

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Глобальное моделирование центров спектральных линий молекулы NO₂

А.А. Лукашевская¹, О.М. Люлин¹, А. Perrin², В.И. Перевалов^{1*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA),
UMR 7583 CNRS et Universités Paris-Est Créteil et Paris 7 Denis Diderot,
Institut Paul Simon Laplace (IPSL), 61 Avenue du Général de Gaulle,
94010 Créteil Cedex, France

Поступила в редакцию 24.09.2014 г.

Проведено глобальное моделирование центров линий молекулы NO₂ в рамках метода эффективных операторов. С этой целью 195 параметров полнядной модели эффективного гамильтониана было подогнано к центрам 28 016 линий в диапазоне 0,006–7916 см⁻¹, взятым из разных источников. Среднеквадратичное отклонение подгонки составило 0,017 см⁻¹. Используемый эффективный гамильтониан учитывает в явном виде как спин-вращательное, так и многочисленные колебательно-вращательные резонансные взаимодействия. Действительно, вследствие приближенного соотношения $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$ между гармоническими частотами NO₂ должны быть учтены резонансы Кориолиса первого и второго порядков, а также резонансы Ферми и Дарлингга–Деннисона.

Ключевые слова: двуокись азота, ¹⁴NO₂, центры линий, глобальное моделирование, эффективный гамильтониан, спин-вращательное взаимодействие, резонансы Кориолиса, ангармонические резонансы; nitrogen dioxide, ¹⁴NO₂, line positions, global modelling, effective Hamiltonian, electron spin-rotation resonances, Coriolis type resonances, anharmonic resonances.

Введение

Двуокись азота (¹⁴N¹⁶O₂) является загрязняющим тропосферу газом, который генерируется в результате горения органических топлив, внося вклад в образование фотохимического смога. В стратосфере двуокись азота вовлечена в фотохимические реакции, которые регулируют природные концентрации озона. Достаточно точные измерения концентраций NO₂ в атмосфере в настоящее время выполняются методами зондирования с использованием спектров этой молекулы в областях 6,2 и 3,4 мкм, соответствующих полосам ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ [1, 2].

Поскольку для анализа атмосферных спектров необходимы точные параметры спектральных линий NO₂, были проведены многочисленные детальные исследования спектров этой молекулы от микрометрового до инфракрасного (1,2 мкм) диапазонов длин волн [см. 3–18 и ссылки в них]. Теоретические модели, используемые для анализа таких спектров, учитывают особенности этой молекулы. ¹⁴N¹⁶O₂, являясь асимметричным волчком, дает в инфракрасном диапазоне спектр с дуплетной структурой вследствие

спин-вращательного взаимодействия [3, 7]. С другой стороны, в зависимости от спектрального диапазона для точного расчета центров и интенсивностей спектральных линий NO₂ необходимо учитывать резонансные колебательно-вращательные взаимодействия.

В результате проведенных исследований были получены списки спектральных линий, включающие в себя центры и интенсивности. Эти списки для районов 6,2 и 3,4 мкм вошли в состав таких баз данных, как HITRAN [19] и GEISA [20]. В связи с тем что эти листы были созданы для нормальных атмосферных температур ($T \sim 296$ К), они не включают в себя переходы с высоковозбужденных колебательных и вращательных состояний. Это может быть проблемой для описания инфракрасных характеристик NO₂ в выхлопах двигателей [21], так как вклад горячих полос в эти характеристики может быть значительным. Действительно, в условиях локального термодинамического равновесия предсказанное отношение интенсивностей горячих полос к холодным имеет вид $\text{Hot/Cold}(T) \approx Z_{\text{vib}}(T) - 1$, где $Z_{\text{vib}}(T)$ – колебательная статсумма. Соотношение $\text{Hot/Cold}(296 \text{ К}) = 3\%$; $\text{Hot/Cold}(500 \text{ К}) = 17\%$ и $\text{Hot/Cold}(650 \text{ К}) = 34\%$.

Двуокись азота считается одним из индикаторов жизни на планетах, поэтому описание инфракрасных характеристик NO₂ при высоких температурах необходимо для исследования горячих атмосфер экзопланет [22].

* Анастасия Александровна Лукашевская (nastya_l@sibmail.com); Олег Михайлович Люлин (ol@iao.ru); Agnes Perrin (Agnes.Perrin@lisa.u-pec.fr); Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@lts.iao.ru).

Параметров спектральных линий NO_2 , содержащихся в базах данных HITRAN и GEISA, недостаточно для изучения процессов излучения и поглощения в условиях нарушения локального термодинамического равновесия в верхней стратосфере [1]. В этих условиях большой процент молекул находится в высоковозбужденных колебательных состояниях, поскольку столкновения не столь часты, чтобы «термолизовать» газ к локальной термодинамической температуре.

В связи с этим возникла необходимость создания высокотемпературных списков линий NO_2 , а для этого нужна информация о высоковозбужденных состояниях данной молекулы.

Полный набор из 191 низколежащего колебательного состояния (до 10161 см^{-1}), принадлежащий основному электронному состоянию \tilde{X}^2A_1 , был определен A. Delon and R. Jost [23] 20 лет назад с использованием метода лазерно-индуцированной дисперсионной флуоресцентной спектроскопии в сверхзвуковой струе. Однако это исследование было посвящено лишь колебательным уровням энергии. Рассмотрение энергетического диапазона $0-8000 \text{ см}^{-1}$ показало, что только у небольшой части колебательных состояний была изучена спин-вращательная структура. Соответ-

ствующие колебательные состояния и полосы представлены в табл. 1. Эти полосы очень часто «возмущены» «темными» полосами. Информация о характере соответствующих резонансных взаимодействий также дана в этой таблице.

Целью нашей работы является глобальное моделирование центров линий молекулы NO_2 , что дает возможность рассчитывать уровни энергии этой молекулы в диапазоне волновых чисел $0-8000 \text{ см}^{-1}$, в том числе и тех колебательных состояний, которые не наблюдались в инфракрасных спектрах. Для этих целей используется метод эффективных операторов, который был успешно применен к глобальному моделированию спектров высокого разрешения линейных молекул [26].

Насколько нам известно, глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в рамках метода эффективных операторов было проведено лишь в работах [27, 28] для двух изотопических модификаций молекулы H_2S . Однако в указанных работах колебательные энергии каждого колебательного состояния рассматривались как независимые параметры, которые вместе с другими параметрами подгонялись к экспериментальным центрам линий. Поэтому наборы

Таблица 1

Список колебательных состояний молекулы NO_2 в диапазоне $0-8000 \text{ см}^{-1}$ и колебательно-вращательных резонансных взаимодействий

Источник	«Яркое» состояние		Тип резонанса	P	«Темное» состояние	
	v_1, v_2, v_3	Энергия, см^{-1}			v_1, v_2, v_3	Энергия, см^{-1}
[3, 5]	$(0, 0, 0)^*$	0		0		
[4, 7]	$(0, 1, 0)^*$	749,649		1		
[6, 7]	$(1, 0, 0)^*$	1319,794	$C^{(1)} (1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 0, 1)$	2		
	$(0, 2, 0)^*$	1498,34	$C^{(2)} (0, 2, 0) \leftrightarrow (0, 0, 1)$	2		
	$(0, 0, 1)^*$	1616,852		2		
[9]	$(1, 1, 0)^*$	2063,118		3		
[8]	$(0, 1, 1)^*$	2355,151	$C^{(2)} (0, 3, 0) \leftrightarrow (0, 1, 1)$	3	$(0, 3, 0)$	2246,04
[24]	$(2, 0, 0)^*$	2627,337		4		
[11]	$(1, 0, 1)^*$	2906,074	$C^{(2)} (1, 2, 0) \leftrightarrow (1, 0, 1)$	4		
[10]	$(0, 2, 1)^*$	3092,476	$C^{(2)} (0, 4, 0) \leftrightarrow (0, 2, 1)$	4		
	$(0, 0, 2)^*$	3201,448	$C^{(2)} (0, 2, 1) \leftrightarrow (0, 0, 2)$	4		
	$(0, 4, 0)^*$	2992,78		4		
[18]	$(1, 1, 1)^*$	3637,843	$C^{(1)} (2, 1, 0) \leftrightarrow (1, 1, 1)$	5	$(2, 1, 0)$	3364,57
			$C^{(2)} (1, 3, 0) \leftrightarrow (1, 1, 1)$	5	$(1, 3, 0)$	3547,1
[12]	$(2, 0, 1)^*$	4179,938	$C^{(2)} (2, 2, 0) \leftrightarrow (2, 0, 1)$	6	$(2, 2, 0)$	4100,58
[12]	$(0, 0, 3)^*$	4754,209	$C^{(2)} (0, 2, 2) \leftrightarrow (0, 0, 3)$	6	$(0, 2, 2)$	4656,34
[25]	$(3, 0, 1)^*$	5437,54		8		
[13]	$(1, 0, 3)^*$	5984,705	$C^{(2)} (1, 2, 2) \leftrightarrow (1, 0, 3)$	8	$(1, 2, 2)^*$	5898,94
			$C-X (0, 8, 0) \leftrightarrow (1, 0, 3)$	8	$(0, 8, 0)$	5965,61
			$Anh (0, 8, 0) \leftrightarrow (1, 2, 2)$	8		
[14]	$(4, 0, 1)$	6676,86	$C^{(2)} (4, 2, 0) \leftrightarrow (4, 0, 1)$	10	$(4, 2, 0)$	6653,54
			$C-X (0, 9, 0) \leftrightarrow (4, 0, 1)$	$9 \leftrightarrow 10$	$(0, 9, 0)$	6705,23
			$Anh (4, 2, 0) \leftrightarrow (0, 9, 0)$	$9 \leftrightarrow 10$		
[17]	$(2, 0, 3)^*$	7192,29	$C^{(2)} (2, 2, 2) \leftrightarrow (2, 0, 3)$	10	$(2, 2, 2)$	7125,60
			$C-X (2, 0, 3) \leftrightarrow (5, 1, 0)$	$10 \leftrightarrow 11$	$(5, 1, 0)$	7193,35
[15]	$(0, 0, 5)^*$	7766,28	$C^{(2)} (0, 2, 4) \leftrightarrow (0, 0, 5)$	10		

