

С.Н. Михайленко, С.А. Ташкун, Ю.Л. Бабилов, В.Ф. Головкин, Вл.Г. Тютюрев*

Прямая спектроскопическая задача в рамках ИВС «Спектроскопия атмосферных газов»

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия
* Университет Шампань-Арденн, г. Реймс, Франция*

Поступила в редакцию 1.09.2004 г.

Дается описание одного из разделов информационно-вычислительной системы «Спектроскопия атмосферных газов» — прямая спектроскопическая задача. Система предоставляет доступ через Интернет к спектроскопическим данным банков HITRAN и GEISA, а также к оригинальным базам данных. Приведены используемые модели эффективных операторов гамильтонианов и дипольных моментов переходов. Дано детальное описание параметров, как спектроскопических, так и задающих условия расчета спектра.

Введение

Информационно-вычислительная система SPECTRA (Спектроскопия атмосферных газов) разрабатывается в лаборатории теоретической спектроскопии Института оптики атмосферы СО РАН с 1999 г. Система предоставляет доступ через Интернет к информации о параметрах спектральных линий (ПСЛ), сечениях поглощения атмосферных газов и позволяет решать некоторые задачи молекулярной спектроскопии. К их числу относятся: 1) поиск, выборка и визуализация данных по ПСЛ, 2) моделирование лабораторных спектров высокого и низкого разрешения, 3) решение прямой спектроскопической задачи на основе использования метода эффективных операторов (гамильтонианов и моментов переходов). Методология построения и структура системы описаны в работе [1]. Дополнительные сведения о системе и ее функциональных возможностях можно найти в справочном разделе по SPECTRA.

В базу ПСЛ включены банки данных HITRAN-2000 (включая данные 2001 г.) [2], HITEMP [3] и GEISA-97 [4]. В настоящей версии системы база ПСЛ содержит также оригинальные данные, не представленные в других банках спектроскопической информации, для молекул воды, углекислого газа [5, 6] и сероводорода [7]. Данные по 6 изотопическим модификациям молекулы воды рассчитаны на основе результатов работ [8, 9]. Оригинальные данные получены в Институте оптики атмосферы СО РАН в кооперации с ведущими специалистами в области молекулярной спектроскопии из США и Франции.

Титульная страница системы SPECTRA показана на рис. 1. Регистрация в системе не обязательна, однако зарегистрированные пользователи имеют доступ к большому числу сервисов. Все результаты, полученные на сайте <http://spectra.iao.ru> в графическом или табличном виде, могут быть сохра-

нены в персональных базах данных пользователя на сервере в рамках выделенных квот дискового пространства, загружены на компьютер пользователя или отправлены пользователю по электронной почте в виде текстовых файлов для дальнейшей обработки.

Раздел «Прямая спектроскопическая задача» позволяет пользователю самостоятельно проводить расчеты колебательно-вращательных спектров молекул воды и озона по заданным параметрам гамильтониана и дипольного момента перехода. Обе молекулы относятся к нелинейным 3-атомным молекулам типа асимметричного волчка. Расчеты колебательно-вращательных (КВ) спектров этих молекул производятся на основе метода эффективных операторов с использованием программы GIP (General Inverse Problem) [10]. В настоящей статье дается детальное описание данного раздела, вид страницы которого в системе SPECTRA показан на рис. 2. Основное внимание уделено описанию используемых теоретических моделей и спектроскопических параметров.

Теоретические модели

Программа GIP [10] разрабатывалась как инструмент для решения прямых и обратных спектроскопических задач молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Она позволяет рассчитывать энергии и волновые функции КВ-уровней, а также частоты КВ-переходов и их интенсивности. В настоящей статье будет идти речь лишь об одной версии данной программы, предназначенной для расчета спектров асимметричных волчков. Программа использовалась в многочисленных работах по обработке уровней энергии, частот и интенсивностей КВ-переходов молекул воды [11–13] и озона [14–18]. Расчет спектров основан на методе эффективных операторов — гамильтонианов и дипольных моментов переходов.

