Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Какаулин Алексей Николаевич

Исследование колебательно-вращательных спектров молекул в несинглетных электронных состояниях

Специальность 1.3.6 – Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Уленеков Олег Николаевич

Томск - 2026

Оглавление

Введение 4

1 Методы теоретического исследования колебательно-вращательных спектров молекул 12

1.1 Приближение Борна–Оппенгеймера 12

1.2 Основные вклады в электронно-колебательно-вращательный гамильтониан нелинейной молекулы 17

2 Теоретические модели для анализа спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка: молекула диоксида хлора 32

2.1 Характеристики молекулы диоксида хлора 32

2.2 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в синглетном электронном состоянии 35

2.2.1 Общие выражения для интенсивности перехода 35

2.2.2 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в синглетном электронном состоянии: колебательно-вращательные переходы 38

2.2.3 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в дублетном электронном состоянии: спино-вращательные переходы в модели, пренебрегающей спин-вращательными взаимодействиями в операторе эффективного дипольного момента 42

2.2.4 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в дублетном электронном состоянии: спино-вращательные переходы с учётом зависимости оператора P_Z-от колебаний 46

2.2.5 Параллельные колебательно-вращательные полосы 50

2.2.6 Перпендикулярные колебательно-вращательные полосы . . . 55

2.2.7 Экспериментальная проверка модели эффективного дипольного момента на «запрещённых» переходах полосы ν_3 молекулы $^{35}ClO_2$ 57
2.3 Эффективный спин-вращательный гамильтониан изолированного колебательного состояния 60

3 Экспериментальное и теоретическое исследование спектров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 62
3.1 Эксперимент 62
3.2 Анализ спектра полосы $\nu_1 + \nu_3$ 64
3.3 Анализ спектра полосы ν_3 69

Заключение 75

Список публикаций 77

Список использованной литературы 80

Приложение А. Ненулевые матричные элементы оператора $^{(2)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}$ 89

Приложение Б. Ненулевые матричные элементы оператора $^{(4)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}$ 90

Приложение В. Ненулевые матричные элементы оператора $^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}$ 91

Приложение Г. Экспериментальные энергии колебательно-вращательных уровней состояния (101) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$ 92

Приложение Д. Экспериментальные энергии колебательно-вращательных уровней состояния (001) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$ 99

Введение

Актуальность темы исследования. Колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения многоатомных молекул является одним из наиболее точных источников информации о фундаментальных свойствах вещества: внутримолекулярном силовом поле, равновесной геометрии, электрических и магнитных моментах, а также о характере межмолекулярных взаимодействий. Получаемые из спектров параметры лежат в основе решения широкого круга задач физической химии, атмосферной оптики, астрофизики и экологического мониторинга. Особое место среди многоатомных молекул занимают свободные радикалы типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях. Наличие неспаренного электрона приводит к появлению спин-вращательных взаимодействий, которые значительно усложняют тонкую структуру спектров и требуют развития специальных теоретических подходов, выходящих за рамки стандартной теории для молекул в синглетных состояниях [1–4].

Одним из наиболее ярких представителей таких радикалов является диоксид хлора (OClO, ClO_2) в основном электронном состоянии X^2B_1. Эта молекула играет ключевую роль в химии атмосферы, участвуя в циклах разрушения стратосферного озона [5–25], а также широко применяется в промышленности в качестве эффективного дезинфицирующего и отбеливающего агента [26–28]. Понимание её спектроскопических свойств необходимо как для дистанционного зондирования атмосферы, так и для контроля технологических процессов. Однако, несмотря на значительное число предшествующих исследований, точность существовавших теоретических моделей для описания спин-вращательной структуры ИК-спектров ClO_2 оставалась неудовлетворительной. Это было связано, с одной стороны, с использованием ограниченных форм эффективного спин-вращательного гамильтониана, не учитывающих центробежные эффекты высших порядков [1, 3, 29–31], а с другой – с полным отсутствием учёта влияния спин-вращательных взаимодействий на оператор эффективного дипольного момента [32–36]. Поэтому разработка улучшенных теоретических методов и получение на их основе высокоточных спектроскопических данных для ключевых колебательных полос диоксида хлора является актуальной задачей современной молекулярной спектроскопии.

