

Расчет параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J изотопических модификаций молекулы CO_2

Е.В. Карловец, В.И. Перевалов*

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

Поступила в редакцию 30.08.2010 г.

Получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа. С использованием полученных изотопических соотношений выполнен численный расчет соответствующих параметров эффективного дипольного момента для ряда изотопических модификаций молекулы CO_2 . Проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений параметров.

Ключевые слова: молекула углекислого газа, параметры эффективного дипольного момента, изотопические модификации; carbon dioxide, effective dipole moment parameters, isotopologues.

Введение

Интенсивности линий изотопических модификаций молекулы CO_2 представляют несомненный интерес для различных приложений, в том числе в атмосферной физике и астрофизике. В настоящее время информация об интенсивностях спектральных линий ряда изотопических модификаций этой молекулы отсутствует в литературе. Восполнить недостающую информацию можно расчетами в рамках метода эффективных операторов, для чего необходимо знание параметров эффективного дипольного момента.

Целью настоящей работы является получение изотопических соотношений для параметров эффективного дипольного момента молекулы CO_2 , которые дают возможность пересчета этих параметров основной изотопической модификации на соответствующие параметры других изотопических модификаций.

1. Интенсивность линии

Методика расчета интенсивностей спектральных линий молекулы CO_2 в рамках метода эффективных операторов разработана в [1–3]. Характерной особенностью молекулы CO_2 является тот факт, что ее колебательные уровни энергии имеют кластерную (полиадную) структуру вследствие приближенного соотношения между гармоническими частотами

$$\omega_1 \approx 2\omega_2, \quad \omega_3 \approx 3\omega_2, \quad (1)$$

что приводит к сильнейшим резонансным взаимодействиям между колебательно-вращательными состояниями, принадлежащими одной полиаде. Поэтому

* Екатерина Владимировна Карловец (ke-msu12@ Rambler.ru); Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@lts.iao.ru).

эффективный колебательно-вращательный гамильтониан, учитывающий эти резонансные взаимодействия, имеет блочно-диагональную матрицу в базе комбинаций Ванга $|V_1 V_2 | \ell_2 | V_3 J \epsilon \rangle$ собственных функций гармонических осцилляторов и жесткого симметричного волчка [4]. Здесь V_i ($i = 1, 2, 3$) – квантовые числа гармонических осцилляторов; ℓ_2 – квантовое число проекции колебательного момента на ось молекулы; J – квантовое число полного углового момента и ϵ определяется знаком комбинации Ванга. Резонансные колебательно-вращательные взаимодействия приводят к смешиванию базисных волновых функций, поэтому собственные волновые функции колебательно-вращательных состояний $PNJ\epsilon$ записываются в виде линейных комбинаций базисных волновых функций

$$\Psi_{PNJ\epsilon}^{eff} = \sum_{\substack{2V_1 + V_2 + 3V_3 = P \\ \ell_2}} J C_{PN\epsilon}^{V_1 V_2 \ell_2 V_3} |V_1 V_2 | \ell_2 | V_3 J \epsilon \rangle. \quad (2)$$

Здесь $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ – номер полиады, а N используется для обозначения колебательного состояния внутри полиады. Интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу $P'N'J'\epsilon' \rightarrow PNJ\epsilon$, пропорциональна квадрату модуля матричного элемента оператора эффективного дипольного момента по собственным функциям эффективного гамильтониана [2, 3]:

$$W_{P'N'J'\epsilon' \leftarrow PNJ\epsilon} = (2J + 1) \times \left| \sum_{\ell_2} \sum_{\substack{2\Delta V_1 + \Delta V_2 + 3\Delta V_3 = \Delta P \\ \Delta \ell_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}} J C_{PN\epsilon}^{V_1 V_2 \ell_2 V_3} \times \right. \\ \left. \times J C_{P'N'\epsilon'}^{V_1 + \Delta V_1 V_2 + \Delta V_2 \ell_2 + \Delta \ell_2 V_3 + \Delta V_3} M_{\Delta V}^{[\Delta \ell_2]} \right| \times$$

$$\times \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(V, \ell_2) \left(1 + \delta_{\ell_2,0} + \delta_{\ell_2,0} - 2\delta_{\ell_2,0} \delta_{\ell_2,0}\right)} \times \\ \times \Phi_{\Delta J, \Delta \ell_2}(J, \ell_2) \left(1 + \sum_i k_i^{\Delta V} V_i + F_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(J, \ell_2)\right) \Bigg|^2, \quad (3)$$