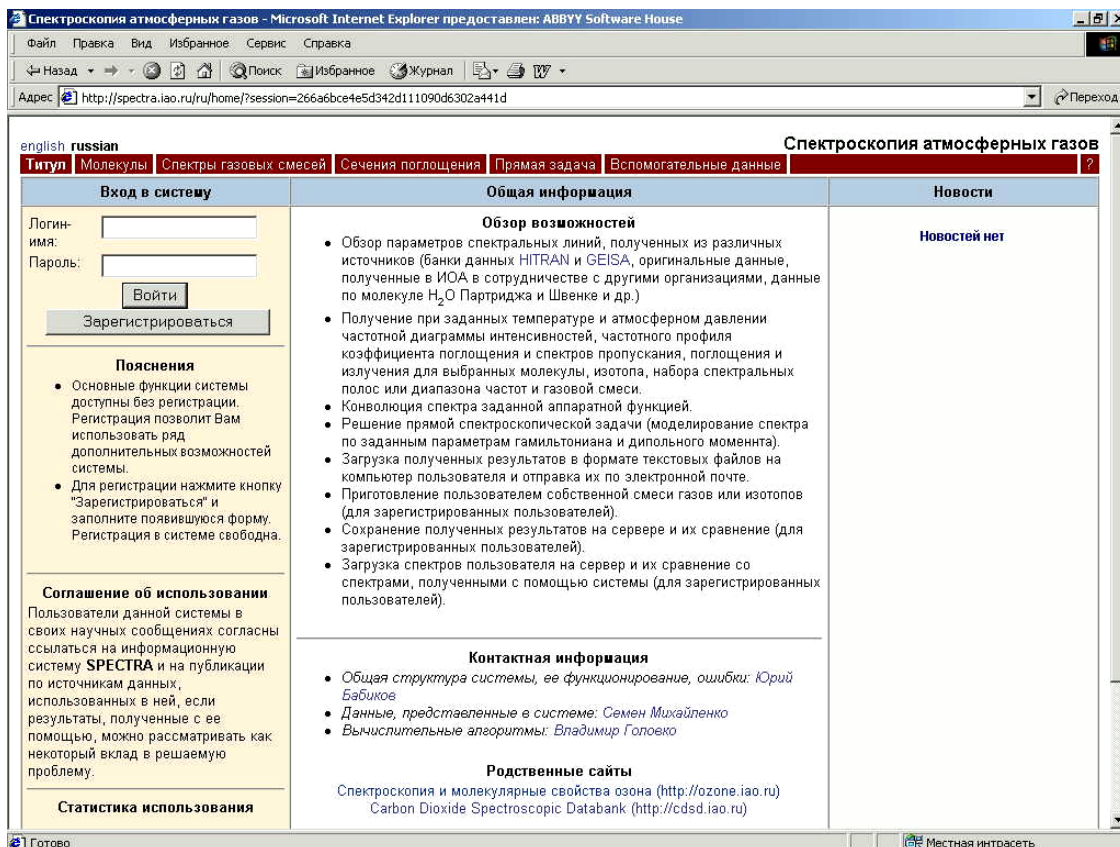


Рис. 1. Титульная страница системы SPECTRA

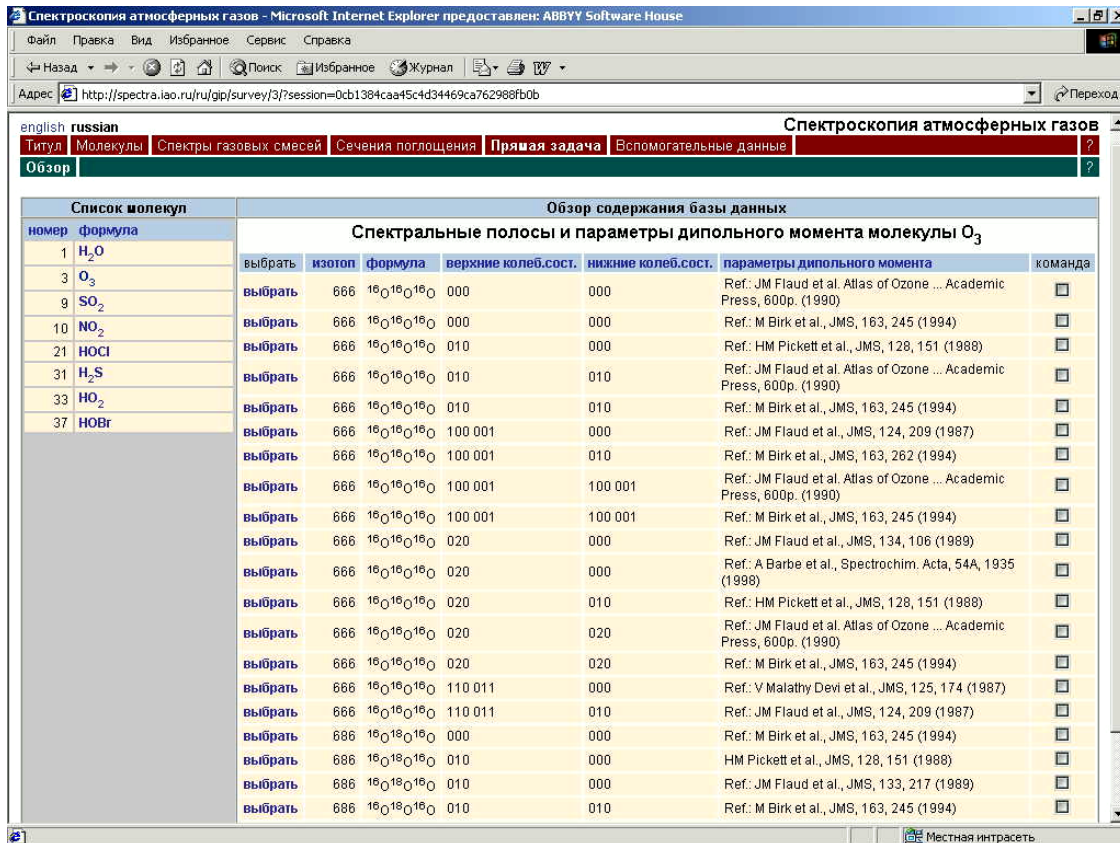


Рис. 2. Список КВ-полос молекулы озона, для которых возможно решение прямой спектроскопической задачи

Эффективные операторы моментов переходов

В соответствии с теорией интенсивностей для полужестких молекул типа асимметричного волчка [19, 20] для вычисления интенсивностей КВ-линий необходимо вычислять матричные элементы эффективного оператора дипольного момента перехода

$${}^{VV'}\mu_Z = \sum_k {}^{VV'}\mu_k \mathbf{A}_k, \quad (1)$$

где ${}^{VV'}\mu_k$ – численные коэффициенты, параметры эффективного дипольного момента перехода соответствующей полосы. Колебательная полоса определяется заданием совокупности колебательных квантовых чисел верхнего $V \equiv (V_1 V_2 V_3)$ и нижнего V' состояний. Параметры ${}^{VV'}\mu_k$ определяются, например, путем решения обратной спектроскопической задачи для КВ-интенсивностей. Комбинации вращательных операторов \mathbf{A}_k зависят от типа колебательного перехода. В системе SPECTRA в соответствии с [20] используются следующие выражения для оператора (1):

а) для полос типа *A* (нечетное значение ΔV_3)

$$\begin{aligned} \mu_Z = & \mu_1 \phi_z + \mu_2 \{\phi_z, \mathbf{J}_z^2\} + \mu_3 \{\phi_z, \mathbf{J}_z^4\} + \\ & + \mu_4 \frac{1}{2} [\{\phi_x, i\mathbf{J}_y\} - \{i\phi_y, \mathbf{J}_x\}] + \\ & + \mu_5 \frac{1}{2} [\{\phi_x, \{\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_z\}\} - \{i\phi_y, \{i\mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z\}\}] + \\ & + \mu_6 \frac{1}{2} [\{\phi_x, i\mathbf{J}_y\} + \{i\phi_y, \mathbf{J}_x\}] + \\ & + \mu_7 \frac{1}{2} [\{\phi_x, \{\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_z\}\} + \{i\phi_y, \{i\mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z\}\}] + \mu_8 \{\phi_z, \mathbf{J}_{xy}^2\}; \quad (2) \end{aligned}$$

б) для полос типа *B* (четное значение ΔV_3)

$$\begin{aligned} \mu_Z = & \mu_1 \phi_x + \mu_2 \{\phi_x, \mathbf{J}_z^2\} + \mu_3 \{\phi_x, \mathbf{J}_z^4\} + \\ & + \mu_4 \{i\phi_y, \mathbf{J}_z\} + \mu_5 \{\phi_z, i\mathbf{J}_y\} + \mu_6 \{\phi_z, \{\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_z\}\} + \\ & + \mu_7 \frac{1}{2} [\{\phi_x, \mathbf{J}_{xy}^2\} - \{i\phi_y, \{\mathbf{J}_x, i\mathbf{J}_y\}\}] + \\ & + \mu_8 \frac{1}{2} [\{\phi_x, \mathbf{J}_{xy}^2\} + \{i\phi_y, \{\mathbf{J}_x, i\mathbf{J}_y\}\}]. \quad (3) \end{aligned}$$

В формулах (2) и (3) для простоты опущены верхние индексы у оператора ${}^{VV'}\mu_Z$ и коэффициентов ${}^{VV'}\mu_k$, а также используются стандартные обозначения: $\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z$ – операторы проекций углового момента;

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2, \quad \mathbf{J}_{xy}^2 = \mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2 \quad \text{и} \quad \{\mathbf{A}, \mathbf{B}\} = \mathbf{AB} + \mathbf{BA}.$$

Выражения для матричных элементов направляющих косинусов ϕ_α ($\alpha = x, y, z$) можно найти в работе [20].

Операторы эффективных вращательных гамильтонианов

В качестве эффективного вращательного гамильтониана для молекулы озона взят гамильтониан Уотсона [21]. Для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ гамильтониан содержит 36 слагаемых и записан в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_V^{\text{Wats}} = & E^V + [A^V - \frac{1}{2}(B^V + C^V)]\mathbf{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B^V + C^V)\mathbf{J}^2 + \\ & + \frac{1}{2}(B^V - C^V)\mathbf{J}_{xy}^2 - \Delta_K^V \mathbf{J}_z^4 - \Delta_{JK}^V \mathbf{J}_z^2 \mathbf{J}_z^2 - \\ & - \Delta_J^V \mathbf{J}^4 - \delta_K^V \{\mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_{xy}^2\} - 2\delta_J^V \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_{xy}^2 + H_K^V \mathbf{J}_z^6 + H_{KJ}^V \mathbf{J}_z^4 \mathbf{J}_z^2 + \\ & + H_{JK}^V \mathbf{J}_z^2 \mathbf{J}_z^2 + H_J^V \mathbf{J}^6 + h_K^V \{\mathbf{J}_z^4, \mathbf{J}_{xy}^2\} + \\ & + h_{JK}^V \mathbf{J}^2 \{\mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_{xy}^2\} + 2h_J^V \mathbf{J}^4 \mathbf{J}_{xy}^2 + L_K^V \mathbf{J}_z^8 + \\ & + L_{KJ}^V \mathbf{J}_z^2 \mathbf{J}_z^6 + L_{KKJ}^V \mathbf{J}_z^4 \mathbf{J}_z^4 + L_{JK}^V \mathbf{J}_z^6 \mathbf{J}_z^2 + L_J^V \mathbf{J}^8 + \\ & + l_K^V \{\mathbf{J}_z^6, \mathbf{J}_{xy}^2\} + l_{KJ}^V \mathbf{J}^2 \{\mathbf{J}_z^4, \mathbf{J}_{xy}^2\} + l_{JK}^V \mathbf{J}^4 \{\mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_{xy}^2\} + \\ & + 2l_J^V \mathbf{J}^6 \mathbf{J}_{xy}^2 + P_K^V \mathbf{J}_z^{10} + P_{KJ}^V \mathbf{J}_z^8 \mathbf{J}_z^2 + P_{KKJ}^V \mathbf{J}_z^4 \mathbf{J}_z^6 + \\ & + P_{JJK}^V \mathbf{J}_z^6 \mathbf{J}_z^4 + P_{JK}^V \mathbf{J}_z^8 \mathbf{J}_z^2 + P_J^V \mathbf{J}^{10} + p_K^V \{\mathbf{J}_z^8, \mathbf{J}_{xy}^2\} + \\ & + p_{KJ}^V \mathbf{J}^2 \{\mathbf{J}_z^6, \mathbf{J}_{xy}^2\} + p_{KKJ}^V \mathbf{J}^4 \{\mathbf{J}_z^4, \mathbf{J}_{xy}^2\} + \\ & + p_{JK}^V \mathbf{J}^6 \{\mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_{xy}^2\} + 2p_J^V \mathbf{J}^8 \mathbf{J}_{xy}^2. \quad (4) \end{aligned}$$

Обозначения в формуле (4) те же, что и в выражениях (2) и (3). Коэффициенты, стоящие перед вращательными операторами в формуле (4), называются уотсоновскими спектроскопическими параметрами.

