pm 2}(J, K) = (1 \pm 1 JK | J - 1 K \pm 1) \sqrt{(J \mu K - 2)(J \pm K + 1)}. (65)$$

Функции $F_{\Delta J \Delta K}(J, K)$, входящие в фактор типа Германа–Уоллиса, для $\Delta K = 0, \pm 1$ даны ниже и они совпадают с теми, используемыми нами для трехатомных линейных молекул, за исключением специфического случая, появляющегося для четырехатомных линейных молекул $\Delta K = 0, \Delta\lambda_4 \neq 0, \Delta\lambda_5 \neq 0$. В случае $\Delta K = \pm 1$ эти функции имеют обычные выражения.

Q-ветвь:

$$F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K) = -\frac{1}{2} b_J^{\Delta V} (2K \Delta K + 1) + \\ + d_{JQ}^{\Delta V} \left[J(J+1) - K^2 - \Delta K \left(K + \frac{\Delta K}{2} \right) \right]; (66)$$

P- и R-ветви:

$$F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K) = -\frac{1}{4} (d_{JQ}^{\Delta V} - d_J^{\Delta V}) - \\ - \frac{1}{2} (b_J^{\Delta V} + d_{JQ}^{\Delta V}) (2K \Delta K + 1) - d_{JQ}^{\Delta V} K^2 + \\ + b_J^{\Delta V} m + d_J^{\Delta V} m^2 + (d_{JQ}^{\Delta V} - d_J^{\Delta V}) m \left(K \Delta K + \frac{1}{2} \right). (67)$$

Здесь $m = -J, 0, J+1$ для P -, Q -, и R -ветвей соответственно.

$$\sum_{MM'} (10 JM | JM')^2 = \frac{2J'+1}{3}, (60)$$

было получено выражение в первых порядках по теории возмущений для силы линии колебательно-вращательного перехода $N'J'\epsilon' \leftarrow NJ\epsilon$:

Для $\Delta K = 0, \Delta\lambda_4 = 0, \Delta\lambda_5 = 0$, как и для трехатомных линейных молекул, имеем

$$F_{\Delta J \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K) = b_J^{\Delta V} m + d_J^{\Delta V} [J(J+1) + m - K^2]. (68)$$

Отметим, что в этом случае при $\lambda_4 = \lambda_5$ Q -ветвь отсутствует.

Для специфического случая $\Delta K = 0, \Delta\lambda_4 \neq 0, \Delta\lambda_5 \neq 0$ необходимо рассмотреть две возможности:

а) $K = 0$.

В этом случае функция $F_{\Delta J \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K)$ дается выражением (68) для P - и R -ветвей. Однако Q -ветвь появляется только в первом порядке по теории возмущений и поэтому выражение для соответствующего матричного элемента (выражение в фигурных скобках соотношения (61)) заменяется выражением

$$Q M_{\Delta V}^{\Delta\lambda_4 \Delta\lambda_5} \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta\lambda_4 \Delta\lambda_5}(V, \lambda_4, \lambda_5)} \sqrt{J(J+1)}. (69)$$

Отметим, что этот случай обсуждался Вотсоном [22] на примере полос $(\nu_4 + \nu_5) \Sigma_u^+ - (0) \Sigma_g^+$ и $(\nu_4 + \nu_5) \Sigma_u^- - (0) \Sigma_g^-$ молекулы C_2H_2 .

б) $K \neq 0$.

В этом случае функция $F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K)$ снова дается выражением (68) для P - и R -ветвей, а для Q -ветви имеем

$$F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K) = \left(\frac{\Delta V d_{JQ}^{\Delta\lambda_4 \Delta\lambda_5}}{K} + d_J^{\Delta V} \right) [J(J+1) - K^2]. (70)$$

Следует отметить, что параметр $\Delta V d_{JQ}^{\Delta\lambda_4 \Delta\lambda_5}$ имеет тот же порядок малости, что и параметр $b_J^{\Delta V}$. Следовательно, в рассматриваемом особом случае наблюдается сильная за-

висимость функции $F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K)$ от квантового числа углового момента J .