где $\delta_{i,j}$ — символ Кронекера; $f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(V, \ell_2)$ — функция от колебательных квантовых чисел; $\Phi_{\Delta J, \Delta \ell_2}(J, \ell_2)$ — функция от вращательных квантовых чисел; $F_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(J, \ell_2)$ — функция Германа—Уолиса. Определение этих функций и выражения для них могут быть найдены в работах [2–4]. Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента $M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|}$, $k_i^{\Delta V}$ ($i = 1, 2, 3$; $\Delta V \rightarrow \Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3$) описывают одновременно интенсивности всех линий горячих и холодных полос заданной серии переходов, определяемой ΔP .

2. Параметры оператора эффективного дипольного момента

Оператор эффективного дипольного момента μ_Z^{eff} получается из оператора дипольного момента

$$\mu_Z = \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_Z^\alpha \mu_\alpha \quad (\mu_\alpha - \text{проекция дипольного момента}$$

на оси молекулярно-фиксированной системы координат; λ_Z^α — направляющие косинусы) теми же самыми контактными преобразованиями

$$\mu_Z^{eff} = e^{iS_{CT}} \mu_Z e^{-iS_{CT}}, \quad (4)$$

что и эффективный гамильтониан H^{eff} из колебательно-вращательного гамильтониана H_{VR} :

$$H^{eff} = e^{iS_{CT}} H_{VR} e^{-iS_{CT}}. \quad (5)$$

В настоящей статье мы имеем дело с параметрами операторов типа μ_{11}^{eff} и μ_{21}^{eff} , которые отличны от нуля для симметричных изотопических модификаций. Здесь используется символическое обозначение μ_{mn}^{eff} , где m — суммарная степень колебательных операторов; n — суммарная степень вращательных операторов, включая направляющие косинусы. Выражения для параметров этих операторов в терминах молекулярных постоянных для симметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа были получены в работе [3], кроме параметра

$$M_{101} = \frac{1}{2} \left(\mu_{13} + 6 \frac{\omega_3}{\omega_1} \frac{K_{133} \mu_3}{2\omega_3 + \omega_1} \right), \quad (6)$$

где μ_i и μ_{ij} — первые и вторые производные компонент дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат по безразмерным нормальным координатам; K_{ijl} — постоянные ангармоничности. Определение молекулярных постоянных может быть найдено в работе [2]. Для упрощения

обозначений мы опускаем верхний индекс $|\Delta \ell_2|$ у параметра $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}^{|\Delta \ell_2|}$.

Для несимметричных изотопических модификаций вследствие понижения симметрии некоторые из полученных выражений для параметров оператора μ_{21}^{eff} могут модифицироваться. Отметим, что, несмотря на одинаковую симметрию, они могут быть отличными от соотношений, полученных в [5] для молекулы закиси азота, поскольку схемы резонансных взаимодействий у этих молекул различны. Символическое коммутаторное выражение для этого оператора можно представить в виде

$$\mu_{21}^{eff} = \mu_{21} + [iS_{30}, \mu_{11}], \quad (7)$$

где iS_{30} — генератор контактных преобразований первого порядка [2]. Проведенные расчеты показали, что выражения для параметров эффективного дипольного момента M_{010} , M_{001} , M_{110} , M_{1-10} и M_{101} одинаковы для несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа и молекулы закиси азота. Соответствующие выражения для них могут быть найдены в работе [5]. Однако выражения для параметра M_{-101} различаются. Ниже мы даем соответствующее выражение для несимметричных модификаций молекулы углекислого газа

$$M_{-101} = \frac{1}{2} \mu_{13} - \frac{3K_{133} \omega_3 \mu_3}{\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3K_{113} \omega_1 \mu_1}{\omega_3 (2\omega_1 - \omega_3)}. \quad (8)$$

3. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента

Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа были установлены на основе выражений для этих параметров, полученных с помощью метода контактных преобразований (см. разд. 2). В эти выражения подставлялись изотопические соотношения для молекулярных постоянных. Последние соотношения получены в рамках метода, изложенного в работах [6–8].