Источник	«Яркое» состояние		Тип резонанса	P	«Темное» состояние	
	v_1, v_2, v_3	Энергия, см^{-1}			v_1, v_2, v_3	Энергия, см^{-1}
[16]	$(2, 5, 1)^*$	7791,18	$C^{(2)}$ $(2, 7, 0) \leftrightarrow (2, 5, 1)$	11	$(2, 7, 0)$	7757,29
	$(2, 1, 3)^*$	7888,16	$C^{(2)}$ $(2, 3, 2) \leftrightarrow (2, 1, 3)$	11	$(2, 3, 2)^*$	7834,97
	$(5, 0, 1)$	7903,54	$C^{(2)}$ $(2, 3, 2) \leftrightarrow (2, 5, 1)$	11	$(5, 2, 0)$	7909,46
			$C^{(2)}$ $(5, 2, 0) \leftrightarrow (5, 0, 1)$	12		
			$C-X$ $(2, 3, 2) \leftrightarrow (5, 0, 1)$	$11 \leftrightarrow 12$		
			$C-X$ $(2, 5, 1) \leftrightarrow (5, 2, 0)$	$11 \leftrightarrow 12$		
			$C-X$ $(2, 7, 0) \leftrightarrow (5, 0, 1)$	$11 \leftrightarrow 12$		
			Anh $(2, 5, 1) \leftrightarrow (5, 0, 1)$	$11 \leftrightarrow 12$		
			Anh $(2, 5, 1) \leftrightarrow (2, 1, 3)$	11		
			Anh $(2, 1, 3) \leftrightarrow (5, 0, 1)$	$11 \leftrightarrow 12$		

Примечание. $C^{(1)}$ – резонанс Кориолиса первого порядка С-типа; $C^{(2)}$ – резонанс Кориолиса второго порядка С-типа; $C-X$ – резонансы Кориолиса более высоких порядков; Anh – ангармонические резонансы высоких порядков; P – номер полиады: $P = 2v_1 + v_2 + 2v_3$. Для «темных» состояний, вовлеченных в соответствующий резонанс [23], известны только колебательные энергии (межполиадные резонансные взаимодействия проявляются для полиад $P \geq 9$); звездочкой отмечены колебательные состояния, колебательно-вращательные уровни энергии которых вовлечены в глобальную подгонку.

параметров, полученные в [27, 28], не могут быть использованы для расчета колебательно-вращательных уровней энергии колебательных состояний, не вовлеченных в подгонку.

Что касается молекулы NO_2 , то глобальное моделирование ее уровней энергии было проведено в работе [29] с помощью метода MORBID. Авторы [29] для подгонки параметров их гамильтониана использовали набор колебательных уровней энергии до 9500 см^{-1} , полученных методом лазерно-индуцированной флуоресценции [23], вместе с ограниченным набором низколежащих вращательных уровней энергии ($N \leq 5$) колебательных состояний $(0, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 2, 0)$ и $(0, 0, 1)$. В работе [29] спин-вращательное взаимодействие не рассматривалось. В результате подгонки они получили достаточно точную поверхность потенциальной энергии вместе с параметрами, характеризующими равновесную геометрическую конфигурацию молекулы. Однако точность расчетов уровней энергии недостаточна для высокотемпературных приложений, описанных во введении. Так, среднеквадратичное отклонение для вращательных уровней энергии составляет $0,2984 \text{ см}^{-1}$, а для колебательных уровней энергии – $2,20 \text{ см}^{-1}$.

1. Эффективный гамильтониан

Нами выполнено глобальное моделирование центров линий молекулы NO_2 в спектральном диапазоне $0,006\text{--}7916 \text{ см}^{-1}$ в рамках полиадной модели эффективного гамильтониана.

Двуокись азота представляет собой нелинейную трехатомную молекулу симметрии C_{2v} с тремя колебательными модами. Колебательные состояния характеризуются набором из трех колебательных квантовых чисел (v_1, v_2, v_3) , относящихся к симметричному валентному колебанию $\omega_1 \approx 1316 \text{ см}^{-1}$, симметричному

изгибному колебанию $\omega_2 \approx 750 \text{ см}^{-1}$ и к асимметричному валентному колебанию $\omega_3 \approx 1633 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Вследствие существования приближенного соотношения между гармоническими частотами $\omega_3 \approx \omega_1 \approx 2\omega_2$ колебательные уровни энергии группируются в кластеры (полиады), которые могут быть пронумерованы числом $P = 2v_1 + v_2 + 2v_3$. Таким образом, можно провести контактные преобразования, которые приводят исходный колебательно-вращательный гамильтониан с учетом спин-вращательного взаимодействия к блочно-диагональной форме в базисе собственных функций гармонических осцилляторов. Каждый блок ассоциирован с определенной полиадой P .

В случае молекулы NO_2 \mathbf{N} – оператор вращательного момента, N и K – квантовые числа вращательного момента и его проекции на молекулярно-фиксированную ось z соответственно. Так как радикал NO_2 обладает одним неспаренным электроном со спином \mathbf{S} ($S = \pm 1/2$), то оператор полного углового момента \mathbf{J} является суммой вращательного момента и спина неспаренного электрона ($\mathbf{J} = \mathbf{N} \pm 1/2$, где J – квантовое число полного углового момента). Вследствие взаимодействия спина неспаренного электрона с вращательным моментом (спин-вращательное взаимодействие) каждый вращательный уровень энергии расщеплен на два подуровня. Используемый нами эффективный гамильтониан учитывает спин-вращательное взаимодействие для каждого колебательного состояния, а также несколько колебательно-вращательных внутриполиадных резонансных взаимодействий. Одними из них являются резонансы Кориолиса первого и второго порядков, связывающие соответственно колебательные состояния $(v_1, v_2, v_3) \leftrightarrow (v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1)$ и $(v_1, v_2, v_3) \leftrightarrow (v_1, v_2 \mp 2, v_3 \pm 1)$. Возмущения вследствие резонансов Кориолиса второго порядка С-типа отчетливо наблюдались во всех исследованиях инфракрасных полос молекулы NO_2

[6, 8, 10–18, 24, 30]. С другой стороны, возмущение, вызванное резонансом Кориолиса первого порядка, наблюдалось только для двух пар колебательных состояний: $(1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 0, 1)$ [6] и $(2, 1, 0) \leftrightarrow (1, 1, 1)$ [18].

Теоретическая модель гамильтониана, предложенная в настоящей статье, учитывает также резонансы Ферми и Дарлингга–Деннисона. Предполагается, что эти резонансы связывают колебательные состояния $(v_1, v_2, v_3) \leftrightarrow (v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3)$ и $(v_1, v_2, v_3) \leftrightarrow (v_1 \mp 2, v_2, v_3 \pm 2)$ соответственно. Эти резонансы до сих пор не наблюдались в явном виде, однако их включение в эффективный гамильтониан улучшает качество глобальной подгонки. Заметим, что W.J. Lafferty and R.L. Sams [30] также учитывали резонанс Дарлингга–Деннисона для подгонки колебательных параметров.

И наконец, сверхтонкое расщепление, которое наблюдается в микроволновой и дальней инфракрасной области спектра [3, 4], в настоящей статье не рассматривается.

Таким образом, эффективный гамильтониан, используемый нами в глобальной подгонке, может быть представлен как сумма нескольких операторов

$$H^{eff} = H_{VR} + H_{SR} + H_C + H_A, \quad (1)$$

где H_{VR} и H_{SR} – диагональные по v колебательно-вращательный и спин-вращательный операторы соответственно; H_C и H_A – недиагональные по v операторы резонансных взаимодействий Кориолиса и ангармонических взаимодействий (Ферми и Дарлингга–Деннисона) соответственно.

Матричные элементы эффективного гамильтониана, записанные в базисе, составленном из произведений собственных функций гармонических осцилляторов $|v_1, v_2, v_3\rangle$ и связанных $(|NK\rangle \times |\mathcal{S}\sigma\rangle)_M^J$ собственных функций жесткого симметричного волчка $|NK\rangle$ и спинового $|\mathcal{S}\sigma\rangle$ операторов, определены в работе [31]. Здесь σ и $M = K + \sigma$ – квантовые числа проекций спина и полного углового момента на молекулярно-фиксированную ось z . Так как матричные элементы не зависят от квантового числа M , ниже мы будем использовать упрощенные обозначения $|NKJ\rangle$ (с $J = N \pm 1/2$) вместо $(|NK\rangle \times |\mathcal{S}\sigma\rangle)_M^J$. В принятых обозначениях $|NKJ\rangle$ для базисных функций все ненулевые матричные элементы эффективного гамильтониана подчиняются правилам отбора $\Delta J = 0$ и $\Delta N = 0$. Исключение составляет оператор H_{SR} , для которого существуют ненулевые матричные элементы с $\Delta N = \pm 1$.

1.1. Операторы, диагональные по v

Как обычно, для молекулы NO_2 диагональные по v операторы H_{VR} и H_{SR} записаны в представлении Г и А-тип редукции использован для обоих колебательно-вращательного [32] и спин-вращательного [33] гамильтонианов. Следовательно, ненулевые матричные элементы для них существуют только в случае $\Delta K = 0, \pm 2$.

Колебательно-вращательные матричные элементы
($\Delta K = 0, \pm 2$ и $\Delta J = \Delta N = 0$):

$$\begin{aligned} & \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_{VR} | v_1 v_2 v_3 N K J \rangle = \\ & = E_v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] K^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) N(N+1) - \\ & \quad - \Delta_K^v K^4 - \Delta_{NK}^v N(N+1) K^2 - \Delta_N^v [N(N+1)]^2 + \\ & \quad + H_K^v K^6 + H_{KN}^v N(N+1) K^4 + H_{NK}^v [N(N+1)]^2 K^2 + \\ & \quad + H_N^v [N(N+1)]^3 + L_K^v K^8 + L_{KKN}^v N(N+1) K^6 + \\ & \quad + L_{NK}^v [N(N+1)]^2 K^4 + P_K^v P^{10} + Q_K^v P^{12}, \quad (2) \\ & \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_{VR} | v_1 v_2 v_3 N K \pm 2J \rangle = \\ & = \sqrt{[N(N+1) - K(K \pm 1)][N(N+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]} \times \\ & \quad \times \left\{ \frac{1}{4}(B^v - C^v) - \delta_N^v N(N+1) - \delta_K^v (K^2 + (K \pm 2)^2) + \right. \\ & \quad + h_N^v [N(N+1)]^2 + h_{KN}^v N(N+1)(K^2 + (K \pm 2)^2) + \\ & \quad \left. + h_K^v (K^4 + (K \pm 2)^4) \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь E_v – колебательная энергия; A^v , B^v и C^v – вращательные постоянные; Δ^v , δ^v , H^v , h^v , L^v , P^v и Q^v – константы центробежного искажения.