Функции $f_{\Delta V}^{\lambda_4 \lambda_5}(V, \lambda_4, \lambda_5)$, стоящие под знаком радикала в соотношении (61), могут быть получены как произведения элементарных функций, представленных в Приложении. Комбинация произведений символов Кронекера появляется под знаком корня в выражении (61) вследствие использования базиса Ванга. Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента

$$M_{\Delta V}^{\lambda_4 \lambda_5} = M_{\Delta V}^{-\lambda_4 - \lambda_5}, \quad Q M_{\Delta V}^{\lambda_4 \lambda_5} = -Q M_{\Delta V}^{-\lambda_4 - \lambda_5},$$

$$k_i^{\Delta V} (i = 1, 2, 3, 4, 5), \quad a_i^{\Delta V} (i = 4, 5), \quad b_J^{\Delta V}, \quad d_J^{\Delta V},$$

$$d_{JQ}^{\Delta V} \text{ и } \Delta V d_{JQ}^{\lambda_4 \lambda_5} = -\Delta V d_{JQ}^{-\lambda_4 - \lambda_5}$$

$$\left(Q M_{\Delta V}^{\lambda_4 \lambda_5} = M_{\Delta V}^{\lambda_4 \lambda_5} \Delta V d_{JQ}^{\lambda_4 \lambda_5} \right),$$

входящие в соотношение (61) и выражения для функций $F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K)$, описывают интенсивности линий одновременно холодных и горячих полос, принадлежащих заданной серии переходов, определяемой значением ΔP . В используемом нами полуэмпирическом подходе эти параметры подгоняются к экспериментальным значениям интенсивностей линий, а затем служат для предсказания интенсивностей линий с большими значениями квантового числа углового момента J , а также линий горячих полос, принадлежащих рассматриваемой серии.

Классификация колебательно-вращательных состояний. Правила отбора

Чтобы иметь полные данные, необходимые для расчета интенсивностей линий молекулы ацетилена, в настоящем разделе мы помещаем всю справочную информацию по симметричной классификации колебательно-вращательных состояний этой молекулы, а также правила отбора, определяющие процессы дипольного поглощения и излучения.

Вследствие условия $K = \lambda_4 + \lambda_5$ колебательно-вращательные состояния молекулы ацетилена могут иметь только тип симметрии Σ .

Четность колебательно-вращательного состояния определяется величиной $\varepsilon(-1)^J$. При обозначении типа симметрии колебательно-вращательного состояния четность обозначается верхними индексами «+» или «-»:

$$\varepsilon(-1)^J = \begin{cases} 1 \rightarrow \Sigma^+ \\ -1 \rightarrow \Sigma^- \end{cases}. \quad (71)$$

Поведение колебательно-вращательного состояния относительно операции инверсии из точечной группы молекулы $D_{\infty h}$ определяется величиной $(-1)^{V_3+V_5}$. Симметричные состояния обозначаются нижним индексом «g», а антисимметричные – нижним индексом «u»:

$$(-1)^{V_3+V_5} = \begin{cases} 1 \rightarrow \Sigma_g \\ -1 \rightarrow \Sigma_u \end{cases}. \quad (72)$$

Ядерные статистические веса представлены в табл. 2. Правила отбора для спектров дипольного поглощения молекулы C_2H_2 сведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Правила отбора для спектров дипольного поглощения молекулы C_2H_2

Колебательные	
ΔV_5 – нечетное ($\Delta \lambda_5 = \pm 1, \pm 3, \dots$),	ΔV_3 – четное
ΔV_5 – четное ($\Delta \lambda_5 = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$),	ΔV_3 – нечетное
Колебательно-вращательные	
Группа $D_{\infty h}$	
+ \leftrightarrow -	
g \leftrightarrow u	
Группа $SO(3)$	
ΔJ	$\varepsilon \leftrightarrow \varepsilon'$
$\Delta J = 0$	1 \leftrightarrow -1
$\Delta J = \pm 1$	$\begin{cases} 1 \leftrightarrow 1 \\ -1 \leftrightarrow -1 \end{cases}$

Т а б л и ц а 3

Ядерные статистические веса молекулы ацетилена

Тип симметрии	g
Σ_g^+, Σ_u^-	1
Σ_g^-, Σ_u^+	3

Заключение

В настоящей статье представлены подход и общая схема глобальных расчетов интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов в спектрах дипольного поглощения молекулы ацетилена. Разработанный подход базируется на методе эффективных операторов. В следующей нашей публикации этот подход будет использован для одновременного описания интенсивностей линий холодных и горячих полос, лежащих в районах 13,6; 7,8 и 5 мкм.

