ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Какаулин Алексей Николаевич

Исследование колебательно-вращательных спектров молекул в несинглетных электронных состояниях

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

1.3.6. Оптика

Томск – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: **Уленеков Олег Николаевич**,
доктор физико-математических наук, профессор, профессор ИШФВП, Федеральное государственное автономное образовательное учрежде ние высшего образования «Национальный исследователь ский Томский политехнический университет», исследова тельская школа физики высокоэнергетических процессов.

Официальные оппоненты: **Быков Александр Дмитриевич**,
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук».

Черепанов Виктор Николаевич,
доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии физического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Защита состоится 7 декабря 2026 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.02 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, стр. 32, аудитория 11.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «_____» октября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.02 *Н. И. Николаева*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения многоатомных молекул является одним из наиболее точных источников информации о внутримолекулярном силовом поле, геометрии молекул, электрических и магнитных моментах, а также о тонких взаимодействиях между различными видами движения. Получаемые из спектров параметры применяются в физической химии, атмосферной оптике, астрофизике и экологическом мониторинге.

Особое место занимают свободные радикалы типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях. Наличие неспаренного электрона приводит к спин-вращательным взаимодействиям, расщеплению вращательных уровней и усложнению правил отбора. Стандартные модели, разработанные для молекул в синглетных состояниях, не обеспечивают необходимой точности описания современных спектров таких объектов.

Диоксид хлора ClO_2 в основном электронном состоянии X^2B_1 является характерным представителем этого класса. Молекула участвует в атмосферных фотохимических процессах и используется как дезинфицирующий и отбеливающий агент. Для дистанционного обнаружения и количественного определения ClO_2 необходимы надежные данные о положениях и интенсивностях спектральных линий. Ранее применявшиеся эффективные спин-вращательные гамильтонианы содержали ограниченный набор операторов, а в моделях эффективного дипольного момента не учитывались спин-вращательные центробежные эффекты. Это не позволяло с экспериментальной точностью описывать спектры и объяснять появление слабых переходов, формально запрещенных обычными правилами отбора.

Таким образом, развитие операторных моделей эффективного спин-вращательного гамильтониана и эффективного дипольного момента, а также получение прецизионных данных для полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 представляют актуальную задачу молекулярной спектроскопии высокого разрешения.

Степень изученности проблемы. Первые систематические исследования вращательной структуры ClO_2 были выполнены в микроволновом диапазоне и позволили определить основные вращательные и спин-вращательные параметры молекулы. В дальнейшем были зарегистрированы электронные спектры, низкоразрешённые инфракрасные спектры, а также спектры высокого разрешения фундаментальных полос ν_1, ν_2, ν_3 и комбинационной полосы $\nu_1 + \nu_3$. В результате был накоплен значительный экспериментальный материал и предложены модели эффективного спин-вращательного гамильтониана, содержащие операторы вплоть до четвёртого порядка.

Вместе с тем точность воспроизведения экспериментальных энергий в наиболее полных предшествующих исследованиях оставалась на уровне порядка 10^{-2} см$^{-1}$, что на один–два порядка превышает погрешность современных Фурье-спектров. Использовавшиеся наборы параметров не обеспечивали устойчивого описания уровней с большими значениями вращательных квантовых чисел и не позволяли последовательно учитывать центробежную зависимость спин-вращательного взаимодействия.

Отдельная проблема была связана с описанием интенсивностей. В известных моделях эффективного дипольного момента центробежные поправки строились только из вращательных операторов, тогда как вклад операторов электронного спина непосредственно в эффективный дипольный момент не учитывался. Поэтому наблюдаемые в спектре слабые переходы, в частности переходы с $\Delta K_a = \pm 2$ в перпендикулярной полосе ν_3, не получали последовательного теоретического объяснения. К началу настоящей работы сохранялась необходимость как в расширении экспериментального набора высокоточных энергий, так и в развитии согласованных моделей эффективного спин-вращательного гамильтониана и эффективного дипольного момента.

Цель работы – развитие теории и методов анализа колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях и получение на этой основе прецизионной спектроскопической информации о молекуле ClO_2.

Для достижения цели решены следующие **задачи**:

1. разработать и программно реализовать улучшенную модель эффективного спин-вращательного гамильтониана, включающую операторы спин-вращательного взаимодействия до шестого порядка и процедуру редукции параметров;

2. разработать модель эффективного дипольного момента, учитывающую зависимость оператора от спиновых и вращательных операторов;

3. выполнить идентификацию переходов в Фурье-спектрах полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2;

4. определить экспериментальные энергии спин-колебательно-вращательных уровней состояний (001) и (101), решить обратные спектроскопические задачи и получить наборы параметров эффективного гамильтониана;

5. исследовать слабые переходы с $\Delta K_a = \pm 2$ и резонансное взаимодействие между состояниями (001) и (100).