Суть этого метода состоит в координатных преобразованиях, позволяющих связать вращательные, трансляционные и нормальные координаты двух изотопозамещенных молекул. При этом используются условия, которые определяют ориентацию и положение в молекуле координатной системы, элементы матрицы форм колебаний, а также условие неизменности потенциальной функции молекулы при изотопозамещении. Изотопические соотношения для молекулярных постоянных молекулы CO_2 можно найти в [6, 8–11] (см. также Приложение I).

Полученные изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента, в случае симметричного и несимметричного замещения, представлены в Приложении II. Эти соотношения организованы таким образом, что параметр эффективного дипольного момента изотопозамещенной молекулы выражается через соответствующий параметр

эффективного дипольного момента и молекулярные параметры основной изотопической модификации.

4. Численный расчет параметров эффективного дипольного момента изотопических модификаций молекулы CO₂

Параметры основной изотопической модификации были рассчитаны на основе выражений, полученных методом контактных преобразований с использованием молекулярных констант из работы [12]. В табл. 1 приведены значения параметров эффективного дипольного момента для основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂.

Из табл. 1 следует, что рассчитанные значения параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации хорошо согласуются с ее экспериментальными значениями.

Расчеты параметров эффективного дипольного момента изотопических модификаций молекулы CO₂ были проведены двумя способами. В первом способе использовались параметры эффективного дипольного момента основной изотопической модификации, рассчитанные с помощью формул, полученных методом контактных преобразований (второй столбец в табл. 1). Во втором способе использовались экспериментальные значения параметров эффективного

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента (в дебаях) основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂

Параметр	Расчет	Эксперимент [13]
M_{001}	0,32598	0,32174(32)*
M_{010}	-0,130108	-0,128016(70)
M_{101}	-0,042972	-0,042408(39)
M_{-101}	0,051439	0,050645(40)
M_{110}	0,0013644	0,0014127(11)
M_{1-10}	-0,009032	-0,008632(56)

* В скобках дана неопределенность параметра в единицах последней значащей цифры.

дипольного момента основной изотопической модификации (см. третий столбец).

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные и экспериментальные значения изотопических сдвигов ($\Delta\mu = \mu^{\text{изотоп}} - \mu^{\text{основной изотоп}}$) для параметров эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа соответственно для симметричного и несимметричного замещений. Экспериментальные значения для этих параметров были получены в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий [13].

Таблица 2

Изотопические сдвиги параметров эффективного дипольного момента углекислого газа в случае симметричного изотопозамещения

Параметр ^{а)}	¹² C ¹⁸ O ₂			¹³ C ¹⁶ O ₂		
	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]
ΔM_{001}	-2,50E-03	-2,47E-03	—	-4,66E-03	-4,60E-03	-3,71(39)E-03 ^{б)}
ΔM_{010}	0,99E-03	0,98E-03	—	1,86E-03	1,83E-03	0,09(23)E-03
ΔM_{101}	-2,07E-04	-2,28E-04	11,18 (67)E-04	17,69E-04	17,61E-04	15,14(65)E-04
ΔM_{-101}	-0,29E-03	-0,26E-03	-7,66(44)E-03	-17,54E-04	-17,43E-04	-57,18(54)E-04
ΔM_{110}	-21,50E-05	-21,68E-05	—	8,71E-05	8,64E-05	8,40(29)E-05
ΔM_{1-10}	1,11E-04	0,96E-04	—	2,72E-04	2,62E-04	3,26(61)E-04 ^{б)}
	¹² C ¹⁷ O ₂			¹³ C ¹⁷ O ₂		
ΔM_{001}	-1,32E-03	-1,29E-03	—	-6,04E-03	-5,95E-03	—
ΔM_{010}	0,53E-03	0,52E-03	—	2,41E-03	2,37E-03	—
ΔM_{101}	-0,95E-04	-1,06E-04	—	17,10E-04	16,91E-04	—
ΔM_{-101}	-1,65E-04	-1,49E-04	—	-19,60E-04	-19,33E-04	—
ΔM_{110}	-11,07E-05	-11,16E-05	—	-1,94E-05	-2,11E-05	—
ΔM_{1-10}	0,59E-04	0,51E-04	—	3,35E-04	3,22E-04	—
	¹³ C ¹⁸ O ₂			¹⁴ C ¹⁶ O ₂		
ΔM_{001}	-7,27E-03	-7,17E-03	—	-8,82E-03	-8,70E-03	—
ΔM_{010}	2,89E-03	2,85E-03	—	3,52E-03	3,46E-03	—
ΔM_{101}	16,32E-04	16,03E-04	—	33,04E-04	32,88E-04	—
ΔM_{-101}	-21,21E-04	-20,80E-04	—	-32,70E-04	-32,48E-04	—
ΔM_{110}	-11,97E-05	-12,22E-05	—	16,02E-05	15,88E-05	—
ΔM_{1-10}	3,90E-04	3,69E-04	—	5,10E-04	4,99E-04	—