Степень изученности проблемы. Первые систематические исследования вращательной структуры ClO_2 были выполнены в микроволновом диапа-

зоне [37–45] и позволили определить основные параметры спин-вращательного взаимодействия. Помимо вращательных спектров, в литературе рассматривались электронные спектры ClO_2 [46–49], а также низкоразрешённые колебательно-вращательные инфракрасные спектры этой молекулы [50–53]. Эти работы сформировали экспериментальную основу для дальнейших исследований, однако их разрешения было недостаточно для детального анализа тонкой спин-вращательной структуры. Инфракрасные спектры высокого разрешения фундаментальных полос ν_1, ν_2 и ν_3, а также комбинационной полосы $\nu_1 + \nu_3$, были зарегистрированы и проанализированы в работах [54–56], и особенно в работах [32,57–59]. В этих работах был получен обширный экспериментальный материал и предложен теоретический аппарат, основанный на эффективном спин-вращательном гамильтониане с операторами до четвёртого порядка [1,57–59].

Однако анализ показал, что даже для наиболее полных наборов данных того времени точность воспроизведения экспериментальных энергий была невысокой: среднеквадратичное отклонение d_{rms} составляло величину порядка 10^{-2} см$^{-1}$, что на два порядка превышало экспериментальную погрешность современных Фурье-спектрометров [29–31,58,59]. Кроме того, во всех предшествующих исследованиях оператор эффективного дипольного момента учитывал центробежные поправки только от чисто вращательных операторов, но полностью игнорировал вклад спин-вращательных центробежных эффектов [32–36]. Как следствие, оказались необъяснёнными наблюдаемые в спектрах «запрещённые» правилами отбора переходы (например, с $\Delta K_a = \pm 2$ в перпендикулярных полосах [31,32]). Таким образом, на момент начала настоящей работы существовала острая необходимость как в расширении объёма экспериментальных данных за счёт регистрации спектров с более высоким разрешением, так и в радикальном усовершенствовании теоретического описания спин-вращательной структуры и абсолютных интенсивностей линий.

Цели и задачи работы. Целью диссертационного исследования является 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 поставленной цели были 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).

Научные 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 переходы в современных спектрах фундаментальных полос молекулы диоксида хлора.

Научная новизна положений, выносимых на защиту, заключается в следующем:

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)

Практическая значимость:

1. Высокоточные спектроскопические данные (положения линий, энергии уровней, параметры эффективного гамильтониана и дипольного момента) применимы при решении следующих прикладных задач:

   (a) дистанционное зондирование содержания ClO_2 в стратосфере в рамках мониторинга озоноразрушающих циклов;

   (b) контроль концентрации ClO_2 в технологических процессах (дезинфекция, отбеливание);

   (c) идентификация ClO_2 в многокомпонентных газовых смесях по колебательно-вращательным спектрам высокого разрешения.

2. Разработанные теоретические модели и программный код ROVDES могут быть использованы для анализа спектров других свободных радикалов типа асимметричного волчка в дублетных состояниях, что значимо для атмосферной физики, астрофизики и химической кинетики.

3. Предложенная методология учёта спин-вращательных центробежных эффектов в операторе дипольного момента может быть применена при формировании спектроскопических баз данных (например, HITRAN) для повышения точности расчёта интенсивностей линий ClO_2 и аналогичных радикалов, что необходимо для достоверного моделирования переноса излучения в атмосфере.

4. Полученные экспериментальные и теоретические результаты могут быть использованы в учебных курсах по молекулярной спектроскопии, атмосферной физике и квантовой химии для демонстрации методов решения обратных спектроскопических задач и учёта тонких взаимодействий.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2021 г.);
XXVIII Международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2023 г.).

Работа выполнялась при финансовой поддержке:

- Российский научный фонд (РНФ), проект № 22-22-00171;
- Программа развития Томского политехнического университета “Приоритет 2030”, проект № НИП/ЭБ-010-0000-2022;
- Программа развития Томского политехнического университета “Приоритет 2030”, проект № НИП/ЭБ-010-0000-2023.

Личный вклад автора в работы, выполненные в рамках диссертационного исследования, заключается в следующем:

- 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;

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, из них 6 статей в рецензируемых журналах. Из этих 6 статей 3 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК; все 6 статей опубликованы в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Также опубликованы 2 тезиса докладов в сборнике трудов международных конференций.

Структура и объем научно-квалификационной работы. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников и приложений общим объемом 107 страниц, в том числе содержит 9 рисунков, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 81 наименования.

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, приведены научные положения, выносимые на защиту, охарактеризованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также представлены сведения об их достоверности, апробации, публикациях и личном вкладе автора.