Научная новизна.

1. Впервые предложена и теоретически реализована модель эффективного спин-вращательного гамильтониана для молекул типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии, включающая операторы спин-вращательного взаимодействия вплоть до шестого порядка.

2. Впервые разработана модель эффективного дипольного момента, учитывающая зависимость оператора дипольного момента от спиновых и вращательных операторов.

3. Расширенный анализ Фурье-спектров высокого разрешения позволил идентифицировать около 5200 переходов полосы ν_3 и около 2600 переходов полосы $\nu_1 + \nu_3$, что примерно в 2,4 раза превышает объём экспериментальных данных предшествующих исследований, и получить энергии 2220 уровней состояния (001) и 1049 уровней

состояния (101) молекулы ClO_2. Полученные наборы параметров эффективного гамильтониана воспроизводят экспериментальные энергии со среднеквадратичными отклонениями $1{,}4 \times 10^{-4}$ и $2{,}5 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что соответствует экспериментальной точности и более чем в 800 и 70 раз превосходит точность описания, достигаемую при использовании параметров предшествующих исследований.

4. Впервые экспериментально обнаружено и теоретически интерпретировано сильное кориолисово резонансное взаимодействие между спин-вращательными подуровнями состояний (001) и (100).

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные операторные модели расширяют теорию спектров свободных радикалов в дублетных электронных состояниях. Полученные положения линий, энергии уровней и параметры эффективного гамильтониана могут использоваться при идентификации ClO_2 в газовых смесях, дистанционном зондировании атмосферы и контроле технологических процессов. Реализованные алгоритмы могут быть адаптированы для анализа других молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях. Результаты могут также применяться при подготовке спектроскопических баз данных и в учебных курсах по молекулярной спектроскопии.

Методология и методы исследования. Использованы методы квантовой механики, теории углового момента, теории групп и неприводимых тензорных операторов. Экспериментальные спектры анализировались методом комбинационных разностей. Параметры эффективных операторов определялись из взвешенной нелинейной подгонки экспериментальных энергий. Для численного расчета уровней и переходов применялся программный комплекс ROVDES.

Положения, выносимые на защиту.

1. Модифицированная на основе теории неприводимых тензорных операторов с учетом спин-вращательных взаимодействий вплоть до шестого порядка по степеням операторов углового момента модель эффективного спин-вращательного гамильтониана молекулы позволяет в десятки раз точнее воспроизводить спин-вращательно-колебательную структуру современных спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях.

2. Учёт спин-вращательных центробежных эффектов непосредственно в операторе эффективного дипольного момента молекул типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии приводит к появлению дополнительных ненулевых вкладов в матричные элементы перехода и позволяет объяснить наблюдение слабых переходов с $\Delta K_a = 2$ в полосе ν_3 молекулы ClO_2.

3. Предложенная в работе усовершенствованная модель эффективного спин-вращательного гамильтониана для молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях позволяет с экспериментальной точностью (то есть, на уровне $1 - 2 \times 10^{-4}$см$^{-1}$ в положениях линий) описать спин-колебательно-вращательные пе-

реходы в современных спектрах фундаментальных полос молекулы диоксида хлора.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается использованием строгого аппарата квантовой механики, теории углового момента, теории групп и неприводимых тензорных операторов, а также применением единых операторных моделей при анализе различных колебательных состояний молекулы ClO_2. Идентификация линий подтверждалась согласованием комбинационных разностей, построенных по переходам различных ветвей и спин-вращательных компонент.

Экспериментальную основу исследования составили около 5200 переходов полосы ν_3 и около 2600 переходов полосы $\nu_1 + \nu_3$. На их основе определены энергии 2220 уровней состояния (001) и 1049 уровней состояния (101). Полученные наборы параметров эффективного гамильтониана воспроизводят экспериментальные энергии со среднеквадратичными отклонениями $1{,}4 \times 10^{-4}$ и $2{,}5 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ соответственно, то есть с точностью, сопоставимой с экспериментальной погрешностью.

Надёжность модели дополнительно подтверждается устойчивостью параметров при изменении состава используемого набора уровней, отсутствием систематических зависимостей остаточных отклонений для невозмущённых серий и существенным улучшением точности по сравнению с ранее опубликованными параметрами. Выявленные локальные отклонения уровней состояния (001) получили согласованное объяснение в рамках кориолисова взаимодействия с состоянием (100). Наблюдение слабых переходов с $\Delta K_a = \pm 2$ в рассчитанных положениях согласуется с правилами отбора, следующими из развитой модели эффективного дипольного момента, и служит её качественным экспериментальным подтверждением.

Личный вклад автора.