Работа поддержана совместным грантом PICS РФФИ – НЦНИ № 01-05-22002, а также молодежным грантом РАН № 357 (конкурс-экспертиза 1999 г.).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Матричные элементы элементарных колебательных и вращательных операторов в случае четырехатомных линейных молекул

Невырожденные колебания

$$\langle V_i + 1 | a_i^+ | V_i \rangle = \sqrt{V_i + 1},$$

$$\langle V_i - 1 | a_i | V_i \rangle = \sqrt{V_i},$$

где $i = 1, 2, 3$ нумерует невырожденные колебания.

Вырожденные колебания

$$\langle V_t + 1 \lambda_t \pm 1 | A_{\pm}^{\pm} | V_t \lambda_t \rangle = \mu \sqrt{V_t \pm \lambda_t + 2},$$

$$\langle V_t - 1 \lambda_t \pm 1 | A_{\pm}^{\pm} | V_t \lambda_t \rangle = \pm \sqrt{V_t \mu \lambda_t},$$

где $t = 4, 5$ нумерует вырожденные колебания.

Компоненты момента импульса

$$\langle J K \pm 1 | J_{\pm} | J K \rangle = \sqrt{(J \mu K)(J \pm K + 1)}.$$

Выбор фаз колебаний и волновых функций осуществлен в соответствии с нашей работой [23].

Функции $f_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3 \Delta V_4 \Delta V_5}^{\Delta \lambda_4 \Delta \lambda_5}(V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, \lambda_4, \lambda_5)$.

Эти функции состоят из произведений элементарных функций для каждой моды, которые определяются следующими матричными элементами:

$$\sqrt{f_{\Delta V_i}(V_i)} = \langle V_i + \Delta V_i | (a_i^+)^{\Delta V_i} | V_i \rangle =$$

$$= \sqrt{\frac{(V_i + 1)(V_i + 2) \dots (V_i + \Delta V_i)}{\Delta V_i}},$$

$$\sqrt{f_{-\Delta V_i}(V_i)} = \langle V_i - \Delta V_i | (a_i^-)^{\Delta V_i} | V_i \rangle =$$

$$= \sqrt{\frac{V_i(V_i - 1) \dots (V_i - \Delta V_i + 1)}{\Delta V_i}}, \text{ где } i = 1, 2, 3.$$

$$\sqrt{f_{\Delta V_t}^{\pm \Delta \lambda_t}(V_t, \lambda_t)} = (-1)^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \pm \Delta \lambda_t)} \times$$

$$\times \langle V_t + \Delta V_t \lambda_t \pm \Delta \lambda_t | (A_{\pm}^{\pm})^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \pm \Delta \lambda_t)} (A_{\pm}^{\pm})^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \mu \Delta \lambda_t)} | V_t \lambda_t \rangle =$$

$$= \sqrt{(V_t + \lambda_t + 2)^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \pm \Delta \lambda_t)} (V_t - \lambda_t + 2)^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \mu \Delta \lambda_t)}},$$

$$\sqrt{f_{-\Delta V_t}^{\pm \Delta \lambda_t}(V_t, \lambda_t)} = (-1)^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \mu \Delta \lambda_t)} \times$$

$$\times \langle V_t - \Delta V_t \lambda_t \pm \Delta \lambda_t | (A_{\pm}^{\pm})^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \pm \Delta \lambda_t)} (A_{\pm}^{\pm})^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \mu \Delta \lambda_t)} | V_t \lambda_t \rangle =$$

$$= \sqrt{(V_t + \lambda_t)^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \mu \Delta \lambda_t)} (V_t - \lambda_t)^{\frac{1}{2}(\Delta V_t \pm \Delta \lambda_t)}},$$

$$\sqrt{f_{\Delta V_t=0}^{\Delta \lambda_t}(V_t, \lambda_t)} = (-1)^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t} \langle V_t \lambda_t + \Delta \lambda_t | (A_{+}^{+} A_{-}^{-})^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t} | V_t \lambda_t \rangle =$$

$$= \sqrt{(V_t + \lambda_t + 2)^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t} (V_t - \lambda_t)^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t}},$$

$$\sqrt{f_{\Delta V_t=0}^{-\Delta \lambda_t}(V_t, \lambda_t)} = (-1)^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t} \langle V_t \lambda_t - \Delta \lambda_t | (A_{-}^{-} A_{+}^{+})^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t} | V_t \lambda_t \rangle =$$

$$= \sqrt{(V_t - \lambda_t + 2)^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t} (V_t + \lambda_t)^{\frac{1}{2} \Delta \lambda_t}},$$