¹⁾ Использованы рассчитанные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ²⁾ Расчет проведен на основе экспериментальных значений для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ^{а)} Параметры даны в дебаях. ^{б)} В скобках указана неопределенность параметра в единицах последней значащей цифры (1 SD). ^{в)} Преобразованное значение.

**Изотопические сдвиги параметров эффективного дипольного момента углекислого газа
в случае несимметричного изотопозамещения**

Параметры ^{а)}	¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O			¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O		
	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]
ΔM_{001}	-0,68E-03	-0,66E-03	-2,85(64)E-03 ^{б)}	-1,29E-03	-1,29E-03	1,86(77)E-03
ΔM_{010}	0,26E-03	0,26E-03	-1,20(19)E-03	0,49E-03	0,49E-03	-0,94(16)E-03
ΔM_{101}	-0,39E-04	-0,45E-04	—	-0,85E-04	-0,85E-04	1,71(48)E-04
ΔM_{-101}	-0,10E-03	-0,10E-03	0,23(16)E-03	-0,11E-03	-0,11E-03	-0,61(18)E-03
ΔM_{110}	-0,56E-04	-0,56E-04	-0,78(17)E-04	-10,93E-05	-10,93E-05	-3,68(65)E-05
ΔM_{1-10}	0,03E-03	0,03E-03	-4,87(33)E-03 ^{б)}	0,05E-03	0,05E-03	-5,36(28)E-03 ^{б)}
	¹⁷ C ¹² O ¹⁸ O			¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O		
ΔM_{001}	-1,89E-03	-1,89E-03	—	-5,37E-03	-5,29E-03	-0,65(78)E-03
ΔM_{010}	0,75E-03	0,75E-03	—	2,13E-03	2,09E-03	—
ΔM_{101}	-1,60E-04	-1,60E-04	—	1,75E-03	1,73E-03	0,46(36)E-03
ΔM_{-101}	-0,19E-03	-0,19E-03	—	-1,86E-03	-1,84E-03	—
ΔM_{110}	-1,64E-04	-1,64E-04	—	0,35E-04	0,32E-04	—
ΔM_{1-10}	0,07E-03	0,07E-03	—	0,30E-03	0,29E-03	—
	¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O			¹⁷ O ¹³ C ¹⁸ O		
ΔM_{001}	-6,03E-02	-0,59E-02	1,01(10)E-02	-6,67E-03	-6,58E-03	—
ΔM_{010}	2,38E-03	2,34E-03	—	2,65E-03	2,61E-03	—
ΔM_{101}	17,32E-04	17,13E-04	11,17(59)E-04	16,78E-04	16,54E-04	—
ΔM_{-101}	-1,93E-03	-1,90E-03	—	-2,04E-03	-2,00E-03	—
ΔM_{110}	-0,18E-04	-0,19E-04	—	-0,69E-04	-0,72E-04	—
ΔM_{1-10}	0,33E-03	0,32E-03	—	0,36E-03	0,35E-03	—

¹⁾ Использованы рассчитанные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ²⁾ Расчет проведен на основе экспериментальных значений для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ^{а)} Параметры даны в дебаях. ^{б)} В скобках указана неопределенность параметра в единицах последней значащей цифры (1 SD). ^{в)} Преобразованное значение.

В [1, 3] было показано, что эффективный гамма-тониян, сформулированный для глобального моделирования центров линий в молекуле углекислого газа, неоднозначен и преобразование от одного набора параметров этого гамма-тонияна к другому эквивалентному набору параметров приводит к преобразованию параметров оператора эффективного дипольного момента. В частности, небольшое изменение параметра взаимодействия Ферми в эффективном гамма-тонииане приводит к существенному изменению параметра эффективного дипольного момента M_{1-10} . При сравнении (см. табл. 2 и 3) рассчитанных значений изотопических сдвигов с их экспериментальными значениями наборы параметров эффективного дипольного момента были подвергнуты преобразованиям, переводящим экспериментальные значения параметров взаимодействия Ферми в теоретические значения.

Как следует из табл. 2 и 3, хорошего согласия рассчитанных и экспериментальных значений изотопических сдвигов параметров эффективного дипольного момента не наблюдается. На наш взгляд, это связано с тем фактом, что значения изотопических сдвигов составляют единицы процентов от значений самих параметров, а точность измерений интенсивностей линий, на основе которых восстанавливаются параметры эффективного дипольного момента, тоже

составляет единицы процентов, так что значения изотопических сдвигов лежат в пределах неопределенности параметров эффективного дипольного момента. Отметим, что в табл. 1–3 приведена только статистическая неопределенность экспериментальных значений параметров эффективного дипольного момента, но не учтены систематические ошибки в определении интенсивностей линий.

Заключение

В настоящей статье представлены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа. Рассмотрены только полосы, которые являются «разрешенными» для симметричных изотопических модификаций этой молекулы. Показано, что величины изотопических сдвигов параметров эффективного дипольного момента, определяющих интенсивности «разрешенных» полос, составляют единицы процентов от значений самих параметров, так что они лежат в границах экспериментальной неопределенности этих параметров. С использованием молекулярных параметров для основной изотопической модификации молекулы CO₂ из работы [12] проведены численные расчеты изотопических сдвигов рассмотренных параметров эффективного дипольного

момента для ряда изотопических модификаций. Вследствие обсуждавшихся выше причин хорошего согласия рассчитанных и экспериментальных значений сдвигов не было достигнуто.

Таким образом, для расчета интенсивностей линий «разрешенных» полос изотопических модификаций молекулы углекислого газа с заданной точностью 5–10% можно использовать наборы параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации. Однако при этом необходимо учитывать неоднозначности, возникающие при построении эффективных гамильтонианов.

Авторы выражают благодарность А.Д. Быкову за обсуждения и полезные советы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-05-93105 НЦНИЛ_а, 10-05-91176 ГФЕН_а).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Изотопические соотношения для молекулярных констант [6–11]

Симметричное замещение ${}^M X^m Y_2 \rightarrow {}^{M'} X^{m'} Y_2$

Изотопические соотношения для гармонических частот (см^{-1}):

$$\omega'_1 = a_{11}\omega_1, \quad \omega'_2 = a_{22}\omega_2, \quad \omega'_3 = a_{33}\omega_3,$$

где

$$a_{ii} = A_{ii}^{1/2}, \quad \sin^2 \delta = 2m/(M+2m), \quad A_{11} = m/m',$$

$$A_{2,2_1} = A_{2,2_2} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{m' - m}{m'} \cos^2 \delta,$$

$$A_{33} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{m' - m}{m'} \cos^2 \delta.$$

Изотопические соотношения для производных дипольного момента (дебай):

$$\mu'_2 = \left(\frac{\omega'_2}{\omega_2}\right)^{1/2} \mu_2 = a_{22}^{1/2} \mu_2, \quad \mu'_3 = \left(\frac{\omega'_3}{\omega_3}\right)^{1/2} \mu_3 = a_{33}^{1/2} \mu_3,$$

$$\mu'_{12} = \left(\frac{\omega'_1 \omega'_2}{\omega_1 \omega_2}\right)^{1/2} \mu_{12} = a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} \mu_{12},$$

$$\mu'_{13} = \left(\frac{\omega'_1 \omega'_3}{\omega_1 \omega_3}\right)^{1/2} \mu_{13} = a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2} \mu_{13}.$$

Изотопические соотношения для постоянных ангармоничности (см^{-1}):

$$K'_{133} = \left(\frac{\omega_1^{1/2} \omega_3}{\omega_1^{1/2} \omega_3}\right) K_{133} = a_{11}^{1/2} a_{33} K_{133},$$

$$K'_{122} = \left(\frac{\omega_1^{1/2} \omega_2}{\omega_1^{1/2} \omega_2}\right) K_{122} = a_{11}^{1/2} a_{22} K_{122}.$$

