

МЕТОДИКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ВАРИАЦИОННЫХ РАСЧЁТОВ

С. В. Ширин¹, Н. Ф. Зобов¹, В. А. Савин², О. Л. Полянский¹

Описана методика автоматизированной идентификации экспериментальных колебательно-вращательных спектров молекул с использованием вариационных расчётов. С помощью предложенной методики проанализированы экспериментальные спектры трёхатомных молекул H_2O и HDO , при этом существенно ускорена обработка и анализ экспериментальных данных, значительно повышена точность и надёжность получаемых результатов. Обсуждается возможность применения предложенной методики для анализа спектров других многоатомных молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные аналитические методы расчётов молекулярных спектров высокого разрешения основаны на разделении колебательного и вращательного движений молекулы. В нулевом приближении колебания считаются гармоническими, а вращение описывается в рамках модели жёсткого волчка. Нулевое приближение является основой для построения теории возмущений, которая была использована для расчёта спектров большого количества молекул. Однако хорошо известно, что теория возмущений для нежёстких трёхатомных молекул неприменима для описания даже относительно низко лежащих уровней [1]. За последнее десятилетие были разработаны методы расчёта спектров молекул, основанные на прямом решении уравнения Шрёдингера для движения ядер трёхатомных молекул с использованием вариационных расчётов [2]. При этом используются точные операторы кинетической энергии [3] движения ядер в приближении Борна—Оппенгеймера, записанные во внутренних координатах нелинейных трёхатомных молекул, и автоматически учитывается взаимодействие между колебательным и вращательным движением.

В работе [4] было показано, что вариационные вычисления обеспечивают лучшие экстраполяционные свойства, чем вычисления с использованием эффективных гамильтонианов. Кроме того, вариационные расчёты дают энергетические уровни сразу для всех колебательных состояний, автоматически решая проблему случайных резонансов между различными колебательными состояниями. Эти свойства вариационных вычислений делают их весьма эффективными при идентификации энергетических уровней высоковозбуждённых колебательно-вращательных состояний трёхатомных молекул.

В представленной работе описана методика автоматизированной идентификации экспериментальных колебательно-вращательных спектров молекул на основе вариационных расчётов. Предложенный способ автоматизированной идентификации спектров базируется на опыте «ручного» анализа, использованного нами в предшествующих работах. Методика реализована в виде набора программ, согласованных по входным и выходным данным, позволяет контролировать результаты на каждом этапе работы. Данная методика была разработана при анализе спектра молекулы H_2O в ближнем ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах, а затем была успешно применена для анализа спектра молекулы HDO . При этом удалось достичь значительного ускорения обработки и анализа экспериментальных данных за счёт применения современных вычислительных средств. Результаты идентификации экспериментальных спектров с помощью предложенного способа были опубликованы нами в [5, 6], а здесь приводится лишь методика идентификации, которая ранее не была описана.

1. ВАРИАЦИОННЫЕ РАСЧЁТЫ

При исследовании свойств молекул приходится рассматривать системы, состоящие из электронов и атомных ядер. Отношение массы ядра к массе электрона имеет порядок $10^3 \div 10^5$. В связи с этим

возникает возможность приближённого анализа динамики такой системы, если положить скорости движения ядер малыми по сравнению со скоростями электронов. В приближении Борна—Оппенгеймера [7] рассматривается движение электронов в поле фиксированных ядер. Затем используется энергия $V_0(\mathbf{X}_n)$ основного электронного состояния, зависящая от координат ядер \mathbf{X}_n как от параметров, в качестве потенциальной поверхности в уравнении движения ядер $[T_n + V_0(\mathbf{X}_n)]\Psi_i(\mathbf{X}_n) = E_i\Psi_i(\mathbf{X}_n)$ [7], где T_n — оператор кинетической энергии ядер в приближении Борна—Оппенгеймера, Ψ_i — i -тая волновая функция, E_i — соответствующие энергетические уровни [3]. Это уравнение решается с помощью вариационных расчётов, т. е. путём диагонализации матрицы гамильтониана в специально выбранном базисе.