В первой главе рассмотрены теоретические основы описания колебательно-вращательного движения многоатомных молекул. Изложено приближение Борна-Оппенгеймера, обсуждён переход от лабораторной системы координат к молекулярно-фиксированной системе, сформулированы условия Эккарта и приведены основные этапы получения гамильтониана Эккарта-Уотсона для нелинейной молекулы. Особое внимание уделено выделению поступательных, вращательных, колебательных и электронных вкладов в полный гамильтониан, что формирует теоретическую основу для дальнейшего построения эффективных моделей, используемых при анализе спектров молекул в несинглетных электронных состояниях.

Во второй главе представлены теоретические модели, используемые для анализа спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях на примере диоксида хлора. Рассмотрены симметрийные свойства молекулы ClO_2, правила отбора и особенности спин-вращательной структуры. Изложена теория абсолютных интенсивностей для молекул типа XY_2 в синглетном и дублетном электронных состояниях, включая вклад спин-вращательных взаимодействий в оператор эффективного дипольного момента. Приведена модель эффективного спин-вращательного гамильтониана, включающая операторы спин-вращательного взаимодействия до шестого поряд-

ка, а также описаны матричные элементы, необходимые для численного анализа экспериментальных данных.

В третьей главе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования спектров высокого разрешения фундаментальной полосы ν_3 и комбинационной полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2. Описаны методика получения газообразного диоксида хлора, условия регистрации Фурье-спектров и процедура калибровки волновых чисел. Выполнена идентификация спин-вращательных переходов методом комбинационных разностей, определены экспериментальные энергии верхних колебательных состояний (001) и (101), а также решены обратные спектроскопические задачи для этих состояний. Показано, что полученные наборы параметров эффективного гамильтониана воспроизводят экспериментальные данные с точностью, сопоставимой с погрешностью измерений; для состояния (001) дополнительно проанализировано сильное кориолисово резонансное взаимодействие со состоянием (100).

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы и выводы, отражающие степень достижения поставленной цели и решение сформулированных задач.

Глава 1
Методы теоретического исследования колебательно-вращательных спектров молекул

Цель настоящей главы состоит в том, чтобы ввести теоретический аппарат, на котором основан последующий анализ спектров свободных радикалов типа асимметричного волчка. Рассмотрение начинается с приближения Борна–Оппенгеймера, поскольку именно оно позволяет перейти от полной электронно-ядерной задачи к описанию движения ядер в поле фиксированного электронного состояния. Далее вводится молекулярно-фиксированная система координат и обсуждаются условия, необходимые для корректного отделения поступательного, вращательного и колебательного движений. Особое внимание уделяется условиям Эккарта и структуре гамильтониана нелинейной молекулы, из которого в дальнейшем получают эффективные операторы, используемые для описания тонкой спин-вращательной структуры спектров.

1.1 Приближение Борна–Оппенгеймера

Полное квантово-механическое описание молекулы как системы, состоящей из ядер и электронов, сталкивается с фундаментальной трудностью: уравнение Шрёдингера для связанной системы многих частиц не поддаётся точному решению из-за огромного числа степеней свободы и сложного характера межчастичных взаимодействий. Ключевое упрощение, лежащее в основе современной молекулярной спектроскопии и химической физики, было предложено Борном и Оппенгеймером [60]. Оно базируется на эмпирическом наблюдении: массы ядер M_N на три-четыре порядка превышают массу электрона m_e (самое лёгкое ядро - протон - тяжелее электрона примерно в 1836 раз). Следовательно, ядра движутся существенно медленнее электронов. Это позволяет рассматривать движение электронов как адиабатически следующее за движением ядер: при малых смещениях ядер электронная подсистема практически мгновенно перестраивается, оставаясь в стационарном квантовом состоянии, соответствующем текущей конфигурации ядер. В приближении Борна–Оппенгеймера (далее - ПБО) полная волновая функ-

ция молекулы ищется в виде произведения (или суммы произведений) электронной и ядерной частей, причём электронная волновая функция параметрически зависит от координат ядер. Такое разделение переменных позволяет свести решение исходной задачи к двум последовательным этапам:

1. Электронная задача - при фиксированных положениях ядер решается уравнение Шрёдингера для электронов, движущихся в кулоновском поле ядер и поле друг друга. Собственные значения этого уравнения образуют адиабатические потенциалы (потенциальные энергетические поверхности, ПЭП) $V_n(R)$, где R- совокупность координат ядер, а n - индекс электронного состояния.