- совместно с научным руководителем, д.ф.-м.н., проф. О. Н. Уленековым и д.ф.-м.н., проф. О. В. Громовой осуществлены постановка целей и задач исследования, а также формулирование научных положений, выносимых на защиту;
- совместно с д.ф.-м.н., проф. Е. С. Бехтеревой разработан алгоритм и создана на его основе компьютерная программа ROVDES на языке программирования Fortran, реализующая модель эффективного спин-вращательного гамильтониана для молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях; автор принимал непосредственное участие в отладке программного кода и его адаптации для анализа спектров молекулы ClO_2;
- лично выполнена идентификация переходов в спектрах полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ методом комбинационных разностей; автором определены экспериментальные значения спин-вращательно-колебательных энергий верхних колебательных состояний (001) и (101);
- решены обратные спектроскопические задачи для колебательных состояний (001) и (101) молекулы ClO_2; автором проведены многопараметровые взвешенные подгонки, в результате которых определён полный набор варьируемых параметров эффективного гамильтониана, обеспечивающий воспроизведение экспериментальных энергий с

точностью, сопоставимой с экспериментальной погрешностью;

- совместно с д.ф.-м.н., проф. О. В. Громовой проанализированы возмущения в наборах уровней с $K_a = 9, 17, 18, 19$ состояния (001); автором впервые экспериментально обнаружено и теоретически интерпретировано сильное кориолисово резонансное взаимодействие между спин-вращательными подуровнями состояний (001) и (100);
- совместно с д.ф.-м.н., проф. О. В. Громовой и к.ф.-м.н. М. А. Меркуловой выполнены реализация и апробация подхода для анализа свободных радикалов типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях;

Апробация работы. Основные результаты докладывались на

- 18-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2021).
- 28-м международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2023.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, из которых 3 опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК, а также 2 публикации в сборнике материалов международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Общий объем составляет 107 страниц; работа содержит 9 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 81 наименования.

Финансовая поддержка. Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-22-00171, а также в рамках программы развития Томского политехнического университета «Приоритет 2030», проекты № НИП/ЭБ-010-0000-2022 и № НИП/ЭБ-010-0000-2023.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведённых исследований, рассмотрена степень изученности проблемы, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, сведения об их достоверности, апробации и личном вкладе автора.

В **первой главе** изложены теоретические основы описания электронно-колебательно-вращательного движения нелинейной молекулы. Рассмотрены приближения Борна-Оппенгеймера и Борна, переход к молекулярной системе координат, условия Эккарта и основные вклады в электронно-колебательно-вращательный гамильтониан. Показано, каким образом из полного молекулярного гамильтониана строится эффективный оператор для изолированного электронного и колебательного состояния. Отдельное внимание уделено операторной теории возмущений и теории неприводимых тензорных операторов, используемым далее при построении моделей эффективного спин-вращательного гамильтониана и эффективного дипольного момента.

Во **второй главе** развиты теоретические модели, предназначенные для описания спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях. В качестве основного объекта рассмотрена молекула ClO_2 в основном электронном состоянии X^2B_1. Наличие неспаренного электрона приводит к расщеплению каждого вращательного уровня с квантовым числом N на компоненты с $J = N \pm 1/2$ и требует одновременного учёта вращательных, центробежных и спин-вращательных взаимодействий.

С учётом симметрии электронной и колебательной волновых функций, а также перестановочной симметрии двух эквивалентных ядер кислорода установлены ограничения на допустимые вращательные уровни. Для колебательных состояний симметрии A_1 разрешены уровни с нечётным значением суммы $K_a + K_c$, тогда как для состояний симметрии B_2 реализуются уровни с чётным значением этой суммы. Эти ограничения совместно с правилами отбора для электрических дипольных переходов определяют структуру полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ и использованы при идентификации экспериментальных линий.

Значительная часть главы посвящена построению модели интенсивностей. В спектроскопической задаче интенсивность линии определяется матричным элементом оператора дипольного момента между собственными функциями нижнего и верхнего состояний. Для молекул в синглетных электронных состояниях эффективный оператор обычно строится из направляющих косинусов и вращательных операторов; влияние удалённых колебательных состояний включается в его параметры при переходе от исходного молекулярного оператора к эффективному.

Для молекул типа XY_2 в дублетном электронном состоянии такой подход должен быть дополнен учётом спин-вращательного взаимодействия. В традиционных моделях оно влияло на интенсивности только через смешивание волновых функций эффективным гамильтонианом, тогда как сам оператор эффективного дипольного момента не содержал

операторов электронного спина. В работе показано, что это описание не является полностью последовательным: унитарное преобразование, приводящее исходный гамильтониан к эффективному спин-вращательному гамильтониану, должно применяться и к оператору дипольного момента. В результате в эффективном операторе возникают дополнительные центробежные члены, одновременно зависящие от вращательного момента молекулы и электронного спина.

Развитая модель включает обычную колебательно-вращательную часть оператора дипольного момента и спин-вращательные центробежные поправки. Первая определяет основные разрешённые переходы и соответствует принятому ранее описанию. Вторая строится из симметризованных произведений направляющих косинусов, операторов вращательного момента N_α и электронного спина S_α. Допустимые комбинации отбираются по симметрии результирующего оператора относительно группы C_{2v}, благодаря чему полученная модель сохраняет необходимые свойства симметрии и одновременно учитывает центробежную зависимость спин-вращательного взаимодействия.

Для параллельных и перпендикулярных полос получены отдельные операторные выражения и аналитические матричные элементы на несвязанных и симметризованных базисных функциях. Различия между этими двумя типами полос определяются симметрией молекулярной компоненты дипольного момента и приводят к различным наборам разрешённых тензорных комбинаций. Полученные выражения позволяют рассчитывать не только интенсивные разрешённые линии, но и слабые переходы, возникающие вследствие смешивания K-структуры и непосредственного вклада спиновых операторов в эффективный дипольный момент.

Влияние дополнительных членов зависит от типа перехода. Для интенсивных разрешённых линий основной вклад задаётся низшими членами оператора, поэтому спин-вращательные поправки изменяют интенсивность сравнительно слабо. Для переходов, запрещённых в низшем приближении, главный матричный элемент равен нулю, и именно центробежные и спин-вращательные члены могут формировать наблюдаемую интенсивность. Поэтому слабые линии особенно чувствительны к полноте операторной модели и позволяют проверить наличие дополнительных вкладов, которые почти не проявляются в интенсивных переходах.

Качественная проверка развитой модели выполнена на основе анализа слабых переходов с $\Delta K_a = \pm 2$ в перпендикулярной полосе ν_3 молекулы $^{35}ClO_2$. В традиционной модели соответствующие матричные элементы обращаются в нуль, тогда как включение спин-вращательных центробежных членов делает их ненулевыми. Для анализа были рассмотрены серии переходов вида

$$[N' = N + 1,\ K'_a = 0,\ K'_c(\sigma')] - [N,\ K_a = 2,\ K_c(\sigma)].$$

Рассчитанные положения линий согласуются с экспериментальными значениями, как правило, в пределах 1–2 $\times\ 10^{-4}$ см$^{-1}$. Часть переходов наблюдалась непосредственно, для других расчётные положения приходились на области перекрывания с более интенсивны-

ми линиями. В частности, для перехода $[12\ 0\ 12(+)] - [11\ 2\ 9(+)]$ рассчитанное и экспериментальное положения совпали в приведённой точности и составили $1109{,}4050$ см$^{-1}$.

В диссертации не проводилась глобальная подгонка абсолютных интенсивностей всех линий полосы. Вместе с тем наблюдение переходов с $\Delta K_a = \pm 2$ в рассчитанных положениях согласуется с правилами отбора, следующими из развитого эффективного оператора дипольного момента, и подтверждает необходимость учитывать спин-вращательные центробежные эффекты непосредственно в операторе. Полученные выражения создают основу для последующего количественного анализа абсолютных интенсивностей по калиброванным спектрам и могут быть использованы при исследовании других свободных радикалов типа асимметричного волчка.

Для расчёта энергетической структуры в главе также построен эффективный спин-вращательный гамильтониан изолированного колебательного состояния. В принятой системе обозначений он представлен как

$$H^v_{\text{эфф}} = H^v_{\text{вращ}} + H^v_{\text{спин-вращ}} + H^v_{\text{спин}}. \tag{1}$$

Первое слагаемое соответствует вращательному гамильтониану Ватсона с центробежными поправками, второе описывает взаимодействие вращательного момента с электронным спином, а третье содержит только спиновые операторы и даёт вклад в энергию колебательного состояния. Спин-вращательная часть разложена по порядкам операторов углового момента:

$$H^v_{\text{спин-вращ}} = {}^{(2)}H^v_{\text{спин-вращ}} + {}^{(4)}H^v_{\text{спин-вращ}} + {}^{(6)}H^v_{\text{спин-вращ}} + \dots. \tag{2}$$

Члены второго порядка задают основные спин-вращательные постоянные, операторы четвёртого порядка описывают их центробежную зависимость, а включение операторов шестого порядка необходимо для воспроизведения современных спектров высокого разрешения с погрешностью, близкой к экспериментальной. Для всех операторов получены аналитические матричные элементы на несвязанных и симметризованных базисных функциях. Эти выражения реализованы в программном комплексе ROVDES, который использован далее при решении обратных спектроскопических задач для состояний (001) и (101) молекулы ClO_2.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментального и теоретического анализа спектров высокого разрешения фундаментальной полосы ν_3 и комбинационной полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2. Описаны получение газообразного образца, параметры регистрации спектров на Фурье-спектрометре высокого разрешения, калибровка спектральной шкалы и процедура идентификации линий методом комбинационных разностей.

Анализ полосы $\nu_1 + \nu_3$. Экспериментальный спектр исследован в диапазоне 1970–2100 см$^{-1}$. На рисунке 1 представлен его обзорный вид, позволяющий показать общую структуру полосы. Помимо линий ClO_2, в спектре присутствуют переходы примесей OCS, CO и H_2O, что учитывалось при идентификации.

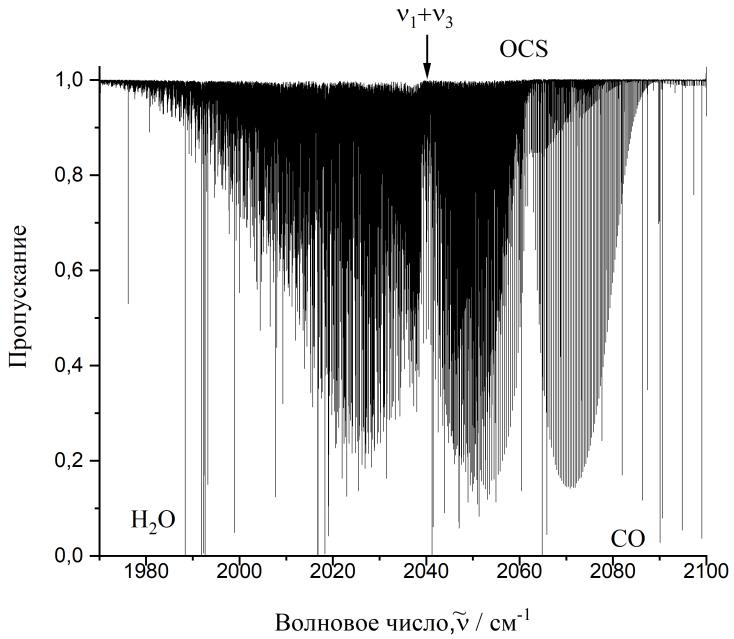


Рис. 1 – Исследуемый спектр полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2

К полосе $\nu_1 + \nu_3$ отнесено около 2600 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $N_{\max} = 59$ и $K_a^{\max} = 17$. Из-за высокой плотности спектра и частичного перекрывания компонент в определение верхних энергий включались только ненасыщенные линии с достаточным отношением сигнал/шум, не испытывающие заметного перекрывания. Всего для построения комбинационных разностей было отобрано около 1500 переходов. Таким образом, не все идентифицированные линии использовались при расчёте параметров эффективного гамильтониана.

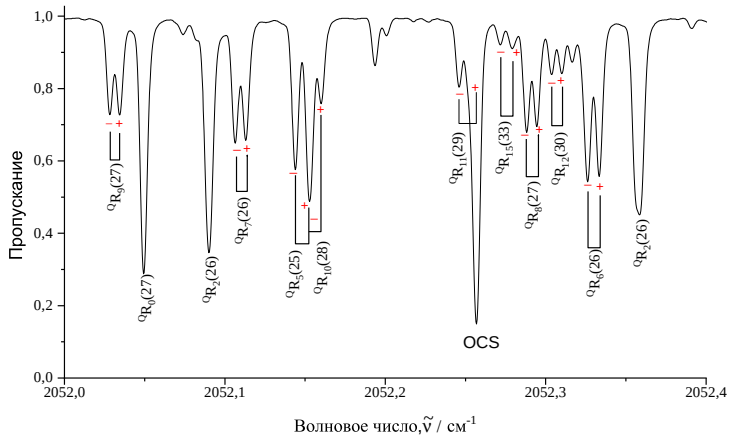


Рис. 2 – Иллюстрация спин-вращательных расщеплений в R-ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$; знаки «±» обозначают компоненты дублетов $J = N \pm 1/2$

В результате получено 1049 экспериментальных спин-колебательно-вращательных энергий состояния (101). Подгонка параметров выполнялась методом взвешенных наименьших квадратов с использованием программы ROVDES. В варьируемый набор вошли 30 эффективных параметров: колебательная энергия, 17 вращательных параметров и параметров центробежного искажения, а также 12 параметров спин-вращательного взаимо-

действия. Полученный набор воспроизводит экспериментальные энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что соответствует экспериментальной погрешности. При использовании параметров предшествующей работы для расчёта нового набора энергий значение d_{rms} возрастает до $177{,}8 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, то есть более чем в 70 раз.