Существует два метода определения поверхности потенциальной энергии электронного движения: *ab initio* и полуэмпирический. Первый метод заключается в численном решении уравнения Шрёдингера для движения электронов в поле фиксированных ядер. Второй метод использует экспериментальные данные для определения потенциала. Данный подход заключается в задании поверхности потенциальной энергии в форме некоторой аналитической функции, параметры которой определяются из критерия наилучшего соответствия экспериментальным данным при вариационных расчётах. Полуэмпирический метод позволяет рассчитывать спектры молекул с лучшей точностью, но в ограниченном диапазоне, определяемом используемыми при расчёте экспериментальными данными. Экстраполяционные свойства этого метода ограничены, *ab initio* расчёты лишены этого недостатка.

Авторами данной работы совместно с группой учёных из Университетского колледжа Лондона были проведены вычисления спектра молекулы воды, используя высокоточные *ab initio* расчёты поверхности потенциальной энергии [8]. Диагональная поправка к приближению Борна—Оппенгеймера была включена в качестве добавки к *ab initio* поверхности потенциальной энергии [9]. Недиагональные поправки были частично учтены путём использования эффективных масс, равных среднему значению между ядерными и атомными массами [9]. Движение ядер вычислялось с использованием колебательных волновых функций в представлении дискретных переменных (DVR) и набора программ DVR3D [2]. Интенсивности переходов вычислялись, используя *ab initio* поверхность дипольного момента [10].

Использование рассчитанного спектра позволило провести идентификацию большого числа переходов горячей (выше 1000 ° С) воды в спектре солнечных пятен и лабораторных спектрах [4, 11–13], что привело к определению нескольких тысяч новых экспериментальных уровней. Проведённые исследования показали необходимость перехода от анализа спектра лёгких молекул с помощью методов, основанных на теории возмущений, к вариационным расчётом. С помощью вариационных расчётов были также успешно проанализированы спектры холодной воды в инфракрасном и видимом диапазонах [5, 14, 15].

2. «РУЧНОЙ» СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В предшествующих работах авторами применялся следующий способ идентификации экспериментальных спектров. Идентификация проводилась поэтапно, от частоты к частоте. Использовались последовательности переходов, т. е. переходы с квантовыми числами $K_a = J - n$ и $K_c = J - n$, где n постоянно для каждой последовательности, J — полный момент импульса.

Вариационные вычисления не совсем точны главным образом из-за ошибок в определении поверхности потенциальной энергии, но эти ошибки меняются систематически с изменением J для каждой данной последовательности. Обычно использование нашего *ab initio* списка линий (т. е. списка линий, полученного с помощью *ab initio* расчётов) позволяет предсказать следующую частоту в последовательности с точностью около 0,02 см⁻¹ (1 см⁻¹ соответствует частоте 29,97924562 ГГц). Таким образом, становится возможным, двигаясь последовательно, от частот с низкими J (эти частоты хорошо известны из экспериментов), предсказывать частоты неидентифицированных линий с большими J .

Анализ спектров проводился с использованием двух списков линий: *ab initio* [4] и полуэмпирического [8]. Оба эти списка были получены с использованием высокоточных вариационных вычислений колебательно-вращательных движений молекулы воды. Главным различием между двумя списками линий является то, что *ab initio* список базируется на *ab initio* вычислениях с адиабатической поправкой к приближению Борна—Оппенгеймера [9], в то время как полуэмпирический список вычислен с использованием поверхности потенциальной энергии, полученной из обработки экспериментальных спектроскопических данных.

Сравнение двух теоретических списков линий было проведено в ходе исследования спектра солнечных пятен [13]. Полуэмпирический список является более точным при оценке частот отдельных переходов, особенно с низкими J . Однако ошибки, получающиеся при использовании этого списка, часто ведут себя непредсказуемо. В противоположность этому, ошибки *ab initio* списка ведут себя более систематично, что позволяет делать точные предсказания частот следующих переходов в последовательностях линий, если известны частоты предыдущих переходов. Полуэмпирический список линий содержит полный набор колебательных и вращательных квантовых чисел для каждого энергетического уровня и, следовательно, для каждого перехода. Этот факт существенно помогает при анализе спектра, однако приписывание квантовых чисел энергетическим уровням становится всё более ненадёжным по мере роста энергии [15].