Несимметричное замещение ${}^M X^m Y_2 \rightarrow {}^{M'} X^{m'} Y^{m''} Y$

Изотопические соотношения для гармонических частот (см^{-1}):

$$\omega'_{1,3} = \left(\frac{A_{11}\omega_1^2 + A_{33}\omega_3^2}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11}\omega_1^2 - A_{33}\omega_3^2)^2 + 4A_{13}^2\omega_1^2\omega_3^2} \right)^{1/2},$$

$$\omega'_2 = A_{22}^{1/2} \omega_2,$$

где

$$A_{11} = 1 - \frac{m' - m}{2m'} - \frac{m'' - m}{2m''},$$

$$A_{2,2_1} = A_{2,2_2} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{1}{2} \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) \cos^2 \delta,$$

$$A_{33} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{1}{2} \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) \cos^2 \delta,$$

$$A_{13} = -\frac{1}{2} \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) \cos \delta;$$

$$\sin^2 \delta = \frac{2m}{M + 2m}.$$

Изотопические соотношения для производных дипольного момента (дебай):

$$\mu'_1 = a_{31} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_1}\right)^{1/2} \mu_3, \quad \mu'_2 = a_{22} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2}\right)^{1/2} \mu_2, \quad \mu'_3 = a_{33} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3}\right)^{1/2} \mu_3,$$

$$\mu'_{12} = \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega'_1 \omega'_2}\right)^{1/2} a_{11} a_{22} \mu_{12},$$

$$\mu'_{13} = \left(\frac{\omega_1 \omega_3}{\omega'_1 \omega'_3}\right)^{1/2} (a_{11} a_{33} + a_{13} a_{31}) \mu_{13},$$

где

$$a_{11} = \frac{\omega'_1}{\omega_1} \cos \theta, \quad a_{13} = \frac{\omega'_3}{\omega_1} \sin \theta, \quad a_{31} = -\frac{\omega'_1}{\omega_3} \sin \theta,$$

$$a_{33} = \frac{\omega'_3}{\omega_3} \cos \theta, \quad a_{22} = A_{22}^{1/2};$$

$$\theta = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2\omega_1 \omega_3 A_{13}}{A_{11} \omega_1^2 - A_{33} \omega_3^2} \right).$$

Изотопические соотношения для постоянных ангармоничности (см^{-1}):

$$K'_{122} = K_{122} \frac{\omega_1^{1/2} \omega_2}{\omega_1^{1/2} \omega_2} a_{11} a_{22}^2 +$$

$$+ \frac{1}{\pi} \left(\frac{h}{c}\right)^{1/2} \xi_{32}^y \vartheta_{2y}^0 \left\{ \frac{\omega_1^{3/2}}{2\omega_2} (a_{22} a_{31}^{-1} + a_{31} a_{22}^{-1}) - \frac{\omega_2}{\omega_1^{1/2}} a_{31} a_{22}^{-1} \right\},$$

$$K'_{133} = K_{133} \frac{\omega_1^{1/2} \omega_3}{\omega_1^{1/2} \omega_3} a_{11} a_{33}^2 + K_{111} \frac{\omega_1^{3/2}}{\omega_1^{1/2} \omega_3} a_{11} a_{13}^2,$$

$$K'_{113} = K_{133} \frac{\omega_1^{1/2} \omega_3}{\omega_1^{1/2} \omega_3} a_{11} a_{33} a_{31} + K_{111} \frac{\omega_1^{3/2}}{\omega_1^{1/2} \omega_3} a_{11}^2 a_{13},$$

где

$$\xi_{32} = \xi_{32b}^x = -\xi_{32a}^y = 1;$$

$$g_{2y}^0 = \mathbf{I}_{yy}^{-1} \sum_{N\beta\gamma} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} m_N^{1/2} \varepsilon_{\beta\gamma y} I_{N\beta 2} r_{N\gamma}^0 a_{22}^{-1}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента молекулы CO₂

Симметричное замещение

$$M'_{010} = a_{22}^{1/2} M_{010}, \quad M'_{001} = a_{33}^{1/2} M_{001},$$

$$M'_{101} = a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2} M_{101} +$$

$$+ \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{33}^{5/2}}{a_{11}^{1/2}(2a_{33}\omega_3 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2}}{(2\omega_3 + \omega_1)} \right),$$

$$M'_{-101} = a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2} M_{-101} +$$

$$+ \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2}}{(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{a_{33}^{5/2}}{a_{11}^{1/2}(2a_{33}\omega_3 - a_{11}\omega_1)} \right),$$

$$M'_{110} = a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} M_{110} +$$

$$+ \frac{3K_{122}\mu_2\omega_2}{\omega_1} \left(\frac{a_{22}^{5/2}}{a_{11}^{1/2}(2a_{22}\omega_2 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2}}{(2\omega_2 + \omega_1)} \right),$$

$$M'_{1-10} = a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} M_{1-10} + \frac{3}{2} \frac{K_{122}\mu_2}{\omega_1} \left(\frac{a_{22}^{3/2}}{a_{11}^{1/2}} - a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} \right).$$