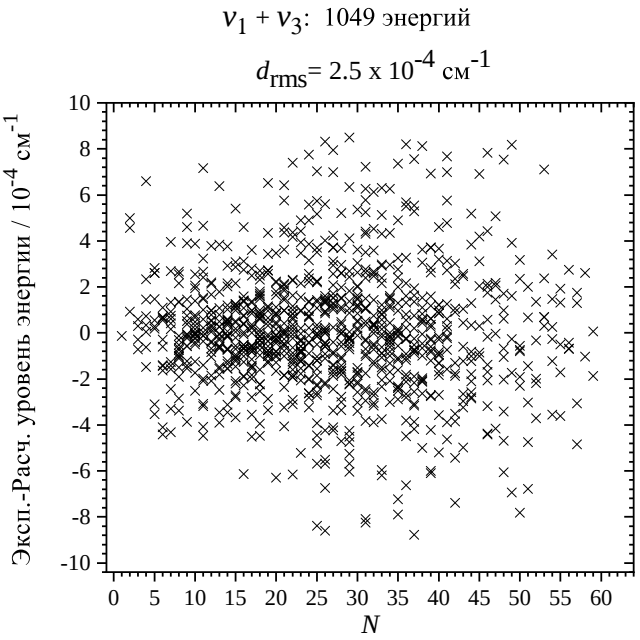


Рис. 3 – Разности между экспериментальными и рассчитанными энергиями состояния (101) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$

Анализ полосы ν_3. Для фундаментальной полосы выполнен повторный анализ на существенно расширенном наборе экспериментальных данных. В спектре идентифицировано около 5200 спин-вращательных переходов. При отборе линий использовались те же критерии, что и для полосы $\nu_1 + \nu_3$: исключались насыщенные, заметно перекрытые и слабые переходы, а также линии, положение которых существенно искажено резонансными возмущениями.

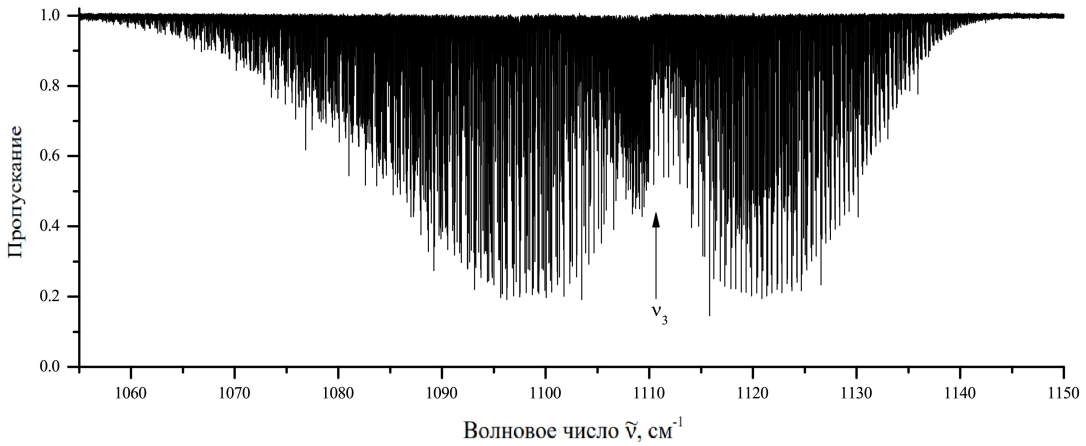


Рис. 4 – Экспериментальный спектр молекулы ClO_2 в области фундаментальной полосы ν_3

Из комбинационных разностей определены 2220 энергий состояния (001) с макси-

мальными значениями квантовых чисел $N_{\max} = 80$ и $K_a^{\max} = 31$. Использование расширенной модели эффективного спин-вращательного гамильтониана позволило воспроизвести эти энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{\rm rms} = 1{,}4 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$.

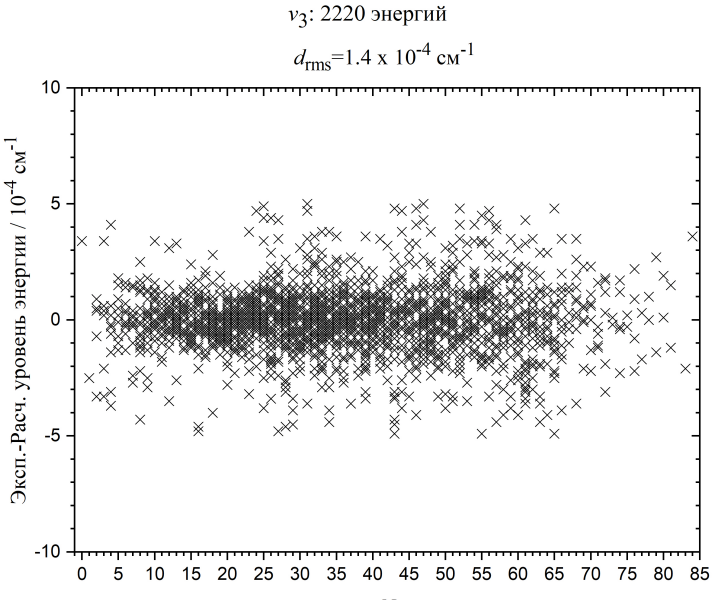


Рис. 5 – Разности между экспериментальными и рассчитанными энергиями состояния (001) молекулы ^{16}O^{35}Cl^{16}O

Для 81,2 % уровней абсолютное отклонение экспериментальной энергии от расчёта не превышает 1×10^{-4} см$^{-1}$, ещё для 10,3 % находится в диапазоне $(1-2) \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. При расчёте того же набора энергий с параметрами ранней модели среднеквадратичное отклонение составляет $1220{,}7 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что более чем в 800 раз хуже результата настоящей работы. Основное повышение точности связано с учётом центробежных и спин-вращательных вкладов высоких порядков, тогда как вращательные постоянные A, B, C и основные параметры a_0, a, b согласуются с литературными значениями. В спектре полосы ν_3 наблюдены слабые переходы с $\Delta K_a = \pm 2$. Их появление интерпретировано в рамках развитой модели эффективного дипольного момента как следствие спин-вращательных центробежных эффектов. Согласие рассчитанных и экспериментальных положений этих переходов служит экспериментальным подтверждением предложенной модели.

Дополнительно обнаружены систематические возмущения отдельных спин-вращательных подуровней состояния (001). Они интерпретированы как проявление сильного случайного кориолисова резонанса между состояниями (001) и (100). Сильно возмущённые уровни исключались из подгонки изолированного состояния, однако использовались для установления характера и параметров взаимодействия.

Полученные результаты показывают, что разработанная модель эффективного спин-вращательного гамильтониана воспроизводит тонкую структуру исследованных полос с точностью современных экспериментов высокого разрешения и может быть использована при анализе других молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях.

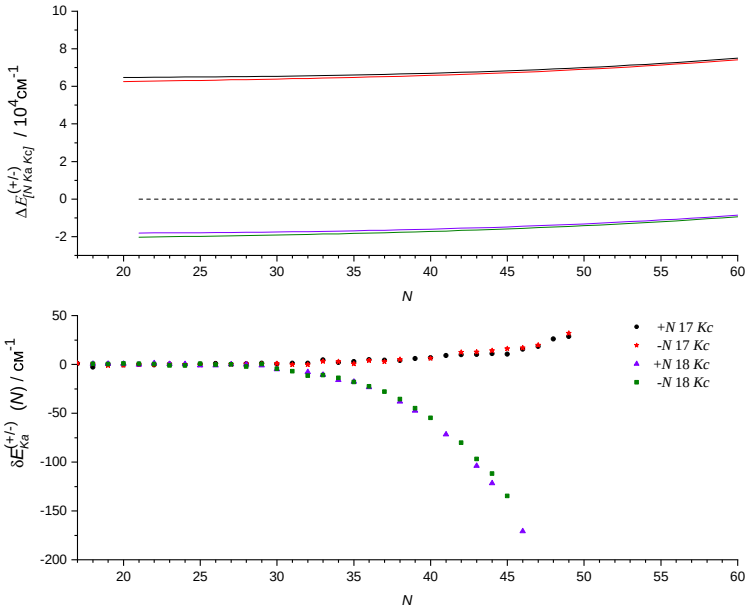


Рис. 6 – Иллюстрация кориолисова резонансного взаимодействия колебательных состояний (001) и (100)

В **заключении** сформулированы основные выводы и результаты проведенных исследований:

1. Впервые предложена модель эффективного дипольного момента для молекул типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии, учитывающая зависимость оператора дипольного момента от спиновых и вращательных операторов (спин-вращательные центробежные эффекты).

2. Разработана и программно реализована улучшенная модель эффективного спин-вращательного гамильтониана для молекул типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии, включающая операторы спин-вращательного взаимодействия до шестого порядка включительно.

3. Выполнен анализ положений линий колебательно-вращательных спектров полос ν_3 и $\nu_1+\nu_3$ молекулы ClO_2. Для полосы ν_3 идентифицировано около 5200 спин-вращательных переходов, для полосы $\nu_1+\nu_3$ — около 2600 переходов. Для исследованных полос решена обратная спектроскопическая задача; полученные наборы спектроскопических параметров воспроизводят экспериментальные положения линий с точностью, не хуже экспериментальной.

4. В результате идентификации переходов в зарегистрированных спектрах получены экспериментальные спин-вращательно-колебательные энергии: 2220 уровней состояния (001) (с максимальными значениями квантовых чисел $N_{\max} = 80$, $K_a^{\max} = 31$) и 1049 уровней состояния (101) (с $N_{\max} = 59$, $K_a^{\max} = 17$) молекулы диоксида хлора.

5. Экспериментально обнаружено и теоретически интерпретировано сильное кориоли-

сово резонансное взаимодействие между спин-вращательными подуровнями состояний (001) и (100). Предложенный подход позволяет описывать вращательную структуру колебательных состояний (001) и (101) со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 1{,}4 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ для полосы ν_3 и $2{,}5 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ для $\nu_1 + \nu_3$, что обеспечивает более чем десятикратное повышение точности по сравнению с ранее опубликованными результатами.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Kakaulin A. N., Merkulova M. A., Sydow C., Berezkin K. B., Bauerecker S. High resolution spectroscopy of asymmetric top molecules in non-singlet electronic states: the ν_3 fundamental of chlorine dioxide ($^{16}O^{35}Cl^{16}O$) in the X^2B_1 ground electronic state // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, iss. 8. – P. 6270–6287. – DOI: 10.1039/d2cp05604f.

2. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Kakaulin A. N., Sydow C., Bauerecker S. Improved theory of the effective dipole moments and absolute line strengths of the XY_2 asymmetric top molecules in the X^2B_1 doublet electronic states // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, iss. 16. – P. 12734. – DOI: 10.3390/ijms241612734.

3. Громова О. В., Бехтерева Е. С., Улеников О. Н., Какаулин А. Н., Зидо К., Баурекер З. Усовершенствованная модель эффективного дипольного момента и абсолютные интенсивности колебательно-вращательных линий в молекулах XY_2 типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии X^2B_1 // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131. – № 9. – С. 1186–1193. – DOI: 10.21883/OS.2023.09.56457.5399-23.

   В переводной версии журнала, индексируемой «Web of Science» и «Scopus»

   Gromova O. V., Bekhtereva E. S., Ulenikov O. N., Kakaulin A. N., Sydow C., Bauerecker S. Improved model of the effective dipole moments and absolute ro-vibrational line strengths of the XY_2 asymmetric top molecules in the X^2B_1 doublet electronic states // Optics and Spectroscopy. – 2024. – Vol. 132, No. 4. – P. 357–364. – DOI: 10.1134/S0030400X24040076.

4. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Kakaulin A. N., Merkulova M. A., Sydow C., Berezkin K. B., Bauerecker S. High resolution spectroscopy of the $\nu_1 + \nu_3$ band of the $^{35}ClO_2$ free radical: spin-rotation-vibration interactions // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 278. – P. 121379. – DOI: 10.1016/j.saa.2022.121379.

5. Бехтерева Е. С., Какаулин А. Н., Меркулова М. А., Громова О. В., Конова Ю. В., Зидо К. Спектроскопия высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях: полоса $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. – № 9. – С. 1327–1333. – DOI: 10.21883/OS.2022.09.53519.2168-22.

   В переводной версии журнала, индексируемой «Web of Science» и «Scopus»

   Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Ulenikov O. N., Kakaulin A. N., Merkulova M. A., Konova Yu. V., Zido K. High-resolution spectroscopy of asymmetric top molecules in non-singlet electronic states: $\nu_1 + \nu_3$ band of the ClO_2 molecule // Optics and Spectroscopy. – 2022. – Vol. 130, No. 7. – P. 425–432. – DOI: 10.1134/S0030400X22080021.

6. Меркулова М. А., Какаулин А. Н., Громова О. В., Бехтерева Е. С. Анализ спектра высокого разрешения молекул в дублетных электронных состояниях: фундаментальная полоса ν_3 диоксида хлора ($^{16}O^{35}Cl^{16}O$) в основном электронном состоянии X^2B_1 // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – № 8. – С. 979–984. – DOI: 10.21883/OS.2021.08.51191.1871-21.

   В переводной версии журнала, индексируемой «Web of Science» и «Scopus»

   Merkulova M. A., Kakaulin A. N., Gromova O. V., Bekhtereva E. S. Analysis of the high-resolution spectrum of molecules in doublet electronic states: fundamental ν_3 band of chlorine dioxide

($^{16}O^{35}Cl^{16}O$) in the ground electronic state X^2B_1 // Optics and Spectroscopy. – 2021. – Vol. 129, No. 10. – P. 1138–1144. – DOI: 10.1134/S0030400X21080130.

7. Какаулин А. Н. Колебательно-вращательный анализ полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы диоксида хлора в дублетном электронном состоянии // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск: Изд-во ТПУ, 2021. Т. 1. С. 151–153.

8. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Kakaulin A. N., Sydow C., Bauerecker S. Improved theory of the effective dipole moment and absolute line strengths of the XY_2 asymmetric top molecule in the X^2B_1 doublet electronic state // The Twenty-Eighth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS Dijon 2023), Dijon, France, August 28–September 1, 2023 : Book of Abstracts. – Dijon, 2023. – P. 383. – Poster P6.