

Доклад на 22-й конкурс работ фундаментального характера  
**Спектроскопия молекул CO, OH и LiF**  
Медведев Э.С., Ушаков Владимир Германович  
Теоретический отдел

Аннотация

В докладе представлены опубликованные в работах [3 - 7] результаты теоретического исследования особенностей спектров и результаты расчетов списков спектральных линий для молекул CO, OH и LiF. Списки линий молекул CO и OH вошли в опубликованное в Январе 2026-го года обновление международной спектроскопической базы данных HITRAN [8]. Для этого обновления нами написано два раздела, посвященных этим молекулам.

Список спектральных линий молекулы CO был ранее рассчитан в наших работах 2022-го года [1, 2]. Этот список воспроизводил в пределах экспериментальных погрешностей положения и интенсивности всех наблюдавшихся к тому времени спектральных линий и содержал предсказания для еще не наблюдавшихся переходов. В частности, были предсказаны интенсивности и оценена в 30% ошибка этих предсказаний для полосы 7-0. В 2023-м году интенсивности линий в этой полосе были измерены. Результаты измерений, имеющих погрешность порядка 10%, показали адекватность сделанных предсказаний. Впоследствии, объединенными усилиями исследовательских центров из многих стран и благодаря развитию экспериментальной техники, была достигнута беспрецедентно высокая точность (0.1 – 0.5%) измерений интенсивностей линий в полосе 3-0 (второй обертона). Новые высокоточные данные дали нам возможность уточнить параметры теоретической модели и на этой основе рассчитать уточненный список спектральных линий. При этом выяснилось, что измеренные ранее интенсивности в фундаментальной полосе 1-0 противоречат новым высокоточным данным. Расчет показал, что экспериментальные данные для полосы 1-0 содержат систематическую погрешность примерно 2%. Этот вывод недавно был подтвержден результатом последнего измерения интенсивности линии 1-0R(17). Уточнение параметров теоретической модели позволило существенно повысить надежность предсказаний интенсивностей еще не наблюдавшихся переходов. В частности, погрешность рассчитанных значений интенсивностей линий в полосе 8-0 составляет 10% [5, 6].

Информация о спектральных характеристиках радикала OH чрезвычайно востребована. Этот радикал является промежуточным звеном во многих химических реакциях. Как правило, он обнаруживается в высоковозбужденных колебательно-вращательных состояниях. Измерения интенсивностей различных спектральных линий дают возможность рассчитать распределение населенностей различных состояний радикала OH и, тем самым, уточнить механизм протекания химических реакций, приводящих к его образованию. Такие измерения являются, по существу, единственным инструментом, позволяющим судить о термодинамических характеристиках и составе атмосферы на больших высотах. Однако, как показывает анализ экспериментальных данных, ни одна из существующих в настоящее время теорий не дает адекватного описания спектра радикала OH. В частности, все теории предсказывают практически одинаковые значения коэффициентов Эйнштейна для двух компонент лямбда-дублетов и это противоречит экспериментально наблюдаемому существенному отличию интенсивностей линий, испускаемых этими компонентами. Трудности существующих теорий связаны с тем, что в маленьком радикале OH собраны все особенности, усложняющие расчеты спектров

молекул. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению дублетного терминального состояния на две компоненты. Вращение молекулы связывает движение в разных компонентах мультиплета. Возмущающее влияние возбужденного электронного состояния  $A^2\Sigma^+$  приводит к лямбда-удвоению уровней. Полный учет этих особенностей представляет собой чрезвычайно сложную задачу и существующие теории строятся на упрощенных подходах. В частности, влияние возбужденных электронных состояний учитывается в рамках теории возмущений. В докладываемой работе впервые был произведен расчет в рамках последовательной модели, адекватно учитывающей особенности внутреннего устройства радикала ОН. Впервые в теории было получено существенное отличие значений интенсивностей компонент лямбда-дублетов. Показано, что это отличие возникает вследствие того, что эти компоненты соответствуют разной симметрии состояний радикала. Обусловленные симметрией отличия не могут быть обнаружены в рамках теории возмущений.

Потенциальные энергии ионного и ковалентного состояний молекулы LiF имеют одинаковые значения при межатомном расстоянии примерно 7.24 ангстрема. В окрестности этой точки адиабатические потенциалы образуют характерную картину квазипересечения, а движение в этой области вызывает переходы между ионными и ковалентными состояниями молекулы, обуславливая таким образом возможность протекания гарпунных реакций. В спектроскопии интересен вопрос о возможном влиянии этого дальнего квазипересечения на положения и интенсивности спектральных линий. Для ответа на этот вопрос необходимо решение задачи о связанном движении в системе двух взаимодействующих электронных состояний. Отметим, что в такой общей постановке расчет спектральных характеристик LiF до сих пор не проводился. Необходимые для решения задачи функции потенциальной энергии основного и возбужденного электронных состояний, а также матричные элементы неадиабатической связи, вызывающей переходы между состояниями, рассчитывались *ab initio*. Все полученные таким образом молекулярные функции интерполировались подходящими аналитическими функциями и, затем, параметры полученной модели оптимизировались из условия наилучшего воспроизведения как данных *ab initio*, так и всей доступной экспериментальной информации. Окончательно, в результате решения двух связанных уравнений Шредингера для ядерных волновых функций были найдены положения и интенсивности спектральных линий в основном состоянии двух изотопов молекулы –  ${}^6\text{LiF}$  и  ${}^7\text{LiF}$ . Эти результаты имеют спектроскопическую точность, т.е. воспроизводят в пределах экспериментальной погрешности всю имеющуюся в литературе экспериментальную информацию. Показано, что электронные переходы в окрестности квазипересечения влияют на величину колебательно-вращательных энергий даже самых нижних уровней. Подтверждением правильности проведенных расчетов является также полное соответствие результатов с требованиями, предъявляемыми к поведению интенсивностей теорией NIDL (Э.С. Медведев, 2012).

При энергиях выше порога диссоциации молекулы LiF на два нейтральных атома, располагается область непрерывного спектра. Если бы возможность переходов между ионным и ковалентным состояниями в окрестности квазипересечения была бы исключена, то при этих энергиях на фоне непрерывного спектра существовал бы также дискретный спектр стационарных состояний в чисто ионном потенциале. Но переходы между электронными состояниями в окрестности квазипересечения приводят к тому, что эти состояния фактически имеют конечное время жизни, а соответствующие уровни энергии имеют ширину. Такие квазидискретные состояния называют также резонансами. Они

проявляют себя в виде резких пиков в спектрах фотопоглощения. Расчет положений и ширин резонансов являлся второй частью нашей работы. Следует отметить, что нахождение положений узких резонансов на фоне имеющегося непрерывного спектра является чрезвычайно сложной задачей, для решения которой нами был найден сравнительно простой и достаточно эффективный метод. Метод основан на известной в теории зависимости фазы стоячей волны от энергии в окрестности резонансного значения. Детали метода приведены в нашей статье [7]. В результате найдены положения и ширины всех резонансов с энергиями вплоть до  $7800\text{ cm}^{-1}$  выше порога диссоциации и для вращательных моментов от  $J=0$  до  $J=100$ . Обнаружены два типа резонансов. Туннельные резонансы наблюдаются при больших значениях орбитального момента ( $J>17$ ). Туннельный резонанс имеет энергию ниже высоты центробежного барьера и, кроме перехода из ионного в ковалентное состояние, для распада система должна также протуннелировать сквозь этот барьер. При энергиях выше центробежного барьера наблюдаются фазовые резонансы. Их ширины определяются как величиной вероятности электронного перехода, так и соотношениями фаз волновых функций в области квазипересечения потенциалов.

## Литература

1. Meshkov V.V., Ermilov A.Yu., Stolyarov A.V., Medvedev E.S., Ushakov V.G., Gordon I.E..Semi-empirical dipole moment of carbon monoxide and line lists for all its isotopologues revisited // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 280 (2022), 108090.
2. Medvedev E.S, Ushakov V.G.. Irregular semi-empirical dipole-moment function for carbon monoxide and line lists for all its isotopologues verified for extremely high overtone transitions // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 288 (2022), 108255.
3. V. G. Ushakov, A. Yu. Ermilov, E. S. Medvedev, Three-states model for calculating the X-X rovibrational transition intensities in hydroxyl radical. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, V. 407 (2025), 111977.
4. V. G. Ushakov, A. Yu. Ermilov, E. S. Medvedev, Three-states model for calculating the X-X rovibrational transition intensities in hydroxyl radical (Erratum). // *Journal of Molecular Spectroscopy*, V. 408 (2025), 111996.
5. V. G. Ushakov, E. S. Medvedev, Updated line list for the principal isotopologue of carbon monoxide. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, V. 413-414 (2025), 112037.
6. E.S. Medvedev, V.G. Ushakov, The predictive power of the calculated line lists of carbon monoxide. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 350 (2026) 109759.
7. V.G. Ushakov, A. Yu. Ermilov, E.S. Medvedev, Effect of the avoided crossing on the rovibrational energy levels, resonances, and predissociation lifetimes within the ground and first excited electronic states of lithium fluoride // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 352 (2026) 109811.
8. E.S. Medvedev, V.G. Ushakov (> 90 coauthors), The HITRAN2024 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 353 (2026) 109807.