С помощью описанного выше способа были идентифициованы следующие спектры:

- 1) Лабораторный высокотемпературный вращательный спектр излучения воды в диапазоне $370\div930 \text{ см}^{-1}$ [11]. Идентифицированы 3 000 из 4 700 переходов.
- 2) Спектр молекулы воды в солнечных пятнах в диапазоне $750\div1\,010 \text{ см}^{-1}$ [11]. Идентифицированы 1 687 переходов.
- 3) Спектр солнечных пятен в диапазоне K -окна прозрачности атмосферы ($4\,600\div5\,100 \text{ см}^{-1}$) [13]. Идентифицированы 485 переходов в 10-ти колебательных полосах, лишь две из которых наблюдались ранее.
- 4) Спектр горячей воды в ν_2 -диапазоне ($933\div2\,500 \text{ см}^{-1}$) [12]. Идентифицированы 6 810 из 8 959 переходов. Получено начало полосы для колебательного состояния (060) на частоте $8\,870,54 \text{ см}^{-1}$.
- 5) Спектр водяного пара в ближнем инфракрасном диапазоне ($13\,200\div16\,500 \text{ см}^{-1}$) [15]. Идентифицированы 663 из 795 переходов.
- 6) Спектр воды в ближнем инфракрасном, видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах ($13\,098\div22\,800 \text{ см}^{-1}$) [5, 14]. Идентифицированы 2 557 переходов, в том числе в 18-ти ранее не наблюдавшихся колебательных состояниях.

Необходимо отметить, что идентификация переходов в указанных выше работах проводилась в основном вручную с затратой большого количества времени. Приписывание квантовых чисел расчётным энергетическим уровням проводилось сравнением с полуэмпирическим списком линий [8]. Как было упомянуто выше, в нём содержатся все квантовые числа уровней, но не все приписывания этих квантовых чисел наблюдаемым линиям надёжны. Следовательно, в процессе идентификации могли возникать ошибки. Ручное вычисление комбинационных разностей также могло приводить к ошибкам.

3. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Из-за всё большего внедрения вариационных расчётов, позволяющих получать теоретические спектры во всём заданном диапазоне (в отличие от расчётов с использованием эффективных гамильтонианов, позволяющих получать результаты лишь для отдельных колебательных состояний), возникла необходимость усовершенствования и автоматизации идентификации экспериментальных спектров. Эта проблема была успешно решена путём разработки и использования набора программ, которые

существенно ускоряют обработку экспериментальных спектров и позволяют контролировать анализ данных на каждом этапе исследования, что исключает появление случайных ошибок. Новая методика идентификации включает в себя следующие этапы:

- 1) Приписывание квантовых чисел рассчитанным уровням энергии.
- 2) Прямая идентификация (на основе известных экспериментальных уровней энергии).
- 3) Идентификация с помощью комбинационных разностей.
- 4) Идентификация сравнением с теоретическим списком линий.

Приведённые выше этапы идентификации реализованы в виде набора согласованных по входным и выходным информационным потокам программ. Ниже описаны основные принципы их работы.

3.1. Приписывание квантовых чисел рассчитанным уровням энергии

Вариационные вычисления [2] проводились с учётом полной симметрии нелинейных трёхатомных молекул. Таким образом, «хорошие» [16] квантовые числа (полного момента импульса J и симметрии колебательно-вращательных уровней) автоматически приписывались расчётным уровням энергии. Все уровни с данным J разбивались на четыре подгруппы в зависимости от типа симметрии. Остальные квантовые числа ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, K_a, K_c$), являющиеся приближёнными, остались неприписанными. Это затрудняет анализ новых экспериментальных данных, т. к. для идентификации линий необходимо знание всех квантовых чисел верхнего и нижнего энергетических уровней, участвующих в переходе.

Приписывание квантовых чисел расчётным энергетическим уровням проводилось с помощью методики [17], основанной на экстраполяции монотонной зависимости энергий уровней от квантовых чисел. Данная методика была подробно описана в [17], и здесь мы лишь кратко остановимся на ней.

Задача приписывания квантовых чисел теоретическим уровням энергии трёхатомных молекул решалась в два этапа. Вначале были приписаны колебательные квантовые числа расчётным уровням энергии с $J = 0$. При этом был использован тот факт, что вблизи минимума потенциальная поверхность может быть представлена в квадратичной форме. При переходе к нормальным координатам она может быть записана в виде потенциальной энергии трёхмерного гармонического осциллятора. Энергетические уровни гармонического осциллятора хорошо известны и определяются заданием фундаментальных частот. Хотя в потенциальной поверхности молекул присутствуют ангармонические члены, их влияние можно учесть. Приращение энергии уровней уменьшается, т. к. реальная поверхность потенциальной энергии шире поверхности потенциальной энергии гармонического осциллятора. Изменение приращения энергии между уровнями происходит плавно. Исходя из этого, можно попытаться предсказать последующие колебательные уровни, если известны предыдущие.

Первый этап процедуры реализован в виде интерактивной программы, позволяющей контролировать приписывание колебательных квантовых чисел на каждом шаге работы. Перебирались все возможные колебательные квантовые числа, начиная с основного состояния (000), путём изменения каждого квантового числа на единицу. Предполагаемая энергия очередного уровня ($n_1 n_2 n_3$) рассчитывалась из энергий уровней с квантовыми числами ($n_1 - 1 n_2 n_3$), ($n_1 n_2 - 1 n_3$), ($n_1 n_2 n_3 - 1$) с учётом плавного изменения разности энергий между соседними колебательными состояниями (см. табл. 1 в [17]). Из набора расчётных колебательных уровней выбиралось ближайшее значение к предполагаемой энергии с учётом симметрии состояний и известных экспериментальных данных. Данному уровню приписывались соответствующие квантовые числа. В результате квантовые числа приписаны всем расчётным колебательным уровням с $J = 0$ вплоть до определённой энергии (в нашем случае до $26\,000\text{ см}^{-1}$). В результате отдельные колебательные состояния получили квантовые числа, отличные от квантовых чисел, приписанных в работах [18, 19]. Это отличие связано с тем, что в нашей методике

приписывания не учитывается взаимодействие между отдельными колебательными состояниями в полидарах. При этом сумма $n_1 + n_3$ не изменяется, а именно она и существенна при определении колебательных квантовых чисел в обозначении локальных мод. Таким образом, в обозначении локальных мод наши приписывания полностью совпадают с предыдущими работами. Как показано в работах [14, 19], общепринятое приписывание колебательных квантовых чисел ($n_1 n_2 n_3$), основанное на модели гармонического осциллятора, может потерять своё физическое значение из-за сильного смешивания состояний, вызванного ангармоничностью потенциала, и более приемлемым является приписывание в обозначениях локальных мод [19].

Вторым этапом явилось приписывание вращательных и колебательных квантовых чисел уровням с определёнными значениями полного момента импульса $J \neq 0$. Полная энергия уровней равна сумме колебательной и вращательной энергий. Энергии уровней с одним и тем же набором вращательных квантовых чисел в различных колебательных состояниях сильно различаются. Однако вращательная энергия таких уровней в близких колебательных состояниях различается незначительно. Это позволяет предсказывать вращательную энергию последующих уровней по известным предыдущим. Далее рассчитывалась полная предполагаемая энергия уровня, и к ней в списке теоретических энергий уровней находилась ближайшая. Этому уровню приписывались соответствующие квантовые числа.

Параметрами теоретической линии, полученной с помощью набора программ DVR3D [2], являются частота, интенсивность, энергии уровней и квантовые числа полного момента импульса J состояний, участвующих в переходе. По энергиям уровней и моменту J находились соответствующие состояния в списке приписанных уровней, и эти квантовые числа верхнего и нижнего энергетических состояний заносились в теоретический список линий.

3.2. Прямая идентификация

Первым этапом анализа спектров была прямая идентификация, использующая известные экспериментальные уровни энергии (под экспериментальными мы понимаем уровни, рассчитанные из экспериментальных частот). В анализируемом спектре находились все частоты, совпадающие с рассчитанными из экспериментальных уровней энергии с учётом точности анализируемых частот и погрешности определения самих экспериментальных уровней. Этим экспериментальным переходам приписывались теоретические идентификации. В результате такой идентификации, как правило, определяется лишь часть экспериментального спектра.