Оператор спин-вращательного взаимодействия
($\Delta K = 0, \pm 2$, $\Delta J = 0$ и $\Delta N = 0, \pm 1$):

$$\begin{aligned} & \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_{SR} | v_1 v_2 v_3 N K J \rangle = \\ & = F(N, J) \left[\left(\frac{\varepsilon_{bb}^v + \varepsilon_{cc}^v}{2} \right) N(N+1) + \left(\varepsilon_{aa}^v - \frac{\varepsilon_{bb}^v + \varepsilon_{cc}^v}{2} \right) K^2 + \right. \\ & \quad + {}^v \Delta_N^S [N(N+1)]^2 + {}^v \Delta_{KN}^S N(N+1) K^2 + {}^v \Delta_K^S K^4 + \\ & \quad \left. + {}^v H_K^S K^6 + {}^v L_K^S K^8 \right], \quad (4) \\ & \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_{SR} | v_1 v_2 v_3 N K \pm 2J \rangle = \\ & = F(N, J) \left(\frac{\varepsilon_{bb}^v - \varepsilon_{cc}^v}{4} \right) \times \\ & \quad \times \sqrt{[N(N+1) - K(K \pm 1)][N(N+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]}, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_{SR} | v_1 v_2 v_3 N \pm 1K J \rangle = \\ & = -\frac{K}{2} \sqrt{\frac{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - K^2}{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2}} \times \\ & \quad \times \left\{ \left(\varepsilon_{aa}^v - \frac{\varepsilon_{bb}^v + \varepsilon_{cc}^v}{2} \right) + {}^v \Delta_K^S K^2 + {}^v \Delta_{NK}^S \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle v_1 v_2 v_3 N K \left(J = N + \frac{1}{2} \right) \middle| H_{SR} \middle| v_1 v_2 v_3 N + 1 K \pm 2 \left(J = N + \frac{1}{2} \right) \right\rangle = \\
& = \pm \left(\frac{\varepsilon_{bb}^v - \varepsilon_{cc}^v}{8} \right) \times \\
& \times \sqrt{\frac{(N \pm K + 1)(N \pm K + 2)(N \pm K + 3)(N \mp K)}{(N + 1)^2}}, \quad (7) \\
& \left\langle v_1 v_2 v_3 N K \left(J = N - \frac{1}{2} \right) \middle| H_{SR} \middle| v_1 v_2 v_3 N + 1 K \pm 2 \left(J = N - \frac{1}{2} \right) \right\rangle = \\
& = \mp \left(\frac{\varepsilon_{bb}^v - \varepsilon_{cc}^v}{8} \right) \times \\
& \times \sqrt{\frac{(N \mp K - 2)(N \mp K - 1)(N \mp K)(N \pm K + 1)}{N^2}}. \quad (8)
\end{aligned}$$

В вышеприведенных выражениях $F(N, J) = -\frac{1}{2N}$ для $J = N - \frac{1}{2}$ и $F(N, J) = \frac{1}{2(N+1)}$ для $J = N + \frac{1}{2}$; ε_{aa}^v , ε_{bb}^v , ε_{cc}^v , ${}^v\Delta_N^S$, ${}^v\Delta_{KN}^S$, ${}^v\Delta_{NK}^S$ и ${}^v\Delta_K^S$ – константы спин-вращательного взаимодействия.

В рамках нашего глобального подхода колебательная энергия, вращательные, центробежные и спин-вращательные константы, а также константы кориолисова взаимодействия являются функциями колебательных квантовых чисел. Мы используем для этих функций разложения в степенные ряды. Так, например:

$$\begin{aligned}
E_v &= \sum_i \omega_i v_i + \sum_{i \geq j} x_{ij} v_i v_j + \\
&+ \sum_{i \geq j \geq k} y_{ijk} v_i v_j v_k + \sum_{i \geq j \geq k \geq l} z_{ijkl} v_i v_j v_k v_l; \quad (9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A^v &= A_0 - \sum_i \alpha_i^A v_i + \sum_{i \geq j} \gamma_{ij}^A v_i v_j + \\
&+ \sum_{i \geq j \geq k} \chi_{ijk}^A v_i v_j v_k + \sum_{i \geq j \geq k \geq l} \phi_{ijkl}^A v_i v_j v_k v_l; \quad (10)
\end{aligned}$$

$$\Delta_K^v = \Delta_K + \sum_i \beta_i^{\Delta K} v_i + \sum_{i \geq j} \eta_{ij}^{\Delta K} v_i v_j + \sum_{i \geq j \geq k} \tau_{ijk}^{\Delta K} v_i v_j v_k; \quad (11)$$

$$H_K^v = H_K + \sum_i \delta_i^{HK} v_i; \quad (12)$$

$$L_K^v = L_K + \sum_i \kappa_i^{LK} v_i; \quad (13)$$

$$\varepsilon_{aa}^v = \varepsilon_{aa} + \sum_i \zeta_i^{aa} v_i + \sum_{i \geq j} \xi_{ij}^{aa} v_i v_j + \sum_{i \geq j \geq k} \vartheta_{ijk}^{aa} v_i v_j v_k; \quad (14)$$

$${}^v\Delta_K^S = \Delta_K^S + \sum_i \theta_i^{\Delta K} v_i. \quad (15)$$

1.2. Недиагональные по v операторы

Для этих операторов мы учитываем только вклады, диагональные по вращательному квантово-

му числу N . Это означает, что учитываемые взаимодействия между различными колебательными состояниями не зависят от оператора спина. Таким образом, для всех недиагональных по v матричных элементов мы имеем $\Delta N = 0$.

Операторы резонансных кориолисовых взаимодействий

Вследствие симметрии матричные элементы этих операторов отличны от нуля только для нечетных ΔK . В настоящей статье мы учитываем только матричные элементы с $\Delta K = \pm 1$ и $\Delta K = \pm 3$.

Резонансы Кориолиса первого порядка

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_C^{(1)} | v_1 + 1 v_2 v_3 - 1 N K \pm 1 J \rangle = \\
& = \pm \sqrt{(v_1 + 1)v_3 [N(N + 1) - K(K \pm 1)]} \times \\
& \times \left\{ C_0^{(1)} + C_1^{(1)} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + C_2^{(1)} v_2 + C_3^{(1)} \left(v_3 - \frac{1}{2} \right) + \right. \\
& + C_{11}^{(1)} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + C_{12}^{(1)} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) v_2 + C_{13}^{(1)} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 - \frac{1}{2} \right) + \\
& + C_{22}^{(1)} v_2^2 + C_{23}^{(1)} v_2 \left(v_3 - \frac{1}{2} \right) + C_{33}^{(1)} \left(v_3 - \frac{1}{2} \right)^2 + \\
& \left. + C_N^{(1)} N(N + 1) + C_K^{(1)} (K + (K \pm 1)) \right\}, \quad (16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_C^{(1)} | v_1 + 1 v_2 v_3 - 1 N K \pm 3 J \rangle = \\
& = \pm C_\Delta^{(1)} \left\{ (v_1 + 1)v_3 [N(N + 1) - K(K \pm 1)] \times \right. \\
& \times [N(N + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \times \\
& \left. \times [N(N + 1) - (K \pm 2)(K \pm 3)] \right\}^{1/2}. \quad (17)
\end{aligned}$$

Резонансы Кориолиса второго порядка

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_C^{(2)} | v_1 v_2 + 2 v_3 - 1 N K \pm 1 J \rangle = \\
& = \pm \sqrt{(v_2 + 1)(v_2 + 2)v_3 [N(N + 1) - K(K \pm 1)]} \times \\
& \times \left\{ C_0^{(2)} + C_1^{(2)} v_1 + C_2^{(2)} (v_2 + 1) + C_3^{(2)} \left(v_3 - \frac{1}{2} \right) + \right. \\
& + C_{11}^{(2)} v_1^2 + C_{12}^{(2)} v_1 (v_2 + 1) + C_{13}^{(2)} v_1 \left(v_3 - \frac{1}{2} \right) + \\
& + C_{22}^{(2)} (v_2 + 1)^2 + C_{23}^{(2)} (v_2 + 1) \left(v_3 - \frac{1}{2} \right) + C_{33}^{(2)} \left(v_3 - \frac{1}{2} \right)^2 + \\
& \left. + C_N^{(2)} N(N + 1) + C_K^{(2)} (K + (K \pm 1)) \right\}, \quad (18)
\end{aligned}$$

$$\langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_C^{(2)} | v_1 v_2 + 2 v_3 - 1 N K \pm 3 J \rangle =$$

$$= \pm C_{\Delta}^{(2)} \{ (v_2 + 1)(v_2 + 2)v_3 [N(N + 1) - K(K \pm 1)] \times \\ \times [N(N + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \times \\ \times [N(N + 1) - (K \pm 2)(K \pm 3)] \}^{1/2}. \quad (19)$$

Здесь $C_0^{(1)}, C_0^{(2)}, C_{\Delta}^{(1)}, C_{\Delta}^{(2)}, C_i^{(1)}, C_i^{(2)}, C_{ij}^{(1)}, C_{ij}^{(2)}, C_N^{(1)}, C_N^{(2)}, C_K^{(1)}, C_K^{(2)}$ ($i, j = 1, 2, 3$) – постоянные кориолисова взаимодействия и параметры, учитывающие их колебательную и вращательные зависимости.

Операторы резонансных ангармонических взаимодействий

Вследствие симметрии матричные элементы этих операторов отличны от нуля только для $\Delta J = \Delta N = 0$ и ΔK четных. Мы учитывали только матричные элементы с $\Delta K = 0$ и для операторов Ферми (F) и Дарлингга–Деннисона (DD)

$$\langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_A | v_1 + 1 v_2 - 2 v_3 N K J \rangle = \\ = \sqrt{(v_1 + 1)v_2(v_2 - 1)} \{ F_e + F_N N(N + 1) + F_K K^2 \}, \quad (20)$$

$$\langle v_1 v_2 v_3 N K J | H_A | v_1 + 2 v_2 v_3 - 2 N K J \rangle = \\ = \sqrt{(v_1 + 1)(v_1 + 2)(v_3 - 1)v_3} \times \\ \times \{ D_e + D_N N(N + 1) + D_K K^2 \}, \quad (21)$$

где F_e и D_e – константы Ферми и Дарлингга–Деннисона; F_N, F_K, D_N, D_K – параметры, описывающие их вращательную зависимость. Чисто колебательные константы F_e и D_e вследствие сильной корреляции с диагональными колебательными параметрами не были определены нами, а были фиксированы нулем, в то время как параметры, описывающие их вращательную зависимость, хорошо определены и улучшают безразмерное стандартное отклонение подгонки.