Для основной изотопической модификации молекулы озона $^{16}\text{O}_3$ используется более длинное разложение оператора $\mathbf{H}_V^{\text{Wats}}$, включающего члены, соответствующие 12-й степени вращательных операторов. Этот оператор содержит 49 слагаемых. Кроме того, для этой молекулы оператор $\mathbf{H}_V^{\text{Wats}}$ записан с использованием операторов сферических проекций полного углового момента $\mathbf{J}_+ = \mathbf{J}_x - i\mathbf{J}_y$ и $\mathbf{J}_- = \mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y$. Первые 25 слагаемых оператора (4) в такой записи выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_V^{\text{Wats}} = & E^V + [A^V - \frac{1}{2}(B^V + C^V)]\mathbf{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B^V + C^V)\mathbf{J}^2 + \\ & + \frac{1}{4}(B^V - C^V)(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) - \Delta_K^V \mathbf{J}_z^4 - \\ & - \Delta_{JK}^V \mathbf{J}_z^2 \mathbf{J}_z^2 - \Delta_J^V \mathbf{J}^4 + \delta_K^V [\mathbf{J}_+^2 (\mathbf{J}_z + 1)^2 + (\mathbf{J}_z + 1)^2 \mathbf{J}_-^2] + \\ & + \delta_J^V \mathbf{J}^2 (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) + H_K^V \mathbf{J}_z^6 + H_{KJ}^V \mathbf{J}_z^4 \mathbf{J}_z^2 + \\ & + H_{JK}^V \mathbf{J}_z^2 \mathbf{J}_z^2 + H_J^V \mathbf{J}^6 + h_K^V [\mathbf{J}_+^2 (\mathbf{J}_z + 1)^4 + (\mathbf{J}_z + 1)^4 \mathbf{J}_-^2] + \\ & + h_{JK}^V \mathbf{J}^2 [\mathbf{J}_+^2 (\mathbf{J}_z + 1)^2 + (\mathbf{J}_z + 1)^2 \mathbf{J}_-^2] + \\ & + h_J^V \mathbf{J}^4 [\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2] + L_K^V \mathbf{J}_z^8 + L_{KJ}^V \mathbf{J}_z^2 \mathbf{J}_z^6 + L_{KKJ}^V \mathbf{J}_z^4 \mathbf{J}_z^4 + \\ & + L_{JK}^V \mathbf{J}_z^6 \mathbf{J}_z^2 + L_J^V \mathbf{J}^8 + l_K^V [\mathbf{J}_+^2 (\mathbf{J}_z + 1)^6 + (\mathbf{J}_z + 1)^6 \mathbf{J}_-^2] + \end{aligned}$$

$$+l_{KJ}^V J^2 [J_z^2 (J_z + 1)^4 + (J_z + 1)^4 J_z^2] + l_{JK}^V J^4 [J_z^2 (J_z + 1)^2 + (J_z + 1)^2 J_z^2] + l_J^V J^6 [J_z^2 + J_z^2] + \dots \quad (5)$$

Такая запись уотсоновского гамильтониана приводит к тому, что в операторе (5) вместо «недиагональных»

спектроскопических параметров $\frac{1}{2}(B^V - C^V)$, δ_K^V , δ_J^V ,

h_K^V , h_{JK}^V , h_J^V и т.д. появляются параметры, являющиеся их линейными комбинациями. Мы обозначили эти новые параметры как $\frac{1}{4}(B^V - C^V)$, $'\delta_K^V$, $'\delta_J^V$,

$'h_K^V$, $'h_{JK}^V$, $'h_J^V$ и т.д. Например, первый из «штрихованных» параметров выражается через уотсоновские как

$$\frac{1}{4}(B^V - C^V) = \frac{1}{4}(B^V - C^V) - \delta_K^V + h_K^V + l_K^V + p_K^V + q_K^V.$$

Параметр q_K^V в предыдущей формуле соответствует оператору $\{J_z^{10}, J_{xy}^2\}$. Выражения для следующих 14 «недиагональных» параметров оператора (5) приведены в табл. 1. В первой колонке таблицы указан номер, под которым соответствующий параметр входит в файл спектроскопических параметров (см. также раздел *Решение прямой спектроскопической задачи в системе SPECTRA*). Уотсоновские и «штрихованные» q -параметры совпадают и поэтому не включены в табл. 1. Более подробно о соответствии между вращательными операторами, записанными в базисах (J_z^2, J_z, J_+, J_-) и (J_z^2, J_z, J_+, J_-) , можно узнать из монографии [22].

Таблица 1

Связь «недиагональных» параметров оператора (5) с уотсоновскими спектроскопическими параметрами

Номер параметра	Параметр оператора (5)	Выражение*
2	$'\delta_J^V$	$-\delta_J^V + h_{JK}^V + l_{JK}^V + p_{KJ}^V + q_{KJ}^V$
3	$'\delta_K^V$	$-\delta_K^V + 6h_K^V + 15l_K^V + 28p_K^V + 45q_K^V$
4	$'h_K^V$	$h_K^V + 15l_K^V + 70p_K^V + 210q_K^V$
5	$'h_{JK}^V$	$h_{JK}^V + 6l_{JK}^V + 15p_{KJ}^V + 28q_{KJ}^V$
6	$'h_J^V$	$h_J^V + l_{JK}^V + p_{KKJ}^V + q_{KKJ}^V$
7	$'l_K^V$	$l_K^V + 28p_K^V + 210q_K^V$
8	$'l_{KJ}^V$	$l_{KJ}^V + 15p_{KJ}^V + 70q_{KJ}^V$
9	$'l_{JK}^V$	$l_{JK}^V + 6p_{KKJ}^V + 15q_{KKJ}^V$
10	$'l_J^V$	$l_J^V + p_{JK}^V + q_{JK}^V$
11	$'p_K^V$	$p_K^V + 45q_K^V$
12	$'p_{KJ}^V$	$p_{KJ}^V + 28q_{KJ}^V$
13	$'p_{KKJ}^V$	$p_{KKJ}^V + 15q_{KKJ}^V$
14	$'p_{JK}^V$	$p_{JK}^V + 6q_{JK}^V$
15	$'p_J^V$	$p_J^V + q_{JK}^V$

* Параметр q_{KJ}^V стоит перед оператором $J_z^2 \{J_z^8, J_{xy}^2\}$, параметр q_{KKJ}^V — перед $J_z^4 \{J_z^6, J_{xy}^2\}$, параметр q_{JK}^V — перед $J_z^6 \{J_z^4, J_{xy}^2\}$, параметр q_{JK}^V — перед $J_z^8 \{J_z^2, J_{xy}^2\}$, параметр q_J^V — перед $J_z^{10} J_{xy}^2$.

Как известно (см., например, [11–13, 22–24]), для корректного описания КВ-уровней молекулы воды необходимо использовать более сложные, чем гамильтониан Уотсона, операторы. Для этой молекулы эффективный вращательный гамильтониан выбран нами в виде производящих функций.