3.3. Идентификация с помощью комбинационных разностей

Дальнейшая идентификация проводилась с помощью комбинационных разностей. Неизвестный уровень может встречаться в списке линий несколько раз. Разность между частотами, соответствующими переходам с данным верхним (нижним) уровнем, определяется разностью энергий нижних (верхних) уровней, участвующих в этих переходах: $w_1 = E_u - E_1^{(1)}$, $w_2 = E_u - E_1^{(2)}$, откуда $w_2 - w_1 = E_1^{(1)} - E_1^{(2)}$, либо $w_1 = E_u^{(1)} - E_1$, $w_2 = E_u^{(2)} - E_1$, откуда $w_2 - w_1 = E_u^{(1)} - E_u^{(2)}$, где w_1, w_2 — частоты переходов с данным уровнем, $E^{(1)}, E^{(2)}$ — энергии известных уровней.

Для идентификации использовались список экспериментальных уровней, теоретический список линий и список анализируемых линий. Наш способ идентификации с помощью комбинационных разностей заключается в определении энергии неизвестных уровней и, следовательно, новых частот переходов с этими уровнями.

Уровни определялись поэтапно. Выбирались некоторые значения ν_1, ν_2, ν_3, J и определялись все неизвестные уровни с данными квантовыми числами. Алгоритм определения неизвестного уровня следующий. В теоретическом списке линий находились все линии с определяемым уровнем. Для каждого перехода из теоретического списка линий находились экспериментальные частоты, совпадающие

с расчётной с учётом точности вычислений. По ним рассчитывались предполагаемые энергии искомого уровня. Таким образом, получался набор предполагаемых экспериментальных значений энергии искомого уровня. На основе этих значений рассчитывались остальные частоты и проводился их поиск среди экспериментальных данных с учётом экспериментальных и теоретических интенсивностей. В данном случае использовался более жёсткий критерий поиска экспериментальных частот, т. к. точность эксперимента значительно превышала точность расчётов. Можно рассматривать количество найденных линий с данной предполагаемой энергией уровня как его «вес». Подобная процедура проводилась с каждой линией с искомым уровнем. Затем по ранее определённым для данного J экспериментальным $E_{\text{эксп}}$ и теоретическим $E_{\text{теор}}$ значениям энергии мы предсказывали разность $E_{\text{эксп}} - E_{\text{теор}}$ для определяемого нами уровня. Так как нам известно теоретическое значение энергии уровня, мы легко получали предполагаемое экспериментальное значение. После этого из набора данных выбиралось ближайшее по энергии значение с наибольшим весом, и это значение энергии присваивалось искомому уровню. Таким образом, анализ всех частот переходов с неизвестным энергетическим уровнем позволял определить его энергию. Полученное экспериментальное значение энергии заносилось в список уровней, который участвовал в дальнейшем анализе.

Подобная процедура применялась для всех уровней с выбранными индексами ν_1, ν_2, ν_3, J , после чего проводилась прямая идентификация (пункт 3.2). Если на данном этапе при прямой идентификации возникала возможность различной идентификации линий, то проводилась выборка по интенсивности.

3.4. Идентификация сравнением с теоретическим списком линий

Если не удавалось определить уровень с помощью вычисления комбинационных разностей, определение проводилось сравнением с теоретическим списком линий. Неидентифицированная частота из анализируемого списка линий находилась в теоретическом списке с учётом разности между экспериментальными и расчётными энергиями вращательных уровней с тем же значением J . Оказалось, что для каждого колебательного состояния и заданного полного момента импульса разность между теоретическим и экспериментальным значениями при изменении вращательных квантовых чисел K_a, K_c меняется слабо (см. табл. 3 в [5]). Это обстоятельство и было использовано для идентификации по одной частоте. Если неизвестна экспериментальная энергия уровня, её можно предсказать по теоретической с использованием разности между теоретической и экспериментальной энергией определённых ранее уровней.

Описанный выше улучшенный способ идентификации был применён для анализа спектров трёхатомных молекул H_2O и HDO .

В результате анализа экспериментального спектра молекулы воды в диапазоне $2500 \div 6000 \text{ см}^{-1}$ были идентифицированы 7 603 линии из 8 482 измеренных и определены 570 новых колебательно-вращательных уровней [6].