На рис. 1 представлена схематически матрица эффективного гамильтониана, которая имеет блочно-диагональный вид. В связи с тем что мы учитываем различные возмущения (резонансы Кориолиса С-типа первого и второго порядков, резонансы Ферми и Дарлингга–Деннисона), каждый блок, нумеруемый целым числом P , вовлекает в себя колебательные состояния, квантовые числа которых удовлетворяют следующему соотношению:

$$P = 2v_1 + v_2 + 2v_3. \quad (22)$$

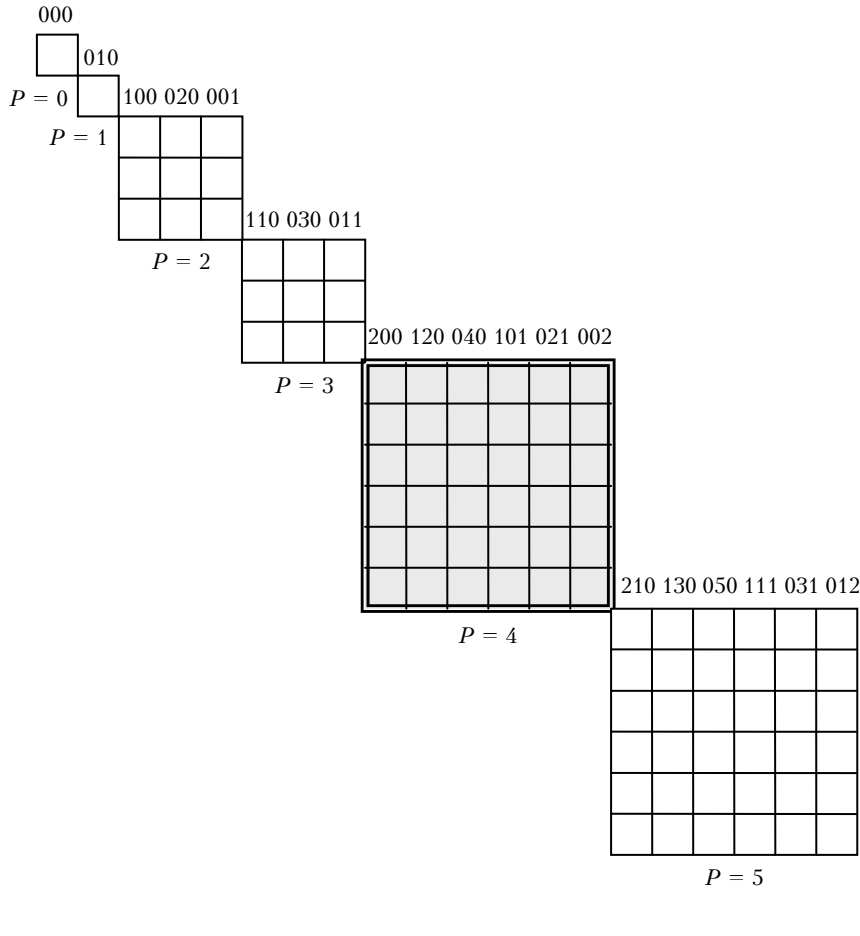


Рис. 1. Вид матрицы эффективного гамильтониана молекулы NO₂. Структура выделенного блока представлена в табл. 2

Таблица 2

Пример блока $P = 4$ матрицы эффективного гамильтониана для взаимодействующих колебательных состояний $(2, 0, 0)$, $(1, 2, 0)$, $(0, 4, 0)$, $(1, 0, 1)$, $(0, 2, 1)$, $(0, 0, 2)$ молекулы NO_2

$P = 4$	$(2, 0, 0)$	$(1, 2, 0)$	$(0, 4, 0)$	$(1, 0, 1)$	$(0, 2, 1)$	$(0, 0, 2)$
$(2, 0, 0)$	$VR + SR$	F		$C^{(1)}$		DD
$(1, 2, 0)$	F	$VR + SR$	F	$C^{(2)}$	$C^{(1)}$	
$(0, 4, 0)$		F	$VR + SR$		$C^{(2)}$	
$(1, 0, 1)$	$C^{(1)}$	$C^{(2)}$		$VR + SR$	F	$C^{(1)}$
$(0, 2, 1)$		$C^{(1)}$	$C^{(2)}$	F	$VR + SR$	$C^{(2)}$
$(0, 0, 2)$	DD			$C^{(1)}$	$C^{(2)}$	$VR + SR$

Примечание. Для диагональных по v блоков VR и SR – колебательно-вращательные и спин-вращательные операторы соответственно. В недиагональных по v блоках $C^{(1)}$, $C^{(2)}$, F и DD – операторы кориолисова взаимодействия первого и второго порядков и операторы взаимодействия Ферми и Дарлинг–Деннисона соответственно.

Пример колебательно-вращательных VR - и спин-вращательных SR -блоков, диагональных по v

		(v_1, v_2, v_3)	
		$N = J - \frac{1}{2}$	$N = J + \frac{1}{2}$
(v_1, v_2, v_3)	$N = J - \frac{1}{2}$	$VR + SR$	SR
	$N = J + \frac{1}{2}$	SR	$VR + SR$

Пример взаимодействия Кориолиса C или ангармонического взаимодействия Anh (Ферми или Дарлинг–Деннисона) в недиагональных по v блоках

		(v_1, v_2, v_3)	
		$N = J - \frac{1}{2}$	$N = J + \frac{1}{2}$
(v'_1, v'_2, v'_3)	$N = J - \frac{1}{2}$	C и Anh	
	$N = J + \frac{1}{2}$		C и Anh

В качестве примера в табл. 2 представлен детальный вид подматрицы, соответствующей полиаде $P = 4$, в которую входят шесть взаимодействующих колебательных состояний: $(2, 0, 0)$, $(1, 2, 0)$, $(0, 4, 0)$, $(1, 0, 1)$, $(0, 2, 1)$ и $(0, 0, 2)$. В настоящей статье для подгонки параметров эффективного гамильтониана используются переходы между колебательными состояниями, принадлежащими полиадам с числом P от 0 до 12.

2. Подгонка с помощью метода наименьших квадратов

Параметры эффективного гамильтониана были подогнаны к экспериментальным центрам линий, взятым из работ [3–13, 15–18, 24, 25], с помощью

метода наименьших квадратов. Была осуществлена невзвешенная подгонка, целью которой являлась минимизация стандартного отклонения

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_i (v_i^{obs} - v_i^{calc})^2}{N - n}}, \quad (23)$$

где v_i^{obs} и v_i^{calc} – экспериментальные и рассчитанные центры линий; N – число вовлеченных центров линий; n – число подгоночных параметров. Характеристика входных данных представлена в табл. 3.

В подгонку не были включены микроволновые переходы в колебательных состояниях $(0, 0, 0)$ и $(0, 1, 0)$ [3–5], поскольку мы не рассматривали сверхтонкую структуру. Из табл. 1 следует, что полосы $4\nu_1 + \nu_3$ [14], $5\nu_1 + \nu_3$ [16], $2\nu_1 + 3\nu_3$ [17] и $\nu_1 + 3\nu_3$ [13]

Таблица 3

Характеристика входных экспериментальных данных и статистика глобальной подгонки центров линий молекулы NO_2

Источник	Тип спектрометра	Точность, 10^{-3} см^{-1}	$\nu_{\min} - \nu_{\max}$, см^{-1}	N_{fit}	RMS, 10^{-3} см^{-1}
Perrin et al. [3]	FTS	0,15	8–200	–	–
Perrin et al. [7]	FTS	0,4	720–920	205	24,91
Perrin et al. [4]	FTS	0,7	735–798	125	24,25
Perrin et al. [6]	FTS	0,2	1274–1689	7494	8,85
Perrin et al. [9]	FTS	0,8	1955–2256	2340	10,94
Perrin et al. [8]	FTS	0,2	2069–2392	1429	10,13
Cabana et al. [24]	Grating	5	2520–2775	870	25,33
Mandin et al. [11]	FTS	0,25	2876–2935	1228	11,17
Perrin et al. [10]	FTS	0,1	3043–3302	2143	15,47

Источник	Тип спектрометра	Точность, 10^{-3} см^{-1}	$\nu_{\min} - \nu_{\max}$, см^{-1}	N_{fit}	RMS, 10^{-3} см^{-1}
Gueye et al. [18]	FTS	3	3594–3666	1608	26,40
Stephen et al. [12]	FTS	0,1	4112–4776	3347	7,21
Blank et al. [25]	Grating	3	5394–5454	401	37,79
Miljanic et al. [13]	FTS	0,4	5915–6001	1147	27,05
Raghunandan et al. [17]	FT-IBVCEAS	20	7128–7205	543	36,85
Mondelain et al. [15]	CRDS	1–2	7661–7780	929	23,71
Lukashevskaya et al. [16]	CDRS	1–2	7756–7915	1766	33,37

Примечание. FTS – Фурье-спектроскопия; Grating – решеточная спектроскопия; FT-IBVCEAS – Фурье-спектроскопия поглощения с усилением во внешнем высокочастотном резонаторе; CRDS – спектроскопия затухания сигнала во внешнем высокочастотном резонаторе; $\nu_{\min} - \nu_{\max}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике; N_{fit} – число линий, включенных в подгонку; RMS – среднеквадратическое отклонение глобальной подгонки для данного источника. Микроволновые данные из [3] не были включены в подгонку, поскольку используемая модель эффективного гамильтониана не рассматривает сверхтонкую структуру линий NO_2 .

