

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Определение коэффициентов Данхэма и расчет энергий высоковозбужденных колебательно-вращательных уровней молекулы оксида углерода в основном электронном состоянии

О. К. Войцеховская^а, Д. Е. Каширский, В. С. Корчиков

Томский государственный университет, радиофизический факультет.

Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 36.

E-mail: ^аvok@elefot.tsu.ru

Статья поступила 28.12.2009, подписана в печать 24.03.2010

Вычислены значения постоянных Данхэма для основного электронного состояния молекулы оксида углерода на базе новых значений эффективных вращательных и центробежных постоянных и предсказаны энергии высоких колебательно-вращательных состояний. Особенность подхода заключается в использовании рассчитанных по традиционной полиномиальной формуле значений энергии колебательно-вращательных уровней как исходных данных для процедуры определения коэффициентов Данхэма. Проанализирована роль максимальной степени полинома Данхэма при определении его коэффициентов и выполнены расчеты уровней энергии до $v = 40$ и $J = 60$. Проведено сравнение с известными из литературы данными.

Ключевые слова: угарный газ, двухатомные молекулы, колебательно-вращательный спектр, уровни энергий, коэффициенты Данхэма.

УДК: 139.194. PACS: 33.20Ea, 33.20Wt.

Введение

Проведение расчетов спектральных излучательных характеристик продуктов сгорания топлива в диапазоне температур 300–3000 К для различных пространственных профилей температуры и концентраций компонентов в газовых смесях возможно на основе баз данных (БД) по параметрам спектральных линий (ПСЛ). На современном этапе развития оптики газовых сред и спектроскопии высокого разрешения одной из ключевых задач является повышение точности расчетов ПСЛ поглощения газов — центров, интенсивностей и полуширин. Это обусловлено развитием техники эксперимента, которая позволяет измерить центры линий в ряде случаев с точностью до 0.0001 см^{-1} .

Высокоэнергетические колебательно-вращательные уровни могут возбуждаться не только при значительных поступательных температурах, но и при неравновесном возбуждении в ходе химических реакций, в разрядах и т. д. Соответственно достоверные значения ПСЛ являются основой для решения широкого круга прикладных задач, поскольку моделирование процессов лучистого теплообмена в неоднородных газовых смесях требует знаний о колебательно-вращательной (КВ) структуре спектров [1].

Угарный газ (оксид углерода) входит в состав атмосферы Земли и также выделяется в процессе сгорания топлива. Ранее спектр угарного газа исследовался во многих работах, обширная библиография которых приведена в [2–9]. Численные значения параметров спектральных линий содержатся в [10–13]. В результате были созданы программные комплексы, генерирующие БД по ПСЛ угарного газа до температур порядка 3000 К, что предполагает расчет значений параметров

спектральных линий до больших значений колебательных и вращательных квантовых чисел [14, 15].

Однако исследования высокотемпературных газовых сред, в частности астрофизические задачи, требуют знания энергетической структуры молекулы СО вплоть до диссоциационного предела ($89\,595 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ [16]; $90\,674 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ [17]). В этом направлении существенным продвижением являются работы [18, 19]. В [18] с высоким разрешением были измерены центры линий основного изотопа угарного газа и определены эффективные вращательные и центробежные константы, которые неплохо согласуются с аналогичными постоянными, рассчитанными в [19]. Процедуре обработки в [18] подвергались линии КВ переходов с максимальными значениями колебательных и вращательных квантовых чисел, равными $v_{\max} = 17$ и $J_{\max} = 60$.

Вместе с тем сравнение данных по центрам спектральных линий, приводимых различными авторами как экспериментальных, так и теоретических работ, демонстрирует расхождения, достигающие 1 см^{-1} и более для переходов со значениями вращательного квантового числа $J \approx 50$ для высоких колебательных состояний. Например, сравнение значений центров линий, рассчитанных по данным [20], показывает расхождение на величину $\approx 0.54 \text{ см}^{-1}$ с результатами, полученными в [18]. Имеющиеся расхождения потребовали переопределения констант Данхэма для расчета уровней энергии молекулы СО. Публикация [18] и послужила стимулом для выполнения настоящей работы.

Расчет энергий колебательно-вращательных уровней

Энергия КВ уровня двухатомной молекулы в синглетном электронном состоянии может быть рассчитана

по традиционной формуле [4, 7]

$$E_{vJ} = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots, \quad (1)$$

где G_v — энергия колебательного уровня, B_v , D_v , H_v — эффективные вращательная и центробежные константы, и по формуле Данхэма [21]

$$E_{vJ} = \sum_{k,l} Y_{kl} \left(v + \frac{1}{2}\right)^k [J(J+1)]^l, \quad (2)$$

где Y_{kl} — коэффициенты Данхэма — определяемые в настоящей работе величины, v и J — колебательное и вращательное квантовые числа. Известны и другие формы записи КВ энергии двухатомных молекул [22], но формула (2) наиболее употребима.

Формула (2) получена в [21] из решения задачи с гамилтонианом, описывающим КВ движение молекул в основном электронном состоянии, при этом адиабатический потенциал представлялся в виде

$$U_n(R) = A\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \dots),$$

где $\xi = (r - r_e)/r_e$, r_e — равновесное межъядерное расстояние, A — множитель, связанный со спектроскопическими константами. Физический смысл постоянных Данхэма изложен в [8, 21], и теоретически расчет отдельных констант можно осуществить по соответствующим формулам, связывающим коэффициенты Данхэма с параметрами потенциала при разложении его в ряд Данхэма, но такой метод требует точных значений параметров потенциала.

Формула (2) более предпочтительна по сравнению с (1), так как допускает возможность экстраполяции данных на большие значения колебательных и вращательных квантовых чисел и соответственно позволяет найти уровни энергии высоковозбужденных состояний.

В литературе значения этих констант определяются минимизацией функционала

$$F = \sum \left(Y_{kl} \left(v + \frac{1}{2}\right)^k [J(J+1)]^l - E_{rv} \right)^2$$

или же непосредственно из центров линий [23]. Расхождения в численных значениях Y_{kl} определяются размерами массива экспериментальных данных и спектральным разрешением, точностью интерпретации и идентификации спектра, граничными значениями колебательных и вращательных квантовых чисел включаемых в обработку переходов, числом определяемых констант, а также использованными методами минимизации, вариаций которых достаточно много [23–25]. Отметим, что в работе традиционно принимается $Y_{00} = 0$, так как из экспериментальных значений колебательно-вращательных центров определить его значение невозможно.

В настоящей работе особенностью подхода является то, что исходные значения энергии рассчитывались по формуле (1). Преимуществом такого варианта является полный набор уровней, хотя риск увеличения погрешности определяемых констант Данхэма возрастает за счет погрешности определения эффективных постоянных. Но авторы [18] указывают точность восстановления экспериментальных значений уровней по формуле (1) не ниже 0.02 см^{-1} .

Схема определения значений констант традиционная — задача сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений

$$AX = B,$$

где B — вектор-столбец свободных членов формируется из значений КВ энергий, $B = E_{rv}$, рассчитанных по формуле (1) с использованием данных из [18], а неизвестные постоянные $X = Y_{kl}$. Матрица A состоит из элементов $\left(v + \frac{1}{2}\right)^k [J(J+1)]^l$. Неизвестные находятся по формуле [23–25]

$$X = (A^T A)^{-1} A^T B. \quad (3)$$

Алгоритм определения X по формуле (3) реализован в среде Microsoft Visual Studio 2008 на языке C#. Число строк матрицы коэффициентов системы линейных алгебраических уравнений равно 1020 (согласно [18], $v = 16$ и $J = 60$), а максимальное число столбцов — 50. Значения индексов k и l варьировались в интервалах 0–4 и 0–9 соответственно, максимальные значения k и l были выбраны ориентировочно для формирования исходной матрицы коэффициентов.

Обсуждение результатов

В работе [26] подробно рассмотрены вопросы, связанные с получением информации о молекулярных и спектроскопических константах из экспериментальных данных. Подчеркнуто, что при ориентации решения на наилучшее предсказание длина ряда должна быть небольшой, поскольку при определении констант полиномиальных многочленов приходится учитывать тот факт, что чем лучше описание (восстановление) исходного массива данных, тем хуже предсказание. Этот вывод подтверждается нашими расчетами.

Оценка точности восстановления исходных значений энергии E_0 уровней проводилась расчетом стандартного отклонения

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (E_0 - E_1)^2}{(N - M)}} \quad (4)$$

и среднеквадратического отклонения $\sqrt{\frac{\sum (E_0 - E_1)^2}{N}}$, где N — число уровней, M — количество определяемых констант Данхэма, E_1 — рассчитанные с найденными константами Данхэма энергии уровней, участвующих в обработке. Поэтому общее число постоянных, подстановка которых в формулу (2) дает приемлемое расхождение в значениях энергии молекулы при восстановлении массива входных данных по КВ энергиям, определялось по значению величины δ . Результаты с $\delta < 0.1 \text{ см}^{-1}$ представлены в табл. 1, всего 8 вариантов комбинаций k и l . Первые три строки показывают максимальные степени полинома и число подгоняемых констант, следующие строки содержат значения δ для различных предельных значений вращательного квантового числа уровней, участвующих в обработке. В две нижние строки занесены значения энергии КВ состояния с $v = 40$, $j = 0$ и $j = 60$, предсказываемые с каждым набором. Как следует из табл. 1, вариации в значениях k и l не приводят к серьезным отличиям в восстановлении данных, но достигаются значительные расхождения в предсказании уровней. Диапазон

Таблица 1

Анализ восстановления исходных данных по КВ уровням энергий при различных предельных значениях степеней полинома (2)

k	4	4	4	5	5	6	6	7
l	2	3	4	2	3	2	3	2
M	15	20	25	18	20	21	28	32
δ при $J_{\max} = 40 \cdot 10^2$	2.36	2.37	2.37	2.32	2.34	2.21	2.86	2.84
δ при $J_{\max} = 50 \cdot 10^2$	4.96	5.01	5.03	4.91	4.93	4.67	5.66	4.63
δ при $J_{\max} = 60 \cdot 10^2$	9.75	9.77	9.80	9.59	9.61	9.12	9.50	8.24
$v = 40, J = 0$	66 960.275	66 956.892	66 960.627	66 989.867	66 975.050	67 196.753	67 266.785	68 885.972
$v = 40, J = 60$	71 428.364	71 426.431	71 426.610	72 494.504	72 495.117	85 694.816	85 896.732	223817.265

Таблица 2

Полученные постоянные Данхэма ($k_{\max} = 4, l_{\max} = 3 \text{ см}^{-1}$) и сравнение с результатами, полученными другими авторами

Y_{kl}	[27]	[20]	Настоящая работа $k = 0, \dots, 4, l = 0, \dots, 3$	[3]	[8]
$Y_{01} \approx B_e$	1.9313	1.931280862	1.93128401690855	1.931265	1.9312809
$Y_{02} \cdot 10^6 \approx D_e$	-6.1216	-6.120747566	6.1328583124	-6.1025	-6.1214
$Y_{03} \cdot 10^{12}$	5.8860	5.555538689	7.497180038478		
$Y_{10} \cdot 10^{-3} \approx \omega_e$	2.1697	2.169813079	2.16981260189138	2.169807	2.16981358
$Y_{11} \cdot 10^2 \approx \alpha_e$	-1.7504	-1.750410155	-1.75116889793261	-1.75054	-1.75044
$Y_{12} \cdot 10^9$	1.0188	0.9449843095	-10.13427956679	1.39	
$Y_{13} \cdot 10^{12}$	-0.14336	-0.1512462732	0.439367271266751		
$Y_{20} \cdot 10^{-1} \approx \omega_e \chi_e$	-1.3287	-1.328790597	-1.32880390472301	-1.328537	-1.32883
$Y_{21} \cdot 10^7$	6.2380	5.422101371	19.2588311032083	1.811	
$Y_{22} \cdot 10^9$	-0.18203	-0.1450768382	1.9111413974808		
$Y_{23} \cdot 10^{14}$	-0.10422	-0.1471295100	-41.326410245358		
$Y_{30} \cdot 10^2$	1.043	1.041444739	1.04297230421766	1.00126	
$Y_{31} \cdot 10^9$	-7.0546	13.11844382	-140.22001114388		
$Y_{32} \cdot 10^{10}$	0.017737	-0.0292759255	-1.5586255724242		
$Y_{33} \cdot 10^{14}$			4.07783849944696		
$Y_{40} \cdot 10^5$	6.7462	6.921598529	6.9162467809857		
$Y_{41} \cdot 10^9$	3.4921	1.401093703	4.34781878468765		
$Y_{42} \cdot 10^{13}$	-1.0435	1.660533203	12.3163810413664		
$Y_{43} \cdot 10^{15}$			-1.1551937361178		
$Y_{51} \cdot 10^{12}$	-108.81	-5.829907475			
$Y_{52} \cdot 10^{15}$		-4.714582132			
$Y_{60} \cdot 10^9$	-5.8494	2.466226718			
$Y_{61} \cdot 10^{12}$	-0.95370	-1.434127145			
$Y_{70} \cdot 10^{10}$	-6.2716	-8.630071431			

изменений составляет $\approx 310 \text{ см}^{-1}$ для энергий уровня $v = 40, J = 0$ и достигает почти 4500 см^{-1} для $v = 40, J = 60$. Случай $k_{\max} = 7, l_{\max} = 2$ вообще не пригоден для предсказания. Очевидно, повышение степени полинома приводит к увеличению чисел обусловленности матриц, что ведет к развитию неустойчивости реше-

ния (3) и росту расходимости ряда. В табл. 2 приведены численные значения полученных постоянных Данхэма для варианта ($k = 0, \dots, 4, l = 0, \dots, 3$) и известные из литературы [3, 8, 20, 27].

Отметим, что основные константы определяются с высокой устойчивостью (табл. 2, равновесные посто-

янные), значения остальных коэффициентов значительно варьируют в зависимости от максимальной степени полинома.

Анализ точности восстановления исходных значений энергий КВ уровней по набору найденных значений коэффициентов приводится в табл. 3. Показано, что 56.2% общего числа уровней восстанавливаются с полученными значениями констант с точностью в пределах погрешности эксперимента (0.02 см^{-1}). Интервалу отклонений более 0.1 см^{-1} (15.7%) соответствуют значения переходов с высоковозбужденных состояний ($J > 50$), однако в работе [28] подчеркнуто, что экспериментальные данные для таких уровней в [18] определены с погрешностью, превышающей указанную авторами.

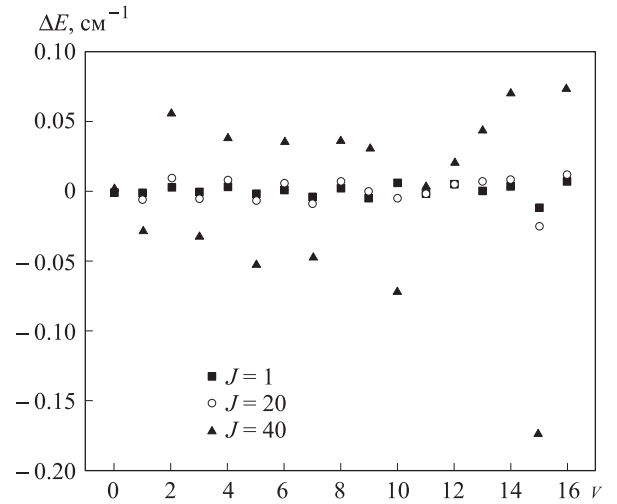
Таблица 3

Общий анализ восстановления исходных значений энергий КВ уровней с найденными значениями коэффициентов Данхэма ($k_{\text{max}} = 4, l_{\text{max}} = 3$)

Интервал погрешностей ($\delta, \text{см}^{-1}$)	Число уровней
$0 < \delta < 0.02$	574 (56.2%)
$0.02 < \delta < 0.1$	285 (27.9%)
$\delta > 0.1$	161 (15.7%)

Оптимизм по поводу предложенного подхода нам внушает работа [29], в которой приведены экспериментально измеренные значения чисто колебательных термов до $\nu = 22$ из работы [30]. В табл. 4 приведены разности экспериментальных и предсказанных значений колебательных термов СО для различных наборов коэффициентов Данхэма (k и l — максимальные степени полинома). В последней строке — сумма абсолютных значений этих разностей. Набор $k = 4, l = 3$ дает наилучший результат. Для этого же набора на рисунке представлена разность исходных и рассчитанных значений КВ энергий в зависимости от колебательного квантового числа для фиксированных значений вращательного квантового числа. Как и следует ожидать, точность вычислений КВ энергий падает с ростом числа J .

Предсказательную способность полученных констант набора с $k = 0, \dots, 4, l = 0, \dots, 3$ можно проиллюстрировать сравнением расчета (в скобках) с центрами линий излучения СО-лазера [16] на колебательно-вращательных переходах полосы $\nu = 24 - \nu = 23$



Разность исходных и рассчитанных с использованием полученного набора коэффициентов Данхэма ($k_{\text{max}} = 4, l_{\text{max}} = 3$) значений КВ энергий в зависимости от колебательного квантового числа для фиксированных значений вращательного квантового числа

$P15 - 1504.30 \text{ см}^{-1}$ (1504.493 см^{-1}) и $P16 - 1500.78 \text{ см}^{-1}$ (1500.913 см^{-1}). Другие значения центров линий излучения лазера для этой полосы не приведены в [16].

Поскольку ряд (2) есть расходящийся степенной полином, без дополнительных экспериментов однозначный вывод о наилучшей комбинации Y_{kl} сделать трудно. Наблюдающееся расхождение говорит о необходимости проведения исследований спектров СО, ориентированных на определение энергий уровней с высокими значениями колебательных и вращательных квантовых чисел.

Заключение

Данный вариант решения обратной спектроскопической задачи реализован для монооксида углерода в основном электронном состоянии, поскольку в этой молекуле можно предполагать наличие резонансов только для очень высоких электронных состояний одинаковой мультиплетности ($A-, B-$ и $C-$ состояний), потенциальные кривые которых пересекаются [32]. Для оксида углерода такое пересечение наблюдается при энергиях $E > 65\,000 \text{ см}^{-1}$, но потенциальная кривая основного состояния такого пересечения не испытывает (см., напр., [33]).

Таблица 4

Сравнение разностей предсказанных значений колебательных термов с экспериментом для различных наборов коэффициентов Данхэма (k и l — максимальные степени полинома)

ν	Эксперимент [30]	[30]–[27]*	$k = 4, l = 3$	$k = 5, l = 2$	$k = 5, l = 3$	$k = 6, l = 2$	$k = 6, l = 3$
17	33 964.8091	1.84886	0.16705	0.156	0.1603	0.13843	0.7414
18	35 667.9611	1.9218	0.12088	0.0931	0.1035	0.03205	0.0143
19	37 345.9524	1.9924	0.04821	–0.0108	0.0126	–0.15794	–0.1989
20	38 998.8673	2.0586	–0.06078	–0.17	–0.1251	–0.4717	–0.5562
21	40 626.7898	2.1238	–0.21788	–0.40359	–0.6185	–0.9642	–1.1811
22	42 229.8026	2.185	–0.43782	–0.7344	–1.7012	–1.7012	–1.2118
Сумма		12.13046	–0.38034	–1.06969	–2.1684	–3.12456	–2.3923

* Наш расчет по данным [27].

При выполнении этой работы выявились нерешенные по настоящее время вопросы. Например, общепринято, что величина Y_{00} не поддается экспериментальному определению, поскольку в спектре наблюдаются лишь разности уровней энергии, но авторы [31] считают, что эта величина входит в эмпирическое значение колебательной энергии уровня. Действительно, в [30] для главного изотопа в основном колебательном состоянии ($v=0$) $G_v + Y_{00} = 1081.7764 \text{ см}^{-1}$ и $Y_{00} = 0.19005 \text{ см}^{-1}$ [31], что совпадает со значением $G_{v=0} = 1081.586 \text{ см}^{-1}$ работы [18]. Однако в [29] описан новый теоретический метод вычисления энергий молекул и рассчитанная по этому методу величина $G_{v=0} = 1081.7764 \text{ см}^{-1}$ приводится как энергия чисто колебательного уровня, что говорит о неопределенности даже в значении колебательной энергии с $v=0$.

Нет ясного обоснования физических критериев выбора степеней полиномов Данхэма, поскольку, согласно [22], чем выше степень, тем более высокие порядки теории возмущений учитываются в подгоняемых константах и соответственно с ростом степеней полинома данные следует восстанавливать со все возрастающей точностью. Но увеличение числа обусловленности матриц оказывает более сильное влияние на точность определения констант Данхэма.

Очевидно, формы зависимости КВ энергии от квантовых чисел должны обладать большей сходимостью. Например, Паде-аппроксиманты подтвердили свои преимущества для линейных молекул на примере CO_2 [34, 35], и авторы планируют применение их и для двухатомных молекул. Дальнейшие экспериментальные исследования спектров CO , направленные на определение энергии КВ уровней в диапазонах колебательных квантовых чисел $v=20, \dots, 60$, дадут новую информацию для продвижения в теории КВ спектров двухатомных молекул. В практических расчетах полученные данные могут использоваться как альтернативные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-08-12114_офи) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 02.740.11.0444, ГК 02.740.11.0562, ГК № П-234, АВЦП № 2.1.2.6551).

Список литературы

1. Войцеховская О.К., Войцеховский А.В. // Изв. вузов. Физика. 2008. **51**, № 9/3. С. 127.
2. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск, 1988.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II, кн. 1. М., 1979.
4. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М., 1984.
5. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластилин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М., 1980.
6. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М., 1984.
7. Величко Т.И., Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Общий алгоритм и применения к двухатомным молекулам. Новосибирск, 1986.
8. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., 1959.
9. Mizushima M. R. The theory of rotating diatomic molecule. N. Y., 1975.
10. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A. et al. // J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 2009. **110**. P. 533 (<http://www.hitran.com/>).
11. JPL (<http://www.jpl.nasa.gov>).
12. <http://spectra.iao.ru>.
13. <http://www.spectracalc.com>.
14. Войцеховская О.К., Кузнецов С.В., Остапенко С.П., Черкасов М.Р. // Оптика атмосферы и океана. 1992. **5**, № 9. С. 962.
15. Войцеховская О.К., Пешков А.А., Тарасенко М.М., Шелудяков Т.Ю. // Изв. вузов. Физика. 2000. № 8. С. 43.
16. Таблицы физических величин: Справочник. М., 1976.
17. Cacciani P., Brandi F., Velchev I. et al. // Eur. Phys. J. 2001. **D 15**. P. 47.
18. Mishra A.P., Shetty B.J., Kshirsagar R.J. // J. Mol. Spectrosc. 2005. **232**. P. 296.
19. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. // J. Chem. Phys. 2004. **121**, N 7. P. 2992.
20. Guelachvili G., Villeneuve D. de, Farrenq R. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1983, **98**. P. 64.
21. Dunham J.L. // Phys. Rev. 1932. **41**. P. 721.
22. Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск, 1984.
23. Albritton D.L., Schmelteropf A.L., Zare R.N. // Molecular Spectroscopy: Modern Research. 1976. **2**. P. 1.
24. Уилкинсон Д.Х., Райнш К. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра. Машиностроение. М., 1976.
25. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов. М., 1986.
26. Лавров Б.П., Рязанов М.С. // Оптика и спектроскопия. 2005. **99**, № 6. С. 927.
27. George T., Urban W., Le Floch A. // J. Mol. Spectrosc. 1994. **165**. P. 500.
28. Величко Т.И., Ташкун С.А., Михайленко С.Н. // Тр. XV Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». ИОА СО РАН. Томск. <http://www.iao.ru>, А-01.
29. Yurchenko S.N., Thiel W., Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 2007. **245**. P. 126.
30. Telle H., Telle U. // J. Mol. Spectrosc. 1981. **85**. P. 248.
31. Chakerian C. Jr., Goorvitch D. Rydberg-Klein-Rees $^1\Sigma^+$ potential curve turning points for the isotopes of carbon monoxide. Report NASA TM 84266. 1982.
32. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949.
33. Cooper D.M., Langhoff S.R. // J. Chem. Phys. 1981. **74**, N 2. P. 1200.
34. Войцеховская О.К., Черепанов В.Н., Калашиников А.С. // Изв. вузов. Физика. 2006. **49**, № 9. С. 54.
35. Войцеховская О.К., Запругаев А.Ю., Калашиников А.С. // Изв. вузов. Физика. 2008. **51**, № 9/3. С. 122.

The determination of Dunham coefficients and high excited vibration-rotational energy level calculations for the basic electronic state of carbon monoxide**O. K. Voitsekhovskaya^a, D. E. Kashirskii, V. S. Korchikov***Faculty of Radiophysics, Tomsk State University, Lenina ave. 36, Tomsk 634050, Russia.**E-mail: ^avok@elefot.tsu.ru.*

Values of Dunham coefficients for the basic electronic state of carbon monoxide molecule on the basis of new values of effective rotational and centrifugal constants are calculated and energy of high excited vibration-rotational states are predicted. Feature of the approach consists in the using of the vibration-rotational energy levels, calculated on traditional polynomial values, as initial data for procedure of Dunham coefficient fitting. The role of the maximum degree of Dunham polynomial on coefficient determination is analysed and calculations of energy levels to $v = 40$ and $J = 60$ are executed. Comparison with known data from the literature is fulfilled.

Keywords: carbon monoxide, diatomic molecules, vibration-rotational spectrum, energy level, Dunham coefficient.

PACS: 33.20Ea, 33.20Wr.

Received 28 December 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2010).

Сведения об авторах

1. Войцеховская Ольга Кузьминична — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел: (3822) 41-27-72, e-mail: vok@elefot.tsu.ru, voiok@sibmail.com.
2. Каширский Данила Евгеньевич — аспирант; тел.: (3823) 567859, e-mail: danilak@mail2000.ru.
3. Корчиков Владимир Сергеевич — студент; e-mail: treugolnik@sibmail.com.