В соответствии с [11] этот оператор можно записать в общем виде:

$$\mathbf{H}_{\text{rot}}^G = \sum_m \sum_n g_{nm} J^{2n} [\mathbf{G}(\alpha^{(J)})]^m + \sum_m \sum_n u_{nm} J^{2n} \{(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2), [\mathbf{G}(\beta^{(J)})]^m\}. \quad (6)$$

Индексы суммирования m и n принимают целочисленные значения, начиная с нуля. Коэффициенты g_{nm} и u_{nm} являются спектроскопическими параметрами и определяются, например, из решения обратной задачи для частот переходов или уровней энергии. Как и для операторов (4) и (5), параметры гамильтониана $\mathbf{H}_{\text{rot}}^G$ зависят от колебательных квантовых чисел V . Однако в целях упрощения записи мы опустили этот индекс. Операторы \mathbf{G} принято называть элементарными производящими функциями. В нашем случае они записаны как

$$\mathbf{G}(\alpha^{(J)}) = \frac{2}{\alpha^{(J)}} [\sqrt{1 + \alpha^{(J)} J_z^2} - 1], \quad (7)$$

где

$$\alpha^{(J)} = \alpha_0 + \alpha_1 J^2 + \alpha_2 J^4 + \alpha_3 J^6 + \alpha_4 J^8 + \alpha_5 J^{10} \quad (7a)$$

и

$$\mathbf{G}(\beta^{(J)}) = \frac{2}{\beta^{(J)}} [\sqrt{1 + \beta^{(J)} J_z^2} - 1], \quad (8)$$

$$\beta^{(J)} = \beta_0 + \beta_1 J^2 + \beta_2 J^4 + \beta_3 J^6 + \beta_4 J^8. \quad (8a)$$

Коэффициенты α_i и β_i в формулах (7a) и (8a) также являются спектроскопическими параметрами и определяются аналогично g_{nm} и u_{nm} . Соответствие между уотсоновскими спектроскопическими параметрами и параметрами оператора (6) можно найти в работах [11, 23]. Заметим только, что параметр g_{00} соответствует параметру E^V .

Эффективный гамильтониан для группы взаимодействующих колебательных состояний

При описании спектра реальной молекулы часто оказывается невозможным рассматривать некоторые колебательные состояния как изолированные. Использование эффективного вращательного гамильтониана в этом случае не дает достаточно хорошего описания спектра, несмотря на сколько угодно длинные разложения типа (4) или применение неполиномиальных операторов типа (6). В этом случае приходится строить эффективный КВ-гамильтониан для группы резонирующих колебательных состояний. Одними из первых примеров построения и использования таких гамильтонианов

могут служить работы [25–28]. В таких случаях принято говорить о «взаимодействии» колебательных состояний (или соответствующих им полос). При этом в модель эффективного гамильтониана явным образом вводятся операторы, отвечающие за данное «взаимодействие» («резонансные блоки»).

Например, для группы из двух взаимодействующих состояний соответствующий им гамильтониан представляет собой операторную матрицу второго порядка

$$\mathbf{H}^{dyad} = \begin{vmatrix} \mathbf{H}_{V_1} & \mathbf{H}_{V_1V_2}^+ \\ \mathbf{H}_{V_1V_2} & \mathbf{H}_{V_2} \end{vmatrix}. \quad (9)$$

Эта модель вводилась полуфеноменологическим образом. В рассматриваемом нами случае (применительно к молекулам воды и озона) полагается, что диагональная часть оператора (9), \mathbf{H}_{V_1} и \mathbf{H}_{V_2} , имеет вид (4), (5) или (6) и представляет собой эффективные вращательные гамильтонианы состояний V_1 и V_2 . Оператор, ответственный за взаимодействие колебательных состояний $\mathbf{H}_{V_1V_2}$, представляет собой полином по вращательным операторам \mathbf{J}_α . Оператор, $\mathbf{H}_{V_1V_2}^+$ является эрмитово сопряженным по отношению к $\mathbf{H}_{V_1V_2}$. Пример использования гамильтониана вида (9) приведен в работах [25, 26].

Для трех резонирующих состояний эффективный КВ-гамильтониан представляется операторной матрицей третьего порядка

$$\mathbf{H}^{triad} = \begin{vmatrix} \mathbf{H}_{V_1} & \mathbf{H}_{V_1V_2}^+ & \mathbf{H}_{V_1V_3}^+ \\ \mathbf{H}_{V_1V_2} & \mathbf{H}_{V_2} & \mathbf{H}_{V_2V_3}^+ \\ \mathbf{H}_{V_1V_3} & \mathbf{H}_{V_2V_3} & \mathbf{H}_{V_3} \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Как и в случае оператора (9), на главной диагонали стоят эффективные вращательные гамильтонианы отдельных колебательных состояний, а недиагональные элементы являются операторами взаимодействия этих состояний. В работе [28] гамильтониан вида (10) использовался для описания вращательной структуры колебательных состояний (020), (100) и (001) молекулы H_2^{16}O . Операторы типа \mathbf{H}^{dyad} и \mathbf{H}^{triad} принято называть эффективными гамильтонианами центробежного искажения для группы резонирующих (взаимодействующих) колебательных состояний.

Операторы взаимодействия колебательных состояний

В спектроскопической литературе наряду с термином «взаимодействие» колебательных состояний употребляются также термины «резонансное взаимодействие» и «резонанс». Более подробно об этом можно прочитать в монографиях [29–32]. Следуя этим работам, возможные парные резонансы, возникающие в молекулах типа асимметричного волчка, можно разбить на две группы:

1. Ангармонические резонансы — резонансное взаимодействие колебательно-вращательных уровней, относящихся к двум колебательным состояниям одинаковой симметрии, обусловленное ангармоничностью потенциальной энергии молекулы;

2. Кориолисовы резонансы — резонансное взаимодействие колебательно-вращательных уровней, относящихся к двум колебательным состояниям разной симметрии, главные вклады которого обусловлены кориолисовой частью колебательно-вращательного гамильтониана молекулы.

В данном разделе мы приводим вид резонансных операторов для обоих типов резонансов, соответствующий наборам параметров эффективных КВ-гамильтонианов, использующихся в системе SPECTRA.

Общий вид оператора ангармонического резонанса в соответствии с [33]:

$$\mathbf{H}_{VV'} = \mathbf{H}^{Anh} = \sum_{lrm} \mathbf{J}^{2l} [\mathbf{J}_+^{2r} (\mathbf{J}_z + r)^m + (-1)^m (\mathbf{J}_z + r)^m \mathbf{J}_-^{2r}] A_{LmR}, \quad (11)$$

где $L = 2l$ и $R = 2r$, а коэффициенты A_{LmR} для молекул симметрии C_{2v} вещественны. В наборах спектроскопических параметров, имеющих место в системе, используются 11 слагаемых из разложения (11), т.е. оператор \mathbf{H}^{Anh} имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{Anh} = & A_{000} + A_{200} \mathbf{J}^2 + A_{020} \mathbf{J}_z^2 + \\ & + A_{002} (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) + A_{400} \mathbf{J}^4 + A_{040} \mathbf{J}_z^4 + A_{220} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 + \\ & + A_{012} [\mathbf{J}_+^2 (\mathbf{J}_z + 1) + (\mathbf{J}_z + 1) \mathbf{J}_-^2] + A_{202} \mathbf{J}^2 (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) + \\ & + A_{022} [\mathbf{J}_+^2 (\mathbf{J}_z + 1)^2 + (\mathbf{J}_z + 1)^2 \mathbf{J}_-^2] + A_{004} (\mathbf{J}_+^4 + \mathbf{J}_-^4). \end{aligned} \quad (12)$$

Общий вид оператора взаимодействия для резонанса Кориолиса может быть записан [34]:

$$\mathbf{H}_{VV'} = \mathbf{H}^{Cor} = \sum_r \sum_{l+m=0}^{r-1} \mathbf{J}^{2l} [\mathbf{J}_+^r (\mathbf{J}_z + r/2)^m + (-1)^m (\mathbf{J}_z + r/2)^m \mathbf{J}_-^r] C_{Lmr}, \quad (13)$$

где коэффициенты C_{Lmr} в нашем случае вещественны. Для реальных наборов параметров, представленных в нашей системе, использовался частный случай оператора (13), содержащий 20 слагаемых. Соответствующие этому оператору параметры показаны в табл. 2. Отметим, что в табл. 2 и 3 показаны все параметры, используемые в программе GIP. В рамках именно этих наборов можно проводить расчеты в системе SPECTRA.