2. Ядерная задача - движение ядер происходит в эффективном потенциале $V_n(R)$. При этом электронное состояние остаётся неизменным (n фиксировано).

Рассмотрим изолированную молекулу, состоящую из N ядер. В лабораторной системе координат (ЛСК) полный гамильтониан имеет вид:

$$\widehat{H} = \widehat{T_{\text{яд}}} + \widehat{T_{\text{эл}}} + \widehat{V} \tag{1.1.1}$$

где

$$\widehat{T_{\text{яд}}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_N \frac{1}{m_N}\nabla^2_{\mathbf{R}_N} \tag{1.1.2}$$

$$\widehat{T_{\text{эл}}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla^2_{\mathbf{r}_i} \tag{1.1.3}$$

$$\widehat{V} = \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{N<M}\frac{Z_N Z_M}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_M|} - \sum_{i,N}\frac{eZ_N}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|} \tag{1.1.4}$$

где m_N - это массы ядер рассматриваемой молекулы; m_e - это масса электрона; Z_N - заряды ядер и e - заряд электрона; $\mathbf{R}_N$ - координаты ядер, $\mathbf{r}_i$ - координаты электронов.

Идея ПБО состоит в том, чтобы разделить «быстрые» (электронные) и «медленные» (ядерные) степени свободы. Введём параметрическую зависимость электронной волновой функции от положений ядер. Для каждого фиксированного набора ядерных координат определим полный набор электронных волновых функций

$\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ (обычно требующих выполнения условий ортонормированности и однозначности) как решений уравнения:

$$[\widehat{T_{\text{эл}}} + \widehat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{1.1.5}$$

где оператор $\widehat{T_{\text{яд}}} + \widehat{V}$ действует только на электронные координаты $\mathbf{r}$, а $\mathbf{R}$ играют роль параметров. Собственные значения $V_n(\mathbf{R})$ - это электронные термы (адиабатические потенциальные поверхности). Для каждого n функции $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ образуют полный ортонормированный базис при любом фиксированном $\mathbf{R}$:

$$\int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{R})dr = \delta_{\alpha\beta} \tag{1.1.6}$$

Полную волновую функцию молекулы можно разложить по этому базису:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{1.1.7}$$

Коэффициенты разложения $\chi_n(\mathbf{R})$ играют роль ядерных волновых функций для электронного состояния n.

Полная волновая функция молекулы $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ должна удовлетворять стационарному уравнению Шрёдингера с гамильтонианом (1.1.1):

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{1.1.8}$$

Подставим в него разложение (1.1) и учтём, что оператор кинетической энергии ядер $\widehat{T_{\text{яд}}}$ действует не только на $\chi_n(\mathbf{R})$, но и на $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, поскольку последние зависят от $\mathbf{R}$ параметрически. Подействуем им на произведение $\chi_n\psi_n$

$$\widehat{T_{\text{яд}}}(\chi_n\psi_n) = \psi_n(\widehat{T_{\text{яд}}}\chi_n) + \chi_n(\widehat{T_{\text{яд}}}\psi_n) - \hbar^2 \sum_n \frac{1}{m_N}(\nabla_{\mathbf{R}}\chi_n)(\nabla_{\mathbf{R}}\psi_n) \tag{1.1.9}$$

Здесь первый член отвечает за действие на ядерную функцию, второй - на параметрическую электронную функцию, а третий (так называемый неадиабатический оператор связи) возникает из-за градиента произведения. Подставляя (1.1.9) в (1.1.4) и используя (1.1.5), после умножения на $\psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и интегрирования по электронным координатам получаем систему связанных уравнений для ядерных

функций $\chi_m(\mathbf{R})$

$$[\widehat{T_{\text{яд}}} + \widehat{V}_m(\mathbf{R}) - E]\chi_m(\mathbf{R}) = \sum_{n\neq m} \widehat{\Lambda}_{mn}\chi_n(\mathbf{R}) + \widehat{\Lambda}_{mm}\chi_m(\mathbf{R}) \tag{1.1.10}$$

где операторы $\widehat{\Lambda}_{mn}$ включают неадиабатические связи:

$$\widehat{\Lambda}_{mn} = \int \psi^*(\mathbf{r},\mathbf{R})\widehat{T_{\text{яд}}}\psi_n(\mathbf{r},\mathbf{R})d\mathbf{r} \tag{1.1.11}$$