Несимметричное замещение

$$M'_{010} = a_{22} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2} \right)^{1/2} M_{010}, \quad M'_{001} = a_{33} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3} \right)^{1/2} M_{001},$$

$$M'_{101} = \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} (a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})M_{101} +$$

$$+ 3\mu_3 \left(\frac{a_{33}\omega'_3 K'_{133}}{\omega'_1(2\omega'_3 + \omega'_1)} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3} \right)^{1/2} - \frac{(a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})K_{133}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} + \frac{a_{31}\omega'_1 K'_{113}}{\omega'_3(2\omega'_1 + \omega'_3)} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_1} \right)^{1/2} \right),$$

$$M'_{-101} = \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} (a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})M_{-101} +$$

$$+ 3\mu_3 \left(\frac{(a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})K_{133}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} - \frac{a_{33}\omega'_3 K'_{133}}{\omega'_1(2\omega'_3 - \omega'_1)} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3} \right)^{1/2} - \frac{a_{31}\omega'_1 K'_{113}}{\omega'_3(2\omega'_1 - \omega'_3)} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_1} \right)^{1/2} \right),$$

E.V. Karlovets, V.I. Perevalov. Calculation of the carbon dioxide effective dipole moment parameters of the qJ and q^2J types for rare isotopologues.

Isotopic relations for carbon dioxide effective dipole moment parameters of the qJ and q^2J types are obtained. Using these isotopic relations and basing on the effective dipole moment parameters of the principal isotopologue, the respective parameters of rare isotopologues have been numerically evaluated. The comparison of the calculated values of the parameters for some of the isotopologues with those obtained from experiment is done.

$$M'_{110} = a_{11}a_{22} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} M_{110} +$$

$$+ 3\mu_2\omega_2 \left(\frac{a_{22}^2 K'_{122}}{\omega'_1(2\omega'_2 + \omega'_1)} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2} \right)^{1/2} - \frac{a_{11}a_{22}K_{122}}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} \right),$$

$$M'_{1-10} = a_{11}a_{22} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} M_{1-10} +$$

$$+ \frac{3}{2}\mu_2 \left(\frac{a_{22}K'_{122}}{\omega'_1} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2} \right)^{1/2} - \frac{a_{11}a_{22}K_{122}}{\omega_1} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} \right).$$

1. *Teffo J.-L., Sulakshina O.N., Perevalov V.I.* Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 156, N 1. P. 48–64.
2. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L.* Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171, N 2. P. 435–452.
3. *Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I.* Application of the effective operator approach to the calculation of ¹²C¹⁶O₂ line intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187, N 1. P. 28–41.
4. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.G.* Global fitting of ¹²C¹⁶O₂ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60, N 5. P. 785–801.
5. *Lobodenko E.I., Perevalov V.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L.* Dipole-moment derivatives of nitrous oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 205, N 2. P. 239–247.
6. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 160 с.
7. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
8. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопический эффект. Некоторые замечания относительно метода решения задачи // *Оптика и спектроскопия.* 1979. Т. 46, вып. 2. С. 673–682.
9. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопические соотношения для производных дипольного момента многоатомных молекул // *Изв. вузов. Физ.* 1980. № 10. С. 80–84.
10. *Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е.* Изотопический эффект в линейных X₂Y молекулах // *Изв. вузов. Физ.* 1997. № 4. С. 54–58.
11. *Лободенко Е.И.* Оператор дипольного момента линейных молекул типа XY₂ симметрии D_{∞h} с учетом изотопического эффекта // *Вестн. Тюмен. гос. ун-та.* 2007. № 5. С. 127–134.
12. *Wattson R.B., Rothman L.S.* Direct Numeral Diagonalization: Wave of the Future // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1992. V. 48, N 5–6. P. 763–780.
13. *Tashkun S.A., Perevalov V.I.* CDSD-4000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2011. (submitted.)