где $t = 4, 5$. В вышеприведенных выражениях использованы обозначения:

$$x^{\{n\}} = \frac{x(x+2) \dots [x+2(n-1)]}{n}, n > 0,$$

$$x^{\{-n\}} = \frac{x(x-2) \dots [x-2(n-1)]}{n}, n > 0,$$

1. *Teffo J.-L., Sulakshina O.N., and Perevalov V.I.* Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 156. № 1. P. 48–64.
2. *Teffo J.-L., Perevalov V.I., and Lyulin O.M.* Reduced effective Hamiltonian for a global treatment of rovibrational energy levels of nitrous oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 168. № 2. P. 390–403.
3. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., and Teffo J.-L.* Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171. № 2. P. 435–452.
4. *Lyulin O.M., Perevalov V.I., and Teffo J.-L.* Effective dipole moment and band intensities of nitrous oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 174. № 2. P. 566–580.
5. *Lyulin O.M., Perevalov V.I., and Teffo J.-L.* Fitting of line intensities using the effective operator approach: 4 μm region of $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 180. № 1. P. 72–74.
6. *Перевалов В.И., Тэффо Ж.-Л., Люлин О.М., Лободенко Е.И., Сулакишина О.Н., Ташкун С.А., Тютерев В.Г.* Глобальное описание микроволновых, инфракрасных и видимых спектров линейных молекул CO_2 и N_2O в рамках метода эффективных операторов // *Оптика атмосф. и океана.* 1997. Т. 10. № 7. С. 761–785.
7. *Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I.* Application of the effective operator approach to the calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187. P. 28–41.
8. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., and Tyuterev V.I.G.* Global fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line positions using the effective hamiltonian approach // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. T. 60. P. 785–801.
9. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Tyuterev V.I.G.* Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1999. V. 62. P. 571–598.
10. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Lecoutre M., Huet T.R., Campargue A., Bailly D., and Esplin M.P.* $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global treatment of vibrational-rotational spectra and first observation of the $2\nu_1+5\nu_3$ and $\nu_1+2\nu_2+5\nu_3$ absorption bands // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 200. № 2. P. 162–176.
11. *Bailly D., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., and Arcas P.* CO_2 emission in the 4- μm region. Transitions revisited // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. № 1. P. 1–6.
12. *Bailly D., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., and Arcas P.* Flame spectra of CO_2 in the 3- μm region // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 197. № 1. P. 114–119.
13. *Campargue A., Bailly D., Teffo J.-L., Tashkun S.A., and Perevalov V.I.* The $\nu_1+5\nu_3$ dyad of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 193. № 2. P. 204–212.
14. *Teffo J.-L., Claveau C., Kou Q., Guelachvili G., Ubelmann A., Perevalov V.I., and Tashkun S.A.* Line intensities of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 1.2–1.4 μm spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201. № 2. P. 249–255.
15. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Teffo J.-L.* Reduced effective Hamiltonian for global fitting of C_2H_2 rovibrational lines // 12th Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy // *Proc. SPIE.* 1997. V. 3090. P. 143–149.
16. *Lyulin O.M., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L.* Global fitting of the vibrational-rotational line positions of acetylene molecule // 13th Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy: *Proc. SPIE.* 2000. V. 4063. P. 126–133.
17. *Hougen J.T.* Classification of rotational energy levels // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 1433–1441.
18. *Longuet-Higgins H.C.* The symmetry groups of non-rigid molecules // *Mol. Phys.* 1963. V. 6. P. 445–460.
19. *Bunker P.R., Papoušek D.* The symmetry groups of linear molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1969. V. 32. P. 419–429.

20. *Aliiev M.R., Watson J.K.G.* High-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules // *Molecular Spectroscopy: Modern Research.* (Narahari Rao K., Ed.). Orlando, Florida: Academic Press. 1985. V. III. P. 1–67.
21. *Hougen J.T.* Rotational energy levels of a linear triatomic molecules in a $^2\Pi$ electronic state// *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 519–534.
22. *Watson J.K.G.* Intensities of linear-molecule vibration-rotation transitions with $|\Delta K|=2$, with applications to HCN, DCN and HCCH// *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 188. № 1. P. 78–84.
23. *Perevalov V.I., Sulakshina O.N., and Teffo J.-L.* Phase conventions for the rovibrational levels of linear molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 155. № 2. P. 433–435.

V.I. Perevalov, O.M. Lyulin, J.-L. Teffo. **Global description of the vibrational-rotational line intensities of the acetylene molecule. The approach and calculational formular.**

A semiempirical method of global calculations of the vibrational-rotational line intensities of acetylene molecule elaborated within the framework of effective operator approach is presented.