Коэффициенты A_{LmR} и C_{Lmr} разложений (11) и (13) часто называют параметрами взаимодействия, резонансными параметрами либо параметрами смешивания двух колебательных состояний. При записи выражений (11)–(13) мы опустили колебательные квантовые числа V и V' , от которых зависят параметры этих операторов.

Таблица 2

Спектроскопические параметры (см^{-1}) гамильтониана центробежного искажения H^{dynad} колебательных состояний (100) и (001) молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

Параметры взяты из [35]

№ параметра	Параметр	(100)	(001)
		Значение	Значение
1	(B-C)/2	.270479650E-01	.266322800E-01
2	-dj	-.729000000E-07	-.771380000E-07
3	hj	.187000000E-12	.187000000E-12
4	lj	.000000000E+00	.000000000E+00
5	pj	.000000000E+00	.000000000E+00
6	-dk	-.311000000E-05	-.260450000E-05
7	hjk	-.967000000E-11	-.967000000E-11
8	ljk	.000000000E+00	.000000000E+00
9	pjk	.000000000E+00	.000000000E+00
10	hk	.217000000E-08	.217000000E-08
11	lkj	.000000000E+00	.000000000E+00
12	pkj	.000000000E+00	.000000000E+00
13	lk	.000000000E+00	.000000000E+00
14	pkjk	.000000000E+00	.000000000E+00
15	pk	.000000000E+00	.000000000E+00
16	E	.107430756E+04	.100845277E+04
17	(B+C)/2	.415825765E+00	.414959680E+00
18	-Dj	-.448000000E-06	-.453803000E-06
19	Hj	.327000000E-12	.327000000E-12
20	Lj	.000000000E+00	.000000000E+00
21	Pj	.000000000E+00	.000000000E+00
22	A-(B+C)/2	.287463043E+01	.282862002E+01
23	-Djk	.132000000E-05	.138740000E-05
24	Hjk	-.300000000E-11	-.300000000E-11
25	Ljk	.000000000E+00	.000000000E+00
26	Pjk	.000000000E+00	.000000000E+00
27	-Dk	-.181000000E-03	-.178366000E-03
28	Hkj	-.158000000E-08	-.996000000E-09
29	Lkj	.000000000E+00	.000000000E+00
30	Pjk	.000000000E+00	.000000000E+00
31	Hk	.313000000E-07	.308200000E-07
32	Lkj	.000000000E+00	.000000000E+00
33	Pkj	.000000000E+00	.000000000E+00
34	Lk	.000000000E+00	.000000000E+00
35	Pkj	.000000000E+00	.000000000E+00
36	Pk	.000000000E+00	.000000000E+00

Параметры взаимодействия Корнелиса

1	Cy/2	-.230680000E+00
2	C011	-.106320000E-01
3	C021	.000000000E+00
4	C201	.000000000E+00
5	C031	.000000000E+00
6	C211	.000000000E+00
7	C041	.000000000E+00
8	C221	.000000000E+00
9	C401	.000000000E+00
10	C051	.000000000E+00
11	C231	.000000000E+00
12	C411	.000000000E+00
13	C003	.000000000E+00
14	C013	.000000000E+00
15	C023	.000000000E+00
16	C203	.000000000E+00
17	C033	.000000000E+00
18	C213	.000000000E+00
19	C005	.000000000E+00
20	C015	.000000000E+00

Таблица 3

Спектроскопические параметры (см^{-1}) эффективного вращательного гамильтониана H_V^{Wats} (5) колебательного состояния (020) молекулы $^{16}\text{O}_3$. Параметры взяты из [38]

№ параметра	Параметр	Значение
1	'(B-C)/4	.1316355221E-01
2	'dj	.6866370000E-07
3	'dk	.4561185295E-05
4	'hk	.4764705000E-08
5	'hjk	-.2678000000E-10
6	'hj	.2382400000E-12
7	'lk	-.9530000000E-12
8	'lkj	.0000000000E+00
9	'ljk	.0000000000E+00
10	'lj	.0000000000E+00
11	'pk	.0000000000E+00
12	'pkjk	.0000000000E+00
13	'pkj	.0000000000E+00
14	'pjk	.0000000000E+00
15	'pj	.0000000000E+00
16	'qk	.0000000000E+00
17	'qkj	.0000000000E+00
18	'qkkj	.0000000000E+00
19	'qjjk	.0000000000E+00
20	'qjk	.0000000000E+00
21	'qj	.0000000000E+00
1	E	.1399272630E+04
2	(B+C)/2	.4164084144E+00
3	A-(B+C)/2	.3245997770E+01
4	Dk	.2560770500E-03
5	Djk	-.1721188000E-05
6	Dj	.4600638000E-06
7	Hk	.6101600000E-07
8	Hkj	-.2541860000E-08
9	Hjk	.1858500000E-10
10	Hj	.1184500000E-12
11	Lk	-.3334600000E-10
12	Lkj	.0000000000E+00
13	Lkkj	.0000000000E+00
14	Ljk	.0000000000E+00
15	Lj	.0000000000E+00
16	Pk	.4010000000E-13
17	Pkj	.0000000000E+00
18	Pkkj	.0000000000E+00
19	Pjjk	.0000000000E+00
20	Pjk	.0000000000E+00
21	Pj	.0000000000E+00
22	Qk	.0000000000E+00
23	Qkj	.0000000000E+00
24	Qkkj	.0000000000E+00
25	Qkkjj	.0000000000E+00
26	Qjjk	.0000000000E+00
27	Qjk	.0000000000E+00
28	Qj	.0000000000E+00

Решение прямой спектроскопической задачи в системе SPECTRA

Выбрав раздел «Прямая задача» главного меню системы SPECTRA, пользователь попадает на страницу, показанную на рис. 2. В левой части этой страницы отображен список молекул, для которых возможен расчет КВ-спектров с использованием программы GIP. Для выбора той или иной молекулы необходимо «щелкнуть» мышкой на символ соответствующей молекулы. Как было отмечено выше,

в настоящей версии системы пользователю представлена возможность проводить расчеты для молекул воды и озона. В правой части страницы отображен список полос и наборов параметров операторов моментов переходов (2) и (3) для выбранной молекулы. На рис. 2 показан такой список для молекулы озона. В каждой строке описан один набор параметров. С описанием полей отдельной записи можно ознакомиться в справочной системе по SPECTRA, которая вызывается нажатием крайней правой клавиши «?» панели главного меню.

Для просмотра выбранного набора параметров полосы нужно нажать крайнюю правую кнопку в строке описания данного набора (столбец «команда»). Результат такого действия отображен на рис. 3, на котором приведены параметры эффективного дипольного момента полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, взятые из [35]. Параметры полосы ν_1 соответствуют оператору (3), а полосы ν_3 – оператору (2).

При нажатии клавиши «выбрать» (рис. 2) для выбранной полосы (или группы полос) появляется страница «Параметры спектра», предназначенная для выбора параметров гамильтониана верхних и нижних колебательных состояний и задания условий расчета спектра. На рис. 4 показана эта страница на примере полосы $2\nu_2$ молекулы $^{16}\text{O}_3$ (параметры эффективного дипольного момента из [36]). Для верхнего колебательного состояния (020) данной полосы есть три набора параметров

гамильтониана из работ [36–38], для расчета вращательных уровней энергии нижнего колебательного состояния (000) – два набора из [37, 39]. Пользователь имеет возможность посмотреть сам файл параметров, для чего нужно нажать кнопку «команда» в строке описания этих параметров. В табл. 2 и 3 показаны примеры спектроскопических параметров, соответствующих гамильтонианам колебательных состояний (100) и (001) молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (см. табл. 2) и (020) молекулы $^{16}\text{O}_3$ (см. табл. 3). Параметры показаны в виде, представленном в системе.