возмущены межполиадными резонансными взаимодействиями, которые не учитывает наш эффективный гамильтониан. Более того, начиная с полиады $P = 10$ ($E_v \geq 6000 \text{ см}^{-1}$), межполиадные резонансные взаимодействия становятся регулярными. Эти экстрарезонансы приводят к сильным возмущениям, например, таких колебательных состояний, как (2, 5, 1), (2, 1, 3) и (5, 0, 1) [16]. Поскольку наш эффективный гамильтониан не учитывает межполиадные резонансные взаимодействия, то линии полос $4\nu_1 + \nu_3$ и $5\nu_1 + \nu_3$ [колебательные состояния (4, 0, 1) и (5, 0, 1)] не были вовлечены в подгонку. Однако для того чтобы восстановить как можно большее число колебательных параметров, в подгонку были включены полосы $\nu_1 + 3\nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$, $2\nu_1 + 3\nu_3$ и $2\nu_1 + 5\nu_2 + \nu_3$. В табл. 1 указаны колебательные состояния, которые были включены в подгонку.

Таким образом, было определено 195 параметров эффективного гамильтониана в результате их подгонки методом наименьших квадратов к 28 016 центрам линий (14 657 уровням энергии) 25 колебательных полос. Стандартное отклонение подгонки составило $0,017 \text{ см}^{-1}$. В табл. 3 приведены среднеквадратичные отклонения для каждого использованного экспериментального источника. Результаты подгонки для каждой полосы представлены в табл. 4, а набор параметров эффективного гамильтониана – в табл. 5. Невязки между экспериментальными и рассчитанными центрами линий в зависимости от волнового числа даны на рис. 2, а в зависимости от вращательного квантового числа N – на рис. 3.

При подгонке в качестве начальных значений параметров для основного колебательного состояния мы использовали константы из работы [5].

Таблица 4

Статистика результатов глобальной подгонки центров линий молекулы NO_2 , детализированная по полосам

Полоса	N_{fit}	N_{\max}	$K_{\sigma \max}$	RMS, 10^{-3} см^{-1}
(0, 0, 0) – (0, 0, 0)	2441	55	14	1,7
ν_2	121	62	5	24,3
$\nu_2 - \nu_2$	4	25	7	50,0
ν_1	2476	56	15	7,3
$2\nu_2$	397	62	6	26,0
$2\nu_2 - \nu_2$	205	30	6	25,3
ν_3	4621	81	15	6,3
$\nu_1 + \nu_2$	2340	61	10	10,9
$\nu_2 + \nu_3$	1429	60	8	10,1
$2\nu_1$	870	57	8	25,3
$2\nu_3$	1097	51	8	4,4
$\nu_1 + \nu_3$	1228	55	10	11,2
$2\nu_2 + \nu_3$	970	50	6	22,4
$4\nu_2$	76	27	5	9,1
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	1608	55	12	26,4
$3\nu_3$	1595	57	10	7,0
$2\nu_1 + \nu_3$	1752	55	11	7,4

Окончание табл. 4

Полоса	N_{fit}	N_{max}	$K_{a\ max}$	RMS, 10^{-3} см $^{-1}$
$v_1 + 3v_3$	1087	47	8	27,2
$v_1 + 2v_2 + 2v_3$	60	34	5	23,4
$3v_1 + v_3$	401	35	5	37,8
$5v_3$	929	47	9	23,7
$2v_1 + v_2 + 3v_3$	1124	47	7	37,8
$2v_1 + 3v_2 + 2v_3$	14	24	4	43,7
$2v_1 + 5v_2 + v_3$	628	30	6	23,2
$2v_1 + 3v_3$	543	42	7	36,9

Примечание. N_{fit} — число линий данной полосы, включенных в подгонку;
 N_{max} — максимальное значение вращательного квантового числа N для данной полосы;
 $K_{a\ max}$ — максимальное значение вращательного квантового числа K_a для данной полосы.

Таблица 5

Параметры эффективного гамильтониана молекулы NO $_2$

Параметр	Величина, см $^{-1}$	Порядок***	Параметр	Величина, см $^{-1}$	Порядок***
<i>Колебательные параметры</i>					
ω_1	1325,67256(50)**		y_{133}	3,9064(74)	—
ω_2	750,10483(20)		y_{222}	0,893(14)	10^{-2}
ω_3	1633,06607(30)		y_{223}	-0,1856(78)	10^{-1}
x_{11}	-5,9129(53)		y_{233}	-0,7930(16)	—
x_{12}	-6,0084(24)		y_{333}	0,441(13)	10^{-1}
x_{13}	-31,8422(95)		z_{1111}	-0,3416(75)	10^{-1}
x_{22}	-0,5041(14)		z_{1112}	-0,4536*	10^{-2}
x_{23}	-10,4843(21)		z_{1113}	-0,430(44)*	10^{-1}
x_{33}	-16,2741(32)		z_{1123}	-0,1429*	—
y_{111}	-0,02806*		z_{1133}	-0,9566(36)	10^{-1}
y_{112}	0,0521(35)		z_{1222}	0,2306(29)	10^{-1}
y_{113}	-1,664(13)		z_{1223}	0,6313*	10^{-1}
y_{122}	-0,3201(27)		z_{1333}	-0,8569(19)	—
y_{123}	-0,1998(17)		z_{3333}	0,331(15)	10^{-2}
<i>Диагональные вращательные и колебательно-вращательные параметры</i>					
A_0	8,002335*	—	χ_{123}^A	0,3206(87)	10^{-2}
α_1^A	-0,8745(23)	10^{-1}	χ_{133}^A	-0,7796(41)	10^{-1}
α_2^A	-0,36309(18)	—	χ_{222}^A	-0,4964(57)	10^{-3}
α_3^A	0,23112(15)	—	χ_{223}^A	-0,899(19)	10^{-3}
γ_{11}^A	0,606(32)	10^{-2}	χ_{333}^A	0,386(59)	10^{-3}
γ_{12}^A	0,2929(21)	10^{-1}	χ_{113}^A	0,816(25)	10^{-2}
γ_{13}^A	0,3866(28)	10^{-1}	ϕ_{1333}^A	0,2021(10)	10^{-1}
γ_{22}^A	0,16500(73)	10^{-1}	ϕ_{1113}^A	-0,3085(87)	10^{-2}
γ_{23}^A	-0,4039(13)	10^{-1}	ϕ_{3333}^A	0,418(65)	10^{-4}
γ_{33}^A	0,305(15)	10^{-2}	ϕ_{1133}^A	0,431*	10^{-5}
χ_{111}^A	-0,213(11)	10^{-2}	ϕ_{1223}^A	0,5613*	10^{-4}
χ_{112}^A	-0,2147(25)	10^{-1}	ϕ_{1222}^A	-0,567(12)	10^{-3}
χ_{122}^A	0,998(12)	10^{-2}	ϕ_{1112}^A	0,4504(37)	10^{-2}
χ_{233}^A	0,1571(52)	10^{-1}	—	—	—

Параметр	Величина, см ⁻¹	Порядок ^{***}	Параметр	Величина, см ⁻¹	Порядок ^{***}
$(B_0 + C_0)/2$	0,422076*	—	$\chi_{111}^{(B+C)/2}$	-0,1115(63)	10 ⁻⁴
$\alpha_1^{(B+C)/2}$	0,23102(21)	10 ⁻²	$\chi_{233}^{(B+C)/2}$	0,4054(80)	10 ⁻⁴
$\alpha_2^{(B+C)/2}$	0,440(12)	10 ⁻³	$\chi_{123}^{(B+C)/2}$	0,189(11)	10 ⁻⁴
$\alpha_3^{(B+C)/2}$	0,28538(11)	10 ⁻²	$\chi_{112}^{(B+C)/2}$	-0,739(67)	10 ⁻⁵
$\gamma_{11}^{(B+C)/2}$	0,497(23)	10 ⁻⁴	$\chi_{133}^{(B+C)/2}$	0,64(30)	10 ⁻⁶
$\gamma_{12}^{(B+C)/2}$	-0,133*	10 ⁻⁷	$\chi_{222}^{(B+C)/2}$	0,1039(53)	10 ⁻⁵
$\gamma_{13}^{(B+C)/2}$	-0,1084(19)	10 ⁻³	$\chi_{113}^{(B+C)/2}$	0,1402(52)	10 ⁻⁴
$\gamma_{23}^{(B+C)/2}$	-0,583(16)	10 ⁻⁴	$\chi_{223}^{(B+C)/2}$	0,988*	10 ⁻⁶
$\gamma_{22}^{(B+C)/2}$	-0,179*	10 ⁻⁵	$\chi_{333}^{(B+C)/2}$	0,2268(88)	10 ⁻⁵
$\gamma_{33}^{(B+C)/2}$	-0,2552(82)	10 ⁻⁴	—	—	—
$(B_0 - C_0)/4$	0,58164*	10 ⁻²	$\gamma_{12}^{(B-C)/4}$	-0,1307(78)	10 ⁻⁴
$\alpha_1^{(B-C)/4}$	-0,91(13)	10 ⁻⁵	$\gamma_{13}^{(B-C)/4}$	0,254(12)	10 ⁻⁴
$\alpha_2^{(B-C)/4}$	-0,1745(13)	10 ⁻³	$\gamma_{22}^{(B-C)/4}$	0,1712(41)	10 ⁻⁴
$\alpha_3^{(B-C)/4}$	-0,6569(66)	10 ⁻⁴	$\gamma_{23}^{(B-C)/4}$	0,9383*	10 ⁻⁷
$\gamma_{11}^{(B-C)/4}$	-0,2212(59)	—	$\gamma_{33}^{(B-C)/4}$	0,631(45)	10 ⁻⁵
Δ_K	0,268621*	10 ⁻²	$\eta_{23}^{\Delta_K}$	-0,1721(21)	10 ⁻³
$\beta_1^{\Delta_K}$	0,1255(21)	10 ⁻³	$\eta_{33}^{\Delta_K}$	0,1249(12)	10 ⁻⁴
$\beta_2^{\Delta_K}$	0,9584(33)	10 ⁻³	$\tau_{111}^{\Delta_K}$	-0,2334(39)	10 ⁻⁴
$\beta_3^{\Delta_K}$	-0,17019(95)	10 ⁻³	$\tau_{113}^{\Delta_K}$	-0,964(74)	10 ⁻⁵
$\eta_{11}^{\Delta_K}$	0,663(17)	10 ⁻⁴	$\tau_{123}^{\Delta_K}$	0,1365(18)	10 ⁻³
$\eta_{12}^{\Delta_K}$	-0,879(36)	10 ⁻⁴	$\tau_{133}^{\Delta_K}$	0,1327(30)	10 ⁻⁴
$\eta_{13}^{\Delta_K}$	-0,509(11)	10 ⁻⁴	$\tau_{112}^{\Delta_K}$	0,5915(82)	10 ⁻⁴
$\eta_{22}^{\Delta_K}$	0,228(11)	10 ⁻⁴	$\tau_{122}^{\Delta_K}$	0,4123(61)	10 ⁻⁴
Δ_{KN}	-0,19673*	10 ⁻⁴	$\eta_{12}^{\Delta_{KN}}$	-0,752(33)	10 ⁻⁶
$\beta_1^{\Delta_{KN}}$	-0,291*	10 ⁻⁸	$\eta_{13}^{\Delta_{KN}}$	-0,1524(19)	10 ⁻⁵
$\beta_2^{\Delta_{KN}}$	0,341(42)	10 ⁻⁶	$\eta_{23}^{\Delta_{KN}}$	-0,2481(39)	10 ⁻⁵
$\beta_3^{\Delta_{KN}}$	0,272*	10 ⁻⁹	$\eta_{33}^{\Delta_{KN}}$	0,686(72)	10 ⁻⁷
$\eta_{11}^{\Delta_{KN}}$	0,234*	10 ⁻⁷	—	—	—
Δ_N	0,30186*	10 ⁻⁶	$\beta_2^{\Delta_N}$	0,789*	10 ⁻¹⁰
$\beta_1^{\Delta_N}$	0,225(29)	10 ⁻⁸	$\beta_3^{\Delta_N}$	0,761(14)	10 ⁻⁸
δ_K	0,20000*	10 ⁻⁵	$\eta_{12}^{\delta_K}$	0,36(24)	10 ⁻⁶
$\beta_1^{\delta_K}$	0,981(18)	10 ⁻⁵	$\eta_{13}^{\delta_K}$	0,144*	10 ⁻⁶
$\beta_2^{\delta_K}$	-0,392(29)	10 ⁻⁵	$\eta_{22}^{\delta_K}$	0,1988(97)	10 ⁻⁵
$\beta_3^{\delta_K}$	-0,699(66)	10 ⁻⁶	$\eta_{23}^{\delta_K}$	0,231(21)	10 ⁻⁵
$\eta_{11}^{\delta_K}$	-0,448(10)	10 ⁻⁵	—	—	—
δ_N	0,321387*	10 ⁻⁷	$\beta_2^{\delta_N}$	-0,593(40)	10 ⁻⁸
$\beta_1^{\delta_N}$	0,175(31)	10 ⁻⁸	$\beta_3^{\delta_N}$	0,196(11)	10 ⁻⁸
H_K	0,29803*	10 ⁻⁵	$\delta_3^{H_K}$	-0,2217(67)	10 ⁻⁶
$\delta_1^{H_K}$	0,3516(94)	10 ⁻⁶	$\delta_{33}^{H_K}$	0,2548*	10 ⁻⁷
$\delta_2^{H_K}$	0,3419(44)	10 ⁻⁵	—	—	—