Была проведена идентификация спектра поглощения солнечных пятен в диапазонах L ($2497 \div 3195 \text{ см}^{-1}$) и K ($4251 \div 4962 \text{ см}^{-1}$) окон прозрачности атмосферы. В полосе L идентифицированы 1 207 новых линий, в полосе K — 508 линий. Получены новые начала полос для колебательных состояний (051) — $11242,8 \text{ см}^{-1}$ и (061) — 12586 см^{-1} [6].

Была проведена идентификация ближнего ультрафиолетового спектра молекула воды ($23800 \div 25232 \text{ см}^{-1}$) [5]. Идентифицированы 63 линии и получены 2 новых колебательных состояния; определены 48 новых уровней.

Данный способ был применён и для анализа спектра молекулы HDO в диапазоне $380 \div 2190 \text{ см}^{-1}$. Идентифицированы 6 430 линий и определены 1 536 новых энергетических уровней молекулы HDO .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01–02–06411, 00–02–16604).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyansky O. L. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 112. P. 79.
2. Tennyson J., Henderson J. R., Fulton N. G. // Comp. Phys. Comms. 1995. V. 86. P. 175.
3. Tennyson J., Miller S., Rurt Le Sueur C. // Comp. Phys. Comms. 1993. V. 75. P. 339.
4. Polyansky O. L., Zobov N. F., Tennyson J., Viti S., Bernath P. F., Wallace L. // Science. 1997. V. 277. P. 346.
5. Zobov N. F., Belmiloud D., Polyansky O. L., Tennyson J., Shirin S. V., Carleer M., Jenouvrier A., Vandaele A. C., Bernath P. F., Merienne M. F., Colin R. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1546.
6. Zobov N. F., Polyansky O. L., Tennyson J., Shirin S. V., Nassar R., Hirao T., Imajo T., Bernath P. F., Wallace L. // Astrophys. J. 2000. V. 530. P. 994.
7. Браун П. А., Киселёв А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. 232 с.
8. Partridge H., Schwenke D. W. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618.
9. Zobov N. F., Polyansky O. L., Le Sueur C. R., Tennyson J. // Chem. Phys. Letters. 1996. V. 260. P. 381.
10. Gabriel W., Reinsch E.-A., Rosmus P., Carter S., Handy N. C. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 897.
11. Polyansky O. L., Zobov N. F., Viti S., Tennyson J., Bernath P. F., Wallace L. // J. Mol. Spectr. 1997. V. 186. P. 422.
12. Zobov N. F., Polyansky O. L., Tennyson J., Lotoski J. A., Colarusso P., Zhang K. Q., Bernath P. F. // J. Mol. Spectr. 1999. V. 193. P. 118.
13. Polyansky O. L., Zobov N. F., Tennyson J., Viti S., Bernath P. F., Wallace L. // Astrophys. J. Lett. 1997. V. 489. P. 205.
14. Carleer M., Jenouvrier A., Vandaele A.-C., Bernath P. F., Marienne M. F., Colin R., Zobov N. F., Polyansky O. L., Tennyson J., Savin V. A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 2444.
15. Polyansky O. L., Zobov N. F., Viti S., Tennyson J. // J. Mol. Spectr. 1998. V. 189. P. 291.
16. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М., 1981. 456 с.
17. Зобов Н. Ф., Полянский О. Л., Савин В. А., Ширин С. В. // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13, №12. С. 1107.
18. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Brault J. W., Ramsay D. A., Vervloet M., Chauville J. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 113. P. 208.
19. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Brault J. W. // J. Mol. Spectr. 1986. V. 116. P. 167.

¹ Институт прикладной физики РАН,

Поступила в редакцию

² Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского,

6 апреля 2001 г.

г. Нижний Новгород, Россия

AUTOMATED TECHNIQUE FOR IDENTIFYING EXPERIMENTAL VIBRATIONAL-ROTATIONAL MOLECULAR SPECTRA BASED ON VARIATIONAL CALCULATIONS

S. V. Shirin, N. F. Zobov, V. A. Savin, and O. L. Polyansky

We describe a technique for automated identification of experimental vibrational-rotational molecular spectra, which is based on variational calculations. The proposed technique is used to analyze experimental spectra of triatomic molecules H_2O and HDO . Our technique allows one to accelerate significantly the processing and analysis of experimental data, as well as to improve drastically the accuracy and quality of the results obtained. The possibility of applying this technique for analyzing spectra of other polyatomic molecules is discussed.