В нижней части страницы «Параметры спектра» расположена панель запроса параметров спектра «Параметры моделируемого спектра». Для запуска задачи расчета спектра необходимо задать следующие параметры: а) что будет рассчитываться – интенсивности КВ-линий или моменты переходов (квадраты матричных элементов оператора (1)); б) спектральный диапазон, определяемый его нижней WN_{\min} и верхней WN_{\max} границами (см^{-1}); в) температуру T (К), для которой выполняется расчет; г) минимальную интенсивность I_{\min} ($\text{см}^{-1}/\text{мол}/\text{см}^{-2}$). Линии, интенсивность которых меньше I_{\min} , не будут включаться в список рассчитанных; д) диапазон вращательных квантовых чисел J и K_a ; е) определить, для каких ветвей выбранных полос будет проведен расчет; ж) задать максимальное значение энергии верхних КВ-уровней E_{\max}^u (см^{-1}).

The screenshot shows a web browser window displaying the SPECTRA software interface. The main content area is titled 'Обзор содержания базы данных' and 'Спектральные полосы и параметры дипольного момента молекулы O3'. It contains a table with columns for 'номер', 'формула', 'выбрать', 'изотоп', 'формула', 'верхние колеб.сост.', 'нижние колеб.сост.', 'параметры дипольного момента', and 'команда'. The table lists parameters for the ν_1 and ν_3 bands of the $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ molecule. Below the table, there is a detailed view of the parameters for the ν_1 band, showing the dipole moment components μ_1 through μ_8 and their values in Debye units.

номер	формула	выбрать	изотоп	формула	верхние колеб.сост.	нижние колеб.сост.	параметры дипольного момента	команда
1	H ₂ O							
3	O ₃							
9	SO ₂							
10	NO ₂							
21	HOCl							
31	H ₂ S							
33	HO ₂							
37	NOBr							

M	Pup	Plow	Np	dJ	Model	Units	=	1	2	3	4	=
1	mu1	100	*									
2	mu2	100										
3	mu3	100										
4	mu4	100										
5	mu5	100										
6	mu6	100										
7	mu7	100										
8	mu8	100										
9	mu1	001	*									
10	mu2	001										
11	mu3	001										
12	mu4	001										
13	mu5	001										
14	mu6	001										
15	mu7	001										
16	mu8	001										

Рис. 3. Параметры (в дебаях) эффективного дипольного момента перехода полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$

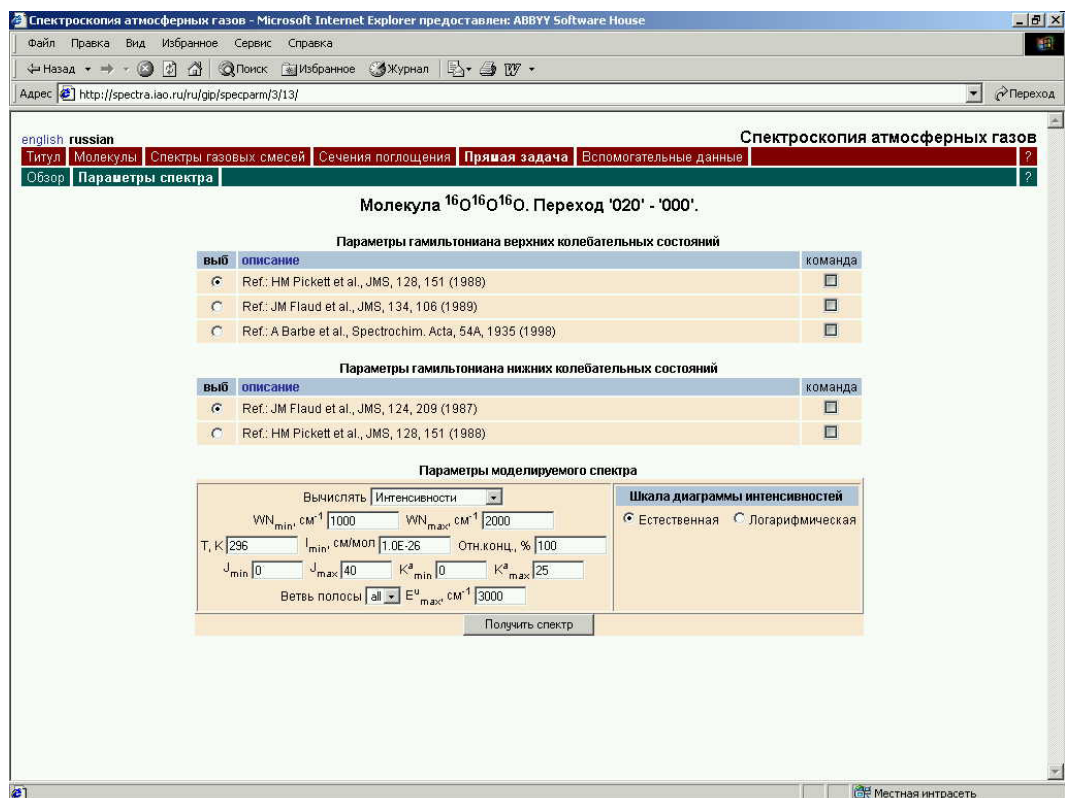


Рис. 4. Панель задания для расчета спектра выбранной полосы с одним из наборов литературных параметров

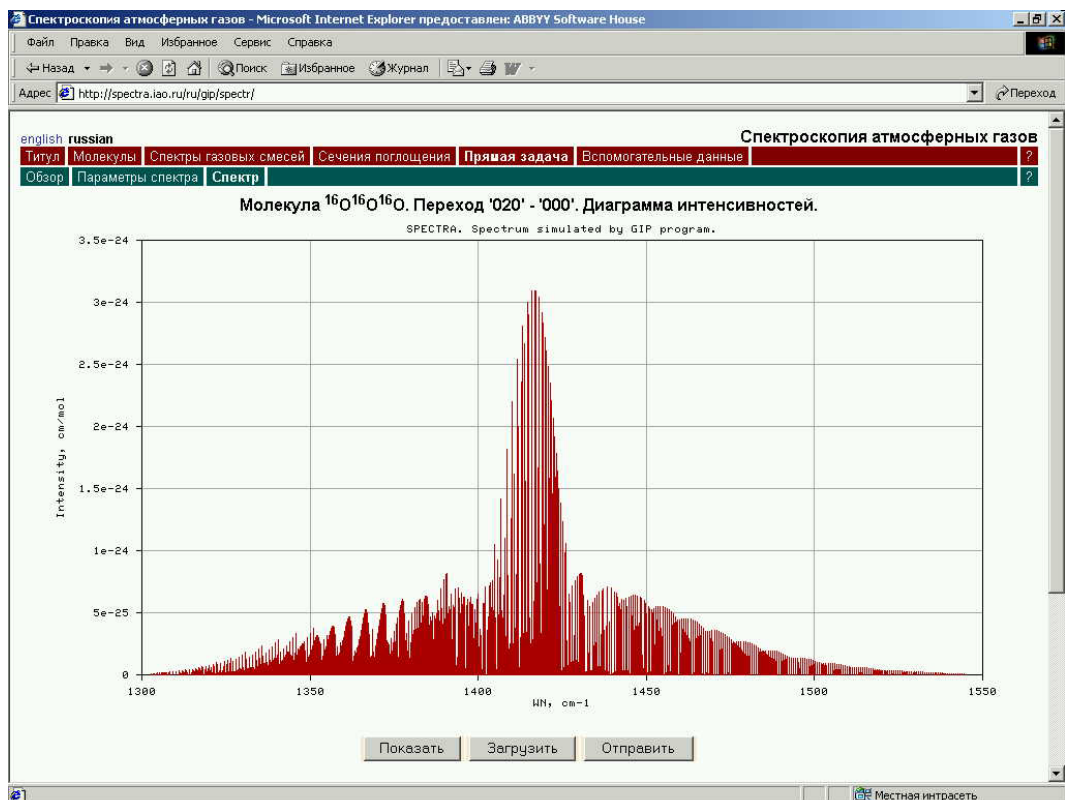


Рис. 5. Результат решения прямой спектроскопической задачи для полосы $2\nu_2$ молекулы $^{16}\text{O}_3$

После задания всех параметров следует нажать кнопку «Получить спектр» в нижней части панели запроса. Если все параметры были заданы кор-

ректно, то результат расчета будет отображен в окне «Спектр» в графическом виде, как это показано на рис. 5. Результат расчета можно также

просмотреть в текстовом виде в окне браузера, загрузить на компьютер пользователя в zip-формате или отправить его пользователю по электронной почте путем нажатия клавиш «Показать», «Загрузить» или «Отправить» соответственно. В табл. 4 показан фрагмент выдачи результатов расчета полосы $2\nu_2$ молекулы $^{16}\text{O}_3$.

В табл. 5 показаны спектроскопические параметры гамильтониана $\mathbf{H}_{\text{rot}}^G$, определенного формулами (6)–(8), используемые для вычисления КВ-уровней энергии состояния (010) молекулы H_2^{16}O [12]. Первые 23 параметра – недиагональ-

ные u_{nm} параметры, соответствующие второму слагаемому оператора (6). Следующие 5 параметров (B0 – B4) – параметры элементарной производящей функции $\mathbf{G}(\boldsymbol{\beta}^{(J)})$ (8)–(8а) недиагональной части оператора (6). Параметры A0 – A5 – параметры элементарной производящей функции $\mathbf{G}(\boldsymbol{\alpha}^{(J)})$ (7)–(7а) диагональной части оператора (6). Последние 29 параметров (с 35-го по 63-й) – диагональные g_{nm} параметры, соответствующие первому слагаемому оператора (6). Параметры в табл. 5, а также в табл. 2, 3 показаны в том виде, как они представлены в системе.

Таблица 4

Пример выдачи результатов расчета спектра в текстовом формате. Частоты Fcalc и энергии Elower приведены в см^{-1} , интенсивности – в $\text{см}/\text{молек}$.

```
# CALCULATED LINES
# J_min – J_max           0           40
# Ka_min – Ka_max        0           25
# |dKa|_min – |dKa|_max  0           5
# F_min – F_max          1300.0000      1550.0000 cm-1
# Eupper_max             3000.0000 cm-1
# Temperature            296.00 K
# Partition function      3473.000
# Abundance               0.10000000E+01
# Intensity cutoff       0.1E-25 cm/mol
```

#	Fcalc	Icalc	v	J	Ka	Kc	v	J	Ka	Kc	Elower
#											
	1395.32441	9.18E-26	020	0	0	0	000	1	1	1	3.94822
	1403.32485	9.59E-26	020	1	1	1	000	0	0	0	0.00000
	1400.80538	3.49E-26	020	1	1	1	000	2	0	2	2.51948
	1388.27290	1.40E-25	020	1	1	1	000	2	2	0	15.05196
	1397.82220	6.26E-26	020	2	0	2	000	1	1	1	3.94822
	1410.80342	1.29E-25	020	2	2	0	000	1	1	1	3.94822
	1396.04110	2.50E-25	020	2	0	2	000	2	1	1	5.72931
	1409.02232	5.89E-26	020	2	2	0	000	2	1	1	5.72931
	1393.74873	1.45E-25	020	2	0	2	000	3	1	3	8.02168
	1381.52519	2.31E-25	020	2	2	0	000	3	3	1	33.22644
	1402.57631	2.11E-25	020	2	1	1	000	2	0	2	2.51948
	1390.04383	9.66E-26	020	2	1	1	000	2	2	0	15.05196
	1387.52434	1.40E-25	020	2	1	1	000	3	2	2	17.57144
	1411.52013	1.59E-25	020	3	2	2	000	2	1	1	5.72931
	1409.22776	9.81E-26	020	3	2	2	000	3	1	3	8.02168
	1384.02299	1.07E-25	020	3	2	2	000	3	3	1	33.22644
	1405.46485	1.54E-26	020	3	2	2	000	4	1	3	11.78459
	1380.66160	2.16E-25	020	3	2	2	000	4	3	1	36.58784
	1404.83739	2.31E-25	020	3	1	3	000	2	0	2	2.51948
	1392.30491	2.40E-26	020	3	1	3	000	2	2	0	15.05196
	1418.41137	1.89E-25	020	3	3	1	000	2	2	0	15.05196
	1389.78542	1.63E-25	020	3	1	3	000	3	2	2	17.57144
	1415.89188	4.60E-26	020	3	3	1	000	3	2	2	17.57144
	1398.96585	8.22E-26	020	3	1	3	000	4	0	4	8.39102
	1386.41666	1.34E-25	020	3	1	3	000	4	2	2	20.94021
	1374.97775	3.08E-25	020	3	3	1	000	4	4	0	58.48558

Спектроскопические параметры (см^{-1}) эффективного вращательного гамильтониана H_{rot}^G колебательного состояния (010) молекулы H_2^{16}O . Параметры взяты из [12]

№ параметра	Параметр	Значение
1	u00	.1389409250E+01
2	u10	-.5746871189E-03
3	u20	.3345282264E-06
4	u30	-.1699700902E-09
5	u40	.0000000000E+00
6	u50	.0000000000E+00
7	u01	-.3889392060E-02
8	u11	-.5066457617E-05
9	u21	.0000000000E+00
10	u31	.0000000000E+00
11	u41	.0000000000E+00
12	u02	.3864801650E-04
13	u12	.4349659887E-06
14	u22	-.2285548296E-09
15	u32	.0000000000E+00
16	u03	.0000000000E+00
17	u13	-.8118110686E-08
18	u23	.6522504445E-11
19	u04	.1928546455E-07
20	u14	.0000000000E+00
21	u24	.1732647204E-13
22	u05	-.7205705520E-10
23	u06	.0000000000E+00
24	B0	.1264542019E+00
25	B1	.1503764037E-03
26	B2	-.9171474669E-06
27	B3	.1878822756E-08
28	B4	.0000000000E+00
29	A0	.5253981301E-01
30	A1	.1392382332E-03
31	A2	.0000000000E+00
32	A3	.3019349325E-10
33	A4	-.1170253112E-12
34	A5	.0000000000E+00
35	g00=E	.1594750919E+04
36	g10	.1190770989E+02
37	g20	-.1389339775E-02
38	g30	.6031676120E-06
39	g40	-.2246213731E-09
40	g50	.0000000000E+00
41	g01	.1922058788E+02
42	g11	.7853028298E-02
43	g21	.9334563451E-06
44	g31	.2199451063E-07
45	g41	-.3048077801E-10
46	g51	.0000000000E+00
47	g02	.1942131492E+00
48	g12	.7152834391E-03
49	g22	-.1301877907E-06
50	g32	-.4258289456E-09
51	g42	.2578465647E-12
52	g03	-.1129331174E-02
53	g13	-.3909585803E-05
54	g23	.2082164254E-08
55	g33	.0000000000E+00
56	g04	.1645238296E-05
57	g14	.0000000000E+00
58	g24	.0000000000E+00
59	g05	.8297692198E-08
60	g15	.0000000000E+00
61	g06	.0000000000E+00
62	g07	.0000000000E+00
63	g08	.0000000000E+00

Заключение

В статье дано детальное описание одной из функциональных возможностей информационно-вычислительной системы SPECTRA (Спектроскопия атмосферных газов). Система предоставляет доступ через Интернет к спектроскопическим данным таких известных банков, как HITRAN [2] и GEISA [4], а также к оригинальным данным, полученным в Институте оптики атмосферы СО РАН. Отметим, что существенной особенностью данной системы является возможность интерактивного решения ряда спектроскопических задач по моделированию спектров высокого и низкого разрешения для широкого круга молекул. Возможность решения прямой спектроскопической задачи в рамках системы позволяет пользователю рассчитывать спектры молекул для тех спектральных диапазонов и условий, которые, возможно, не представлены в банках данных параметров спектральных линий. Важна также возможность использования полученных в системе результатов на компьютере и средствами пользователя.

Работа выполняется при частичной поддержке из программы РАН 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Бабилов Ю.Л., Барб А., Головки В.Ф., Михайленко С.Н., Тютчев В.Г. Интернет коллекции по молекулярной спектроскопии // Сб. трудов Третьей Всерос. конф. «Электронные библиотеки: перспективные методы и технологии, электронные коллекции» RCDL-2001. Петрозаводск: Изд-во Карел. науч. центра РАН, 2001. С. 183–187.
2. Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M.R., Chance K., Clerbaux C., Dana V., Malathy Devi V., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman R.R., Jacquemart D., Jucks K.W., Lafferty W.J., Mandin J.Y., Massie S.T., Nemtchinov V., Newham D.A., Perrin A., Rinsland C.P., Schroeder J., Smith K.M., Smith M.A.H., Tang K., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Yoshino K. The HITRAN molecular spectroscopic database: Edition 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. N 1–2. P. 5–44.
3. Rothman L.S., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goorvitch D., Goldman A., Hawkins R.L., Schroeder J., Selby J.E.A., Watson E.B. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. In preparation.
4. Jacquinet-Husson N., Arié E., Ballard J., Barbe A., Bjaeraker G., Bonnet B., Brown L.R., Camy-Peyret C., Champion J.P., Chédin A., Chursin A., Clerbaux C., Duxbury G., Flaud J.-M., Fourrié N., Fayt A., Granger G., Gamache R.R., Goldman A., Golovko V., Guelachvili G., Hartmann J.M., Hilico J.C., Hillman J., Lefèvre G., Lellouch E., Mikhailenko S.N., Naumenko O.V., Nemtchinov V., Newham D.A., Nikitin A., Orphal J., Perrin A., Reuter D.C., Rinsland C.P., Rosenmann L., Rothman L.S., Scott N.A., Selby J., Sinitsa L.N., Sirota J.M., Smith M.A.H., Smith K.M., Tyuterev V.I.G., Tipping R.H., Urban S., Varanasi P., Weber M. The 1997 spectroscopic GEISA databank // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1999. V. 62. N 2. P. 205–254.

5. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N. CDSD-296, the carbon dioxide spectroscopic databank: Version for atmospheric applications // XIV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstracts of Reports. Krasnoyarsk, 6–11 July 2003. Tomsk: Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 2003. P. 133.
6. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N. CDSD-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. N 1–4. P. 165–197.
7. Naumenko O.V., Brown L.R., Polovtseva E.R. Detailed absorption spectrum of H₂S molecule from 4 400 to 11 400 cm⁻¹ for the information system SPECTRA // XIV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstracts of Reports. Krasnoyarsk, 6–11 July 2003. Tomsk: Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 2003. P. 63.
8. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 11. P. 4618–4639.
9. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 16. P. 6592–6597.
10. Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. GIP a program for experimental data reduction in molecular spectroscopy // Proc. SPIE. 1994. V. 2205. P. 188–191.
11. Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N. Calculation of high rotation energies of the water molecule using the generating function model // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. N 1. P. 38–58.
12. Sulakshina O.N., Borkov Yu.G. New analysis of the ν_2 band line intensities of the water molecule // Proc. SPIE. 2000. V. 4063. P. 105–109.
13. Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Mellau G. (000) and (010) States of H₂¹⁸O: Analysis of rotational transitions in hot emission spectrum in the 400–850 cm⁻¹ region // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 217. N 2. P. 195–211.
14. Barbe A., Plateaux J.-J., Bouazza S., Sulakshina O.N., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. Experimental and theoretical study of absolute intensities of ozone spectral lines in the range 1850–2300 cm⁻¹ // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1994. V. 52. N 3–4. P. 341–355.
15. Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Regalia L., Plateaux J.-J. Line positions and intensities of the $\nu_1+\nu_2+3\nu_3$, $\nu_2+4\nu_3$, and $3\nu_1+2\nu_2$ bands of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180. N 2. P. 227–235.
16. Mikhailenko S.N., Barbe A., Plateaux J.-J., Tyuterev V.I.G. New analysis of $2\nu_1+\nu_2$, $\nu_1+\nu_2+\nu_3$, and $\nu_2+2\nu_3$ bands of ozone in the 2600–2900 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 196. N 1. P. 93–101.
17. Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G. Extended analysis of line positions and intensities of ozone bands in the 2900–3400 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215. N 1. P. 29–41.
18. Де Бэкер-Барильи М.Р., Барб А., Тютерева Вл.Г. Инфракрасный спектр ¹⁶O¹⁸O¹⁶O в районе 5 мкм. Центры и интенсивности линий и атмосферные приложения // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 3. С. 206–211.
19. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 55. N 1–3. P. 278–310.
20. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // Molecular Spectroscopy: Modern Research. Toronto: Academic Press, 1985. V. 3. P. 70–110.
21. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 6. P. 1935–1949.
22. Макушкин Ю.С., Тютерева Вл.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 236 с.
23. 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. V. 151. N 1. P. 97–129.
24. Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. Description of vibration-rotation energies of nonrigid triatomic molecules using the generating function method: Bending states and second triad of water // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. N 1. P. 130–147.
25. Clough S.A., Kneizys F.X. Coriolis interaction in the ν_1 and ν_3 fundamentals of ozone // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 6. P. 1855–1861.
26. Snyder L.E., Edwards T.H. Simultaneous analysis of the (110) and (011) states of hydrogen sulfide // J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 31. N 1–3. P. 347–361.
27. Tanaka T., Morino Y. Strong Coriolis interactions in nitril fluoride observed by microwave spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 32. N 3. P. 436–448.
28. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. The interacting states (020), (100), and (001) of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. N 1. P. 142–150.
29. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 648 с.
30. Вильсон Е., Дешуис Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 357 с.
31. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular vibrational-rotational spectra. New York: Elsevier, 1982. 323 p.
32. Amat G., Nielsen H.H., Tarrago G. Rotation-vibration of polyatomic molecules. New York: M. Dekker, 1971. 519 p.
33. Перевалов В.И., Тютерева Вл.Г. Модель с однозначно восстанавливаемыми параметрами для совместной обработки двух резонирующих колебательных состояний. Ангармонические резонансы // Изв. вузов. Физ. 1982. № 2. С. 108–112.
34. Перевалов В.И., Тютерева Вл.Г. Эффективный центробежный гамильтониан с эмпирически восстанавливаемыми параметрами в случае резонансов Кориолиса в молекулах типа асимметричного волчка // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. Вып. 4. С. 644–650.

35. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V., Rinsland C.P., Smith M.A.H.* The ν_1 and ν_3 bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$: Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 118. N 2. P. 334–344
36. *Barbe A., Chichery A., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N.* The $2\nu_2$ and $3\nu_2-\nu_2$ bands of ozone // *Spectrochim. Acta. A.* 1998. V. 54. N 12. P. 1935–1945.
37. *Pickett H.M., Cohen E.A., Brown L.R., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Malathy Devi V., Goldman A., Barbe A., Carli B., Carlotti M.* The vibrational and rotational spectra of ozone for the (0,1,0) and (0,2,0) states // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 128. N 1. P. 151–171.
38. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Malathy Devi V.* Line parameters for $^{16}\text{O}_3$ bands in the 7- μm region // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 134. N 1. P. 106–112.
39. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V., Rinsland C.P., Smith M.A.H.* The ν_1 and ν_3 Bands of $^{16}\text{O}_3$: Line Positions and Intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 124. N 1. P. 209–217.

S.N. Mikhailenko, S.A. Tashkun, Yu.L. Babikov, V.F. Golovko, V.I.G. Tyuterev. **Calculations of spectra in the information system «Spectroscopy of Atmospheric Gases».**

A part of the information-calculation system «Spectroscopy of atmospheric gases» dealing with the spectra calculations is presented. The system is accessible via the Internet and enables one to get an access to the spectroscopic data from the HITRAN and GEISA databanks as well as to a number of original databases. The built-in models of the effective Hamiltonians and effective dipole moment operators are discussed. Detailed description of spectroscopic parameters and parameters, which control the process of calculation, is also given.