Параметр	Величина, см ⁻¹	Порядок***	Параметр	Величина, см ⁻¹	Порядок***
H_{KN}	-0,26169*	10 ⁻⁷	H_{NK}	0,15155*	10 ⁻¹⁰
H_N	0,112398*	10 ⁻¹¹	—	—	—
h_K	0,146485*	10 ⁻⁷	δ_2^{hK}	-0,496(29)	10 ⁻⁷
δ_1^{hK}	0,1415*	10 ⁻⁹	δ_3^{hK}	-0,1032(39)	10 ⁻⁷
h_{KN}	-0,18185*	10 ⁻¹⁰	h_N	0,24629*	10 ⁻¹²
L_K	-0,453462*	10 ⁻⁸	κ_2^{LK}	-0,806(18)	10 ⁻⁸
κ_1^{LK}	-0,441(24)	10 ⁻⁹	κ_3^{LK}	0,131(17)	10 ⁻⁹
L_{KKN}	0,301464*	10 ⁻¹⁰	L_{KN}	0,138*	10 ⁻¹²
P_K	0,59773*	10 ⁻¹¹	Q_K	-0,391667*	10 ⁻¹⁴
<i>Параметры спин-вращательного взаимодействия</i>					
ε_{aa}	0,180455*	—	ξ_{33}^{aa}	-0,1633*	10 ⁻⁴
ζ_1^{aa}	0,1421(92)	10 ⁻¹	ϑ_{111}^{aa}	0,54(17)	10 ⁻³
ζ_2^{aa}	0,2345(83)	10 ⁻¹	ϑ_{112}^{aa}	-0,323(15)	10 ⁻²
ζ_3^{aa}	-0,766(15)	10 ⁻²	ϑ_{113}^{aa}	0,757(35)	10 ⁻²
ξ_{11}^{aa}	-0,126(10)	10 ⁻¹	ϑ_{122}^{aa}	0,191(14)	10 ⁻²
ξ_{13}^{aa}	-0,391(61)	10 ⁻²	ϑ_{222}^{aa}	0,147*	10 ⁻³
ξ_{22}^{aa}	-0,113(30)	10 ⁻²	ϑ_{223}^{aa}	0,895*	10 ⁻³
ξ_{23}^{aa}	-0,619(43)	10 ⁻²	ϑ_{133}^{aa}	-0,165(18)	10 ⁻²
$(\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc})/2$	-0,13805*	10 ⁻²	$\zeta_2^{(\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc})/2}$	-0,87(11)	10 ⁻⁴
$\zeta_1^{(\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc})/2}$	-0,379(95)	10 ⁻⁴	$\zeta_3^{(\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc})/2}$	0,152(58)	10 ⁻⁴
$(\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc})/4$	0,853*	10 ⁻³	—	—	—
Δ_K^S	-0,175978*	10 ⁻³	$\theta_3^{\Delta K}$	0,80(16)	10 ⁻⁵
$\theta_2^{\Delta K}$	-0,652(82)	10 ⁻⁴	—	—	—
Δ_{KN}^S	-0,904581*	10 ⁻⁵	H_K^S	0,309577*	10 ⁻⁶
L_K^S	-0,397732*	10 ⁻⁹	—	—	—
<i>Параметры матричного элемента $\langle v_1 v_2 v_3 NK H_C v_1 + 1 v_2 v_3 - 1 NK \pm 1 \rangle$ резонансного взаимодействия Кориолиса</i>					
$C_e^{(1)}$	0,167315*	—	$C_3^{(1)}$	0,1382(29)	10 ⁻¹
$C_1^{(1)}$	-0,572(14)	10 ⁻²	$C_K^{(1)}$	0,3155*	10 ⁻³
$C_2^{(1)}$	-0,362(45)	10 ⁻²	—	—	—
<i>Параметр матричного элемента $\langle v_1 v_2 v_3 NK H_C v_1 + 1 v_2 v_3 - 1 NK \pm 3 \rangle$ резонансного взаимодействия Кориолиса</i>					
$C_\Delta^{(1)}$	-0,20625*	10 ⁻⁶	—	—	—
<i>Параметры матричного элемента $\langle v_1 v_2 v_3 NK H_C v_1 v_2 + 2 v_3 - 1 NK \pm 1 \rangle$ резонансного взаимодействия Кориолиса</i>					
$C_e^{(2)}$	0,15297*	10 ⁻¹	$C_{133}^{(2)}$	-0,2349(71)	10 ⁻³
$C_1^{(2)}$	0,286*	10 ⁻⁴	$C_{111}^{(2)}$	-0,103(10)	10 ⁻³
$C_3^{(2)}$	-0,554(22)	10 ⁻³	$C_{333}^{(2)}$	0,625(16)	10 ⁻⁴
$C_{12}^{(2)}$	0,1959(96)	10 ⁻³	$C_N^{(2)}$	-0,2154*	10 ⁻⁶
$C_{13}^{(2)}$	0,1059*	10 ⁻⁴	$C_K^{(2)}$	-0,6652*	10 ⁻⁴
$C_{22}^{(2)}$	-0,1525(22)	10 ⁻³	—	—	—

Параметр	Величина, см ⁻¹	Порядок***	Параметр	Величина, см ⁻¹	Порядок***
<i>Параметр матричного элемента $\langle v_1 v_2 v_3 NK H_C v_1 v_2 + 2v_3 - 1NK \pm 3 \rangle$ резонансного взаимодействия Кориолиса</i>					
$C_{\Delta}^{(2)}$	0,424*	10 ⁻⁷	—	—	—
<i>Параметр матричного элемента $\langle v_1 v_2 v_3 NK H_C v_1 + 2v_2 v_3 - 2NK \rangle$ резонансного взаимодействия Дарлингса–Деннисона</i>					
D_K	0,30951*	10 ⁻¹	—	—	—
<i>Параметр матричного элемента $\langle v_1 v_2 v_3 NK H_C v_1 + 1v_2 - 2v_3 NK \rangle$ резонансного взаимодействия Ферми</i>					
F_N	0,1484*	10 ⁻³	—	—	—

* Фиксирован в заключительной стадии подгонки.

** Цифры в скобках — неопределенность параметра в единицах последнего приведенного знака.

*** Порядок величины параметра.

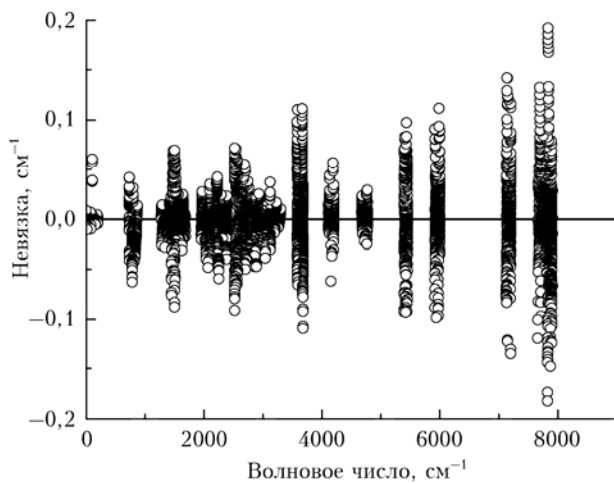


Рис. 2. Невязки между экспериментальными и рассчитанными значениями центров линий молекулы NO₂ в зависимости от волнового числа

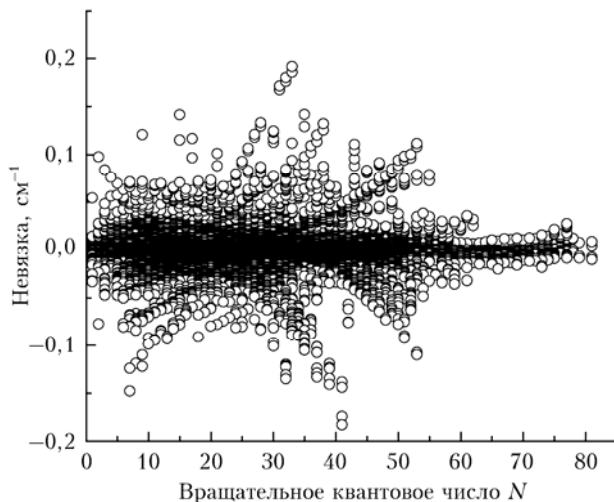


Рис. 3. Невязки между экспериментальными и рассчитанными значениями центров линий молекулы NO₂ в зависимости от вращательного квантового числа N

Они были адаптированы к нашей компьютерной программе подгонкой к центрам линий переходов

внутри основного колебательного состояния. Наш подогнанный набор параметров очень близок к начальному набору [5]. При последующей подгонке параметры для основного колебательного состояния были фиксированы полученными значениями, а варьировались параметры, описывающие их колебательную зависимость, и параметры резонансных взаимодействий. Основной проблемой было нахождение колебательных параметров. Согласно нашему опыту по моделированию центров линий молекул CO₂ и N₂O [34, 35], необходимо привлечь параметры ангармоничности четвертого порядка z_{ijkl} для того, чтобы достичь точности расчета центров линий на уровне 0,001 см⁻¹. В случае молекулы NO₂ существующих экспериментальных данных недостаточно, чтобы найти все эти параметры. Вследствие этого сначала варьировался один набор колебательных параметров, а затем часть их фиксировалась полученными значениями и варьировались дополнительные колебательные параметры.

В табл. 6 сравниваются значения наших колебательных параметров, полученных в результате подгонки, и значения из работ [23, табл. III] и [30]. Из табл. 6 следует, что значения наших параметров ω_i ($i = 1, 2, 3$) и x_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) находятся в хорошем согласии с параметрами из работ [23, 30]. Однако параметры y_{ijk} ($i, j, k = 1, 2, 3$) сильно различаются у всех трех источников. Одной из причин является то обстоятельство, что наши параметры эффективны. Мы подогнали большее число параметров, чем число вовлеченных колебательных состояний. С другой стороны, значения параметров сильно зависят от диапазона волновых чисел, в котором выбираются входные колебательные уровни энергии (см., например, два набора параметров [37, табл. VII]).

В табл. 7 приведены значения подогнанных нами колебательно-вращательных параметров α_i^A , γ_{ij}^A и β_i^{AK} и значения из [30, 36, 37]. Из этой таблицы следует, что значения наших параметров лучше согласуются со значениями из работ [30, 36].

Существует несколько причин для различий. Во-первых, это связано с различием наборов входных данных, к которым подгонялись параметры.

Таблица 6

Сравнение колебательных параметров, полученных нами, и параметров из [23, 30]

Параметр, см ⁻¹	Настоящая работа	Lafferty et al. [30]	Delon and Jost [23]**
ω_1	1325,67256(50)***	1325,325(55)	1325,456
ω_2	750,10483(20)	750,141(22)	749,954
ω_3	1633,06607(30)	1633,860(51)	1633,108
x_{11}	-5,9129(53)	-5,471(32)	-5,864
x_{12}	-6,0084(24)	-6,433(23)	-5,787
x_{13}	-31,8422(95)	-29,549(52)	-28,661
x_{22}	-0,5041(14)	-0,469(15)	-0,335
x_{23}	-10,4843(21)	-11,399(20)	-11,205
x_{33}	-16,2741(32)	-17,062(51)	-16,295
y_{111}	-0,02806*	—	0,0405
y_{112}	0,0521(35)	—	-0,08345
y_{113}	-1,664(13)	—	-1,97265
y_{122}	-0,3201(27)	—	-0,1263
y_{133}	3,9064(74)	-1,146(31)	0,35835
y_{222}	0,00893(14)	—	-0,02341
y_{233}	-0,7930(16)	—	-0,09965
y_{333}	0,0441(13)	0,068(11)	0,1585

* Параметр фиксирован в заключительной стадии подгонки.

** Пересчитанные величины. В [23] использовалось разложение для колебательной энергии по степеням ($v_i + 1/2$), где $i = 1, 2, 3$, вместо v_i , а нами и в [30] по степеням v_i .

*** Доверительный интервал (1 SD в единицах последнего приведенного знака).

Таблица 7

Сравнение колебательно-вращательных параметров, полученных нами, и параметров из [23, 30]

Параметр, см ⁻¹	Настоящая работа	Lafferty et al. [30]	Morino et al. [36]***	Kirmse et al. [37]**
A_0	8,002335	8,0023657(65)	8,00235	8,002
α_1^A	-0,08745(23)*	-0,0835(22)	-0,09118	-0,09123
α_2^A	-0,36309(18)	-0,3577(18)	-0,35542	-0,3294
α_3^A	0,23112(15)	0,2313(15)	0,23249	0,22238
γ_{11}^A	0,00606(32)	0,0038(11)	-0,00006	—
γ_{12}^A	0,02929(21)	0,0309(15)	0,02533	-0,02559
γ_{13}^A	0,03866(28)	-0,0140(13)	-0,01182	0,02756
γ_{22}^A	0,016500(73)	0,01433(71)	0,01631	0,04099
γ_{23}^A	-0,04039(13)	-0,0203(16)	-0,02014	0,01806
γ_{33}^A	0,00305(15)	0,00374(75)	0,00433	—
$(B_0 + C_0)/2$	0,422077	0,42207665(160)	0,422074	0,42194
$\alpha_1^{(B+C)/2}$	0,0023102(21)	0,00245(12)	0,00247	0,00252
$\alpha_2^{(B+C)/2}$	0,000440(12)	0,000482(11)	0,000460	0,00011
$\alpha_3^{(B+C)/2}$	0,0028538(11)	0,002707(12)	0,00264	0,00264

Параметр, см ⁻¹	Настоящая работа	Lafferty et al. [30]	Morino et al. [36]***	Kirmse et al. [37]**
β_1^{AK}	0,0001255(21)	0,000209	—	—
β_2^{AK}	0,0009584(33)	0,000866	—	—
β_3^{AK}	-0,00017019(95)	-0,000234	—	—

* Доверительный интервал (1 SD в единицах последнего приведенного знака).

** Мы исправили ошибочные знаки для параметров $\alpha_i^{(B+C)/2}$ ($i = 1, 2, 3$) в работе [37, табл. II].

*** Пересчитанные величины. В работе [36] использовалось разложение по степеням $(v_i + 1/2)$, где $i = 1, 2, 3$, а нами и в работах [30, 37] — по степеням v_i .

Например, недавно опубликованные очень точные волновые числа в инфракрасном диапазоне длин волн [12–18] не были известны на момент выхода статей [30, 36]. Во-вторых, в работе [37] колебательно-вращательные параметры были определены на основе исследования спектров лазерно-индуцированной флуоресценции, давшей информацию о колебательных состояниях основного электронного состояния X^2A_1 вплоть до 13900 см^{-1} . При таких энергиях нельзя пренебречь возмущением от электронного состояния A^2B_2 . Более того, спектры лазерно-индуцированной флуоресценции зарегистрированы с низким разрешением $\sim 0,5\text{ см}^{-1}$ и наблюдались линии только с малыми значениями вращательного квантового числа ($N = 0, 1, 2$ и 3), а спин-вращательная структура в этих спектрах не была разрешена.

Заключение

Предложенная полиадная модель эффективного гамильтониана глобально описывает спектры высокого разрешения молекулы NO_2 . Найден набор параметров этого гамильтониана, который воспроизводит центры вовлеченных в подгонку спектральных линий в диапазоне $0,006\text{--}7916\text{ см}^{-1}$ со среднеквадратичным отклонением $0,017\text{ см}^{-1}$. Однако предсказательные возможности найденного набора параметров ожидаются несколько худшими, поскольку не удалось определить (вследствие отсутствия экспериментальных данных) несколько важных колебательных параметров z_{ijkl} . Более того, полиадная модель эффективного гамильтониана, использованная нами, не учитывает межполиадные резонансные кориолисовы и ангармонические взаимодействия [13, 14, 16, 17] (см. табл. 1). Однако точность, которую обеспечивают предсказания с найденным набором параметров эффективного гамильтониана, удовлетворяет многие приложения. Например, для исследования горячих спектров и нарушения локального термодинамического равновесия требуется разрешение на уровне $\sim 0,20\text{ см}^{-1}$, что позволяет использовать предсказанные центры линий с найденным набором параметров эффективного гамильтониана.

В будущем мы планируем найти параметры эффективного дипольного момента NO_2 их подгонкой

к экспериментальным значениям интенсивностей линий и на финальной стадии — сгенерировать список центров и интенсивностей линий NO_2 для высоко-температурных приложений.

Работа частично поддержана грантом РФФИ (№ 12-05-93106) и совместным грантом PICS № 4221 НЦНИ (Франция) и РФФИ, а также МНО «HiResMIR» № 787 и в рамках Национальной программы Франции LEFE/INSU (Институт исследований вселенной НЦНИ).

1. Lopez-Puertas M., Funke B., Gil-Lopez S., Lopez-Valverde M.A., von Clarmann T., Fischer H., Oelhaf H., Stiller G., Kaufmann M., Koukouli M.E., Flaud J.M. Atmospheric non-local thermodynamic equilibrium emissions as observed by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) // *Compt. Rendus Phys.* 2005. V. 6, N 8. P. 848–863.
2. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Braut J.W., Rinsland C.P., Cariolle D. Nighttime and daytime variation of atmospheric NO_2 from ground-based infrared measurements // *Geophys. Res. Lett.* 1988. V. 15, N 3. P. 261–264.
3. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Carli B., Carlotti M. The far infrared spectrum $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Electron spin-rotation and hyperfine Fermi contact resonances in the ground state // *Mol. Phys.* 1988. V. 63, N 5. P. 791–810.
4. Perrin A., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Kauppinen J. Spin-rotation perturbations in the (010) state // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 130, N 1. P. 168–182.
5. Semmoud-Monnanteuil N., Colmont J.M., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. New measurements in the millimetre-wave spectrum of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 134, N 1. P. 176–182.
6. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Vasserot A.M., Guelachvili G., Goldman A., Murcay F.J., Blatherwick R.D. The ν_1 , $2\nu_2$, and ν_3 interacting bands of NO_2 : line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 154, N 2. P. 391–406.
7. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Goldman A., Murcay F.J., Blatherwick R.D., Rinsland C.P. The ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Electron spin-rotation and hyperfine contact resonances in the (010) vibrational state // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 160, N 2. P. 456–463.
8. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Hurtmans D., Herman H., Guelachvili G. The $\nu_2 + \nu_3$ and the $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands of NO_2 : line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 168, N 1. P. 54–66.

9. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., N'Gom A., M'Biaké R., Gbaguidi H., Guelachvili G. The $\nu_1 + \nu_2$ band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171, N 2. P. 354–357.
10. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Hurtmans D., Herman H. The $\{2\nu_3, 4\nu_2, 2\nu_2 + \nu_3\}$ and $2\nu_3 - \nu_3$ bands of NO_2 : Line positions and line intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 177, N 1. P. 58–65.
11. Mandin J.Y., Dana V., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Régalia L., Barbe A. The $\{\nu_1 + 2\nu_2, \nu_1 + \nu_3\}$ bands of NO_2 : Line positions and intensities; line intensities in the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ hot band // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 181, N 2. P. 379–388.
12. Stephen T.M., Goldman A., Perrin A., Flaud J.-M., Keller F., Rinsland C.P. New high resolution analysis of the $3\nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ bands of nitrogen dioxide (NO_2) by Fourier transform spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201, N 1. P. 134–142.
13. Miljanic S., Perrin A., Orphal J., Fellows C.E., Chelin P. New high resolution analysis of the $\nu_1 + 3\nu_3$ band of nitrogen dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 251, N 1–2. P. 9–15.
14. Perrin A., Kassi S., Campargue A. First high resolution analysis of the $4\nu_1 + \nu_3$ band of nitrogen dioxide near $1.5 \mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2246–2255.
15. Mondelain D., Perrin A., Kassi S., Campargue A. First high-resolution analysis of the $5\nu_3$ band of nitrogen dioxide near $1.3 \mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, N 11. P. 1058–1065.
16. Lukashovskaya A.A., Naumenko O.V., Perrin A., Mondelain D., Kassi S., Campargue A. High sensitivity cavity ring-down spectroscopy of NO_2 between 7760 and 7917 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. Special iss. P. 249–259.
17. Raghunandan R., Perrin A., Ruth A.A. First analysis of the $2\nu_1 + 3\nu_3$ band of NO_2 at 7192.159 cm^{-1} // *J. Orphal, J. Mol. Spectrosc.* 2014. V. 297, N 1. P. 4–10.
18. Gueye F., Kwabia Tchana F., Landsheere X., Perrin A. New line positions analysis of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of NO_2 at 3637.848 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 138. P. 60–69.
19. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J., Hartmann J.M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.G., Wagner G. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. Special iss. P. 4–50.
20. Jacquinet-Husson N., Crepeau L., Armante R., Boutamine C., Chedin A., Scott N.A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Campargue A., Benner D.C., Benilan Y., Bézard B., Boudon V., Brown L.R., Coudert L.H., Coustenis A., Dana V., Devi V.M., Fally S., Fayt A., Flaud J.-M., Goldman A., Herman M., Harris G.J., Jacquemart D., Jolly A., Kleiner I., Kleinböhl A., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N., Lacome N., Xu L.-H., Lyulin O.M., Mandin J.-Y., Maki A., Mikhailenko S., Miller C.E., Mishina T., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Nikitin A., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Petkie D.T., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Remedios J., Rotger M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.-C., Vander Auwera J. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 15. P. 2395–2445.
21. Yamamoto Y., Sumizawa H., Yamada H., Tonokura K. Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy // *Appl. Phys. B.* 2011. V. 105, N 4. P. 923–931.
22. Tinetti G., Beaulieu J.P., Henning T., Meyer M., Micala G., Ribas I., Stam D., Swain M., Krause O., Ollivier M., Pace E., Swinyard B., Aylward A., van Boekel R., Coradini A., Encrenaz T., Snellen I., Zapatero-Osorio M.R., Bouwman J., Cho J.-Y.-K., Coudé du Foresto V., Guillot T., Lopez-Morales M., Mueller-Wodarg I., Palle E., Selsis F., Sozzetti A., Ade P.A.R., Achilleos N., Adriani A., Agnor C.B., Afonso C., Allende Prieto C., Bakos G., Barber R.J., Barlow M., Batista V., Bernath P., Bézard B., Bordé P., Brown L.R., Cassan A., Cavarroc C., Ciaravella A., Cockell C., Coustenis A., Danielski C., Decin L., De Kok R., Demangeon O., Deroo P., Doel P., Drossart P., Fletcher L.N., Focardi M., Forget F., Fossey S., Fouqué P., Frith J., Galand M., Gaulme P., González Hernández J.I., Grasset O., Grassi D., Grenfell J.L., Griffith M.J., Griffith C.A., Grözinger U., Guedel M., Guio P., Hainaut O., Hargreaves R., Hauschildt P.H., Heng K., Heyrovsky D., Hueso R., Irwin P., Kaltenecker L., Kervella P., Kipping D., Koskinen T.T., Kovács G., La Barbera A., Lammer H., Lellouch E., Leto G., Lopez Valverde M.A., Lopez-Puertas M., Lovis C., Maggio A., Mailard J.P., Maldonado Prado J., Marquette J.B., Martin-Torres F.J., Maxted P., Miller S., Molinari S., Montes D., Moro-Martín A., Moses J.I., Mousis O., Nguyen Tuong N., Nelson R., Orton G.S., Pantin E., Pascale E., Pezzuto S., Pinfield D., Poretti E., Prinja R., Prisinzano L., Rees J.M., Reiners A., Samuel B., Sánchez-Lavega A., Sanz Forcada J., Sasselov D., Savini G., Sicardy B., Smith A., Stixrude L., Strazzulla G., Tennyson J., Tessenyi M., Vasisth G., Vintier S., Viti S., Waldmann I., White G.J., Widemann T., Wordsworth R., Yelle R., Yung Y., Yurchenko S.N. EChO: Exoplanet characterisation observatory // *Exp. Astron.* 2012. V. 34, N 3. P. 311–353.
23. Delon A., Jost R. Laser induced dispersed fluorescence spectra of jet cooled NO_2 : The complete set of vibrational levels up to 10000 cm^{-1} and the onset of the $X^2A_1 - A^2B_2$ vibronic interaction // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95, N 8. P. 5686–5700.
24. Cabana A., Laurin M., Lafferty W.J., Sams R.L. High resolution spectra of the ν_2 and $2\nu_1$ bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // *Can. J. Phys.* 1975. V. 53, N 19. P. 1902–1926.
25. Blank R.E., Hause C.D. Molecular constants for the $(3, 0, 1)$ band of NO_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1970. V. 34, N 3. P. 478–486.
26. Perevalov V.I., Tashkun S.A., Lyulin O.M., Teffo J.L. Global modeling of high-resolution spectra of linear molecules CO_2 , N_2O , and C_2H_2 / Eds. A. Perrin, N. Ben Sari-Zizi, J. Demaison // *Remote Sens. Atmos. Environ. Security.* Springer-Verlag, 2006. P. 139–159.
27. Liu A.W., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Wan L., Hao L.-Y., Hu S.-M., Flaud J.-M. Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D_2S // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 238, N 1. P. 11–28.
28. Ulenikov O.N., Liu A.W., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., Gromova O.V., Wan L., Hu S.-M., Flaud J.-M. Joint ro-vibrational analysis of the HDS high resolution infrared data // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 240, N 1. P. 32–44.
29. Tashkun S.A., Jensen P. The low-energy part of the potential function for the electronic ground state of NO_2

- derived from experiment // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 165, N 1. P. 173–184.
30. *Lafferty W.J., Sams R.L.* High resolution infrared spectrum of the $2\nu_2 + \nu_3$ and $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Vibration and vibration-rotation constants of the electronic ground state of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1977. V. 66, N 3. P. 478–492.
 31. *Bowater I.C., Brown J.M., Carrington A.* Microwave Spectroscopy of Nonlinear Free Radicals. I. General Theory and Application to the Zeeman Effect in HCO // *Proc. Roy. Soc. Lond.* 1973. A 333. P. 265–288.
 32. *Watson J.K.J.* Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels / Ed. J.R. Durig // *Vibrational spectra and structure*. New York, 1977. P. 1–89.
 33. *Brown J.M., Sears T.J.* A reduced form of the spin-rotation Hamiltonian for asymmetric-top molecules, with applications to HO_2 and NH_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 75, N 1. P. 111–133.
 34. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.L., Rothman L.S., 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. Radiat. Transfer*. 1998. V. 60, N 5. P. 785–801.
 35. *Perevalov V.I., Tashkun S.A., Kochanov R.V., Liu A.W., Campargue A.* Global modelling of the $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ line positions within the framework of the polyad model of effective Hamiltonian // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2012. V. 113, N 11. P. 1004–1012.
 36. *Morino Y., Tanimoto M., Saito S., Hirota E., Awata R., Tanaka T.* Microwave spectrum of nitrogen dioxide in excited vibrational states – equilibrium structure // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 98, N 2. P. 331–348.
 37. *Kirmse B., Delon A., Jost R.* The NO_2 vibronic levels near the $X^2A_1 - A^2B_2$ vibronic interaction observed by laser induced dispersed fluorescence // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108, N 16. P. 1–14.

A.A. Lukashetskaya, O.M. Lyulin, A. Perrin, V.I. Perevalov. **Global modeling of NO_2 central line positions.**

The global modeling of the NO_2 central line positions has been performed within the framework of the method of effective operators. 195 parameters of polyad model of effective Hamiltonian have been fitted to 28016 line positions collected from the literature in the $0.006\text{--}7916\text{ cm}^{-1}$ wavenumber range. The global root mean square residual of the fit is 0.017 cm^{-1} . The used effective Hamiltonian takes explicitly into account both the spin-rotation interactions within each vibrational state together and numerous vibrational-rotational resonances. Indeed, because of approximate relations $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$ between the three harmonic frequencies of NO_2 , resonances due to first and second order C-type Coriolis interactions and to several Fermi and Darling–Dennison resonances had to be accounted for.