Более явно, после раскрытия коммутатора получают два типа матричных элементов:

$$\widehat{\Lambda}_{mn} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_N \frac{1}{m_N}(2d^{(1)}_{mn}(\mathbf{R})\cdot\nabla_{\mathbf{R}} + d^{(2)}_{mn}(\mathbf{R})) \tag{1.1.12}$$

где

$$d^{(1)}_{mn}(\mathbf{R}) = \int \psi^*_m(\nabla_{\mathbf{R}}\psi_n)d\mathbf{r}, d^{(2)}_{mn}(\mathbf{R}) = \int \psi^*_m(\nabla^2_{\mathbf{R}}\psi_n)d\mathbf{r} \tag{1.1.13}$$

при m=n диагональные элементы $\widehat{\Lambda}_{mm}$ дают адиабатические поправки к потенциальной энергии, а недиагональные $(m \neq n)$ ответственны за переходы между электронными состояниями, индуцированные движением ядер.

Адиабатическое приближение (строгое приближение Борна–Оппенгеймера) пренебрегает всеми недиагональными матричными элементами $\widehat{\Lambda}_{mn}(m \neq n)$ в уравнении (1.1.10). Это оправдано, если типичные энергии ядерного движения (колебательные и вращательные кванты) малы по сравнению с разностью электронных термов $|V_m(\mathbf{R}) - V_n(\mathbf{R})|$ для всех конфигураций $\mathbf{R}$, за исключением, возможно, малых областей пересечения ПЭП. Приближение также предполагает, что диагональные адиабатические поправки $\widehat{\Lambda}_{mm}$ либо малы, либо могут быть включены в эффективный потенциал.

Таким образом, в адиабатическом приближении уравнения (1.1.10) распадаются на отдельные независимые уравнения для каждого электронного состояния

$$[\widehat{T_{\text{яд}}} + V_n(\mathbf{R}) + \triangle V_n^{\text{адиаб}}(\mathbf{R})]\chi_{n\nu}(\mathbf{R}) = E_{n\nu}\chi_{n\nu}(\mathbf{R}) \tag{1.1.14}$$

где $\triangle V_n^{\text{адиаб}}(\mathbf{R})$ адиабатическая поправка (так называемая диагональная поправка или поправка Борна-Хуана [61]). В большинстве случаев для основных состояний молекул $|\triangle V_n^{\text{адиаб}}| \ll |V_n|$, но для лёгких частиц (например, водород, изотопомеры водорода) она может давать заметный вклад в колебательные уровни и должна

учитываться, которую можно записать в виде:

$$\triangle V_n^{\text{адиаб}}(\mathbf{R}) = \widehat{\Lambda}_{nn} = \int \psi_n^*(\widehat{T_{\text{яд}}}\psi_n)dr + \frac{\hbar^2}{2}\sum_N \frac{1}{m_N}\int |\nabla_{\mathbf{R}_N}\psi_n|^2 d\mathbf{r} \qquad (1.1.15)$$

В рамках адиабатического приближения полная волновая функция молекулы, соответствующая электронному состоянию n и ядерному состоянию ν, записывается как:

$$\Psi_{n\nu}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{n\nu}(\mathbf{R}) \qquad (1.1.16)$$

причём $\chi_{n\nu}(\mathbf{R})$ нормируется с учётом метрики, индуцированной преобразованием координат. Условие ортонормировки:

$$\int \psi_{n\nu}^*\psi_{n'\nu'}^* d\mathbf{r}d\mathbf{R} = \delta_{nn'}\delta_{\nu\nu'} \qquad (1.1.17)$$

Важно подчеркнуть, что выключение недиагональных связей $\widehat{\Lambda}_{mn}(m \neq n)$ не всегда допустимо. Ошибка приближения Борна–Оппенгеймера определяется отношением характерной ядерной скорости $v_{\text{яд}}$ к электронной скорости $v_{\text{эл}}$ (что порядка $(m_e/m_N)^{1/2}$). Поэтому ПБО тем точнее, чем тяжелее ядра.

1.2 Основные вклады в электронно-колебательно-вращательный гамильтониан нелинейной молекулы

Для теоретического анализа колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул ключевым шагом является построение оператора Гамильтона (1.1.1), в котором явно выделены поступательные, вращательные и колебательные степени свободы. Наиболее удобный способ достичь этого – перейти от лабораторной системы отсчёта к системе координат, жёстко связанной с молекулой. Ниже излагается стандартная процедура такого перехода, приводящая к гамильтониану Эккарта–Уотсона, который широко используется в современной молекулярной спектроскопии. Наиболее удачным и общепринятым преобразованием является замена переменных следующего вида:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}\tilde{r}_{N\beta} \tag{1.2.1}$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}\tilde{r}_{i\beta} \tag{1.2.2}$$

Введём следующие обозначения. Индексы α, β, γ (принимающие значения x, y, z) нумеруют декартовы компоненты векторов. Радиус-вектор ядра N в лабораторной системе есть $x_{N\alpha}$, электрона i — $x_{i\alpha}$. Переход к молекулярной системе координат задаётся вектором трансляции R_α и матрицей поворота $k_{\alpha\beta}$ (её элементы — направляющие косинусы). Координаты частиц во вращающейся системе обозначены $\tilde{r}_{N\beta}$ (ядра) и $\tilde{r}_{i\beta}$ (электроны). Подробное описание такого перехода можно найти в [62, 63].

Начало молекулярной системы координат поместим в центр масс молекулы. Это стандартный приём, позволяющий разделить поступательное и внутреннее движения. Условие имеет вид:

$$\sum_N m_N\tilde{r}_{N\beta} + \sum_i m_e\tilde{r}_{i\beta} = 0.$$

В общем случае положение ядер в молекулярной системе координат можно представить как сумму их равновесных конфигураций и малых смещений, обусловленных колебательным движением. Для описания последних вводится набор нор-

мальных координат Q_λ, где индекс λ нумерует колебательные степени свободы и принимает значения от 1 до $3N-6$(для нелинейных молекул). Разложение выполняется следующим образом:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}^{e}_{N\beta} + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda \tag{1.2.3}$$

где $\tilde{r}_{N\beta}$ - равновесные координаты N-го ядра в молекулярной системе отсчёта; $l_{N\beta\lambda}$ - коэффициенты линейного преобразования, которые определяют вклад данного ядра в данную нормальную моду и называются константами форм колебаний. Множитель $m_N^{-1/2}$ введён для удобства последующей записи кинетической энергии в диагональном виде. Величины Q_λ играют роль колебательных координат и удовлетворяют условиям ортонормированности, конкретный вид которых будет приведён ниже при формулировке условий Эккарта и условий ортогональности. Константы $l_{N\beta\lambda}$ в выражении (1.2.3) не являются произвольными, а подчиняются ряду условий, которые обеспечивают корректность перехода к нормальным координатам и однозначность описания колебательно-вращательного движения. Эти условия формулируются следующим образом:

1. Условия Эккарта, которые фиксируют ориентацию молекулярной системы координат относительно равновесной конфигурации ядер и обеспечивают отсутствие вращения молекулы при чисто колебательном движении (т.е. отделяют колебания от вращений). В математической форме они записываются с использованием абсолютно антисимметричного тензора Леви-Чивита $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$:

$$\sum_{N,\beta,\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{-1/2} \tilde{r}_{N\beta} l_{N\beta\lambda} \tag{1.2.4}$$

2. Условия ортонормированности, которые обеспечивают линейную независимость нормальных координат и диагональный вид кинетической энергии колебаний:

$$\sum_{N,\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu} \tag{1.2.5}$$

3. Условия на потенциальную функцию V которые гарантируют, что в точке равновесия ($Q = 0$) отсутствуют силы (первая производная равна нулю), а смешения по разным нормальным координатам не взаимодействуют в гар-

моническом приближении (вторая производная диагональна):

$$(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\lambda \partial Q_\mu})_{Q=0} = 0, \quad \lambda \neq \mu, \tag{1.2.6}$$

$$(\frac{\partial V}{\partial Q_\lambda})_{Q=0} = 0 \tag{1.2.7}$$

4. Условия на равновесную конфигурацию, которые фиксируют ориентацию осей молекулярной системы координат: они направлены по главным осям инерции молекулы в равновесной конфигурации. Это означает, что центробежные моменты инерции в равновесии обращаются в нуль:

$$\sum_N m_N \tilde{r}^e_{N\alpha} \tilde{r}^e_{N\beta} = 0, \quad \alpha \neq \beta \tag{1.2.8}$$

Помимо перечисленных выше условий, необходимо также принять во внимание требования, связанные с положением центра масс системы. Поскольку в преобразованиях (1.2.1)-(1.2.2) участвуют как ядерные, так и электронные координаты, следует явным образом зафиксировать начало отсчёта молекулярной системы координат в центре масс всей молекулы. Это приводит к дополнительным соотношениям, которые связывают равновесные положения ядер и координаты электронов:

$$\sum_N m_N \tilde{r}^e_{N\beta} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0 \tag{1.2.9}$$

а также накладывают ограничения на коэффициенты форм колебаний, обеспечивая отсутствие вклада чистого сдвига центра масс в колебательные координаты:

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\gamma\lambda} = 0 \tag{1.2.10}$$

Таким образом, совокупность всех перечисленных условий полностью определяет параметры, входящие в описание молекулярной системы координат. В частности, соотношения (1.2.7) - (1.2.9) (в количестве 3N) задают равновесные координаты ядер $\tilde{r}^e_{N\beta}$, оставшиеся $3N(3N-6)$ условий, объединяющие выражения (1.2.1) - (1.2.6) и (1.2.10), оказываются достаточными для однозначного определения констант форм колебаний $l_{N\gamma\lambda}$. Представляется целесообразным обратить внимание на то обстоятельство, что включение в рассмотрение всех электронов молекулы

при построении новой системы координат существенно усложняет процедуру преобразований. Необходимость одновременного учёта как ядерных, так и электронных степеней свободы при фиксации начала отсчёта и ориентации осей приводит к громоздким выражениям и затрудняет физическую интерпретацию промежуточных результатов.

Существенно более простым с логической точки зрения представляется подход, при котором положение ядер и электронов определяется относительно центра масс исключительно ядерной подсистемы. В рамках такого подхода начало молекулярной системы координат помещается в центр масс ядер, а ориентация осей естественным образом оказывается зависящей только от мгновенной ядерной конфигурации. Поскольку координаты ядер могут быть определены из эксперимента или расчёта с высокой степенью точности, такой способ введения молекулярной системы координат является не только более удобным, но и физически более наглядным.

В рамках описанного подхода, когда начало молекулярной системы координат помещается в центр масс ядерной подсистемы, преобразования (1.2.1) - (1.2.2) могут быть приведены к следующему виду [64]:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}(r^e_{N\beta} + \sum_\lambda m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda - \frac{m_e}{M}\sum_i r_{i\beta}) \tag{1.2.11}$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}(r_{i\beta} - \frac{m_e}{M}\sum_j r_{j\beta}) \tag{1.2.12}$$

где $M = \sum_N m_n + \sum_i m_e$ представляет собой полную массу молекулы. Важно отметить, что уравнения, определяющие константы равновесных положений ядер $r^e_{N\beta}$ и коэффициенты форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$, сохраняют свой вид и не изменяются при таком переходе. Что касается условия на центр масс, то оно теперь формулируется исключительно для ядерной подсистемы и принимает более простую форму:

$$\sum_N m_N r^e_{N\beta} = 0 \tag{1.2.13}$$

При совмещении начала молекулярной системы координат с центром масс ядер (как сделано в преобразовании выше) операторы импульса в полном гамильтониане могут быть определены. Впервые такое определение было выполнено в [65] на

базе лагранжиана системы:

$$L = \sum_{i,\alpha} \frac{m_e}{2} \dot{x}_{i\alpha}^2 + \sum_{N,\alpha} \frac{m_N}{2} \dot{x}_{N\alpha}^2 + V \tag{1.2.14}$$

Соответствующие выражения для операторов импульса электронов $P_{i\alpha}$ и ядер $P_{N\alpha}$ записываются следующим образом:

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} P_{i\beta} \tag{1.2.15}$$

$$\begin{aligned} P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \Bigg(& \sum_\lambda m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda \\ & + \sum_{\gamma\delta} \sum_{\lambda\mu} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} \xi_{\lambda\mu}^\gamma \mu_{\gamma\delta} Q_\mu N_\delta - m_N \sum_{\gamma\delta x} \epsilon_{\beta\gamma\delta} r_{N\gamma}^e \mu_{\delta x} N_x \\ & - \sum_\lambda m_N^{1/2} Q_\lambda \sum_{\gamma\delta x} \epsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma\lambda} \mu_{\delta x} N_x - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \Bigg). \end{aligned} \tag{1.2.16}$$

В приведённых выражениях использованы следующие обозначения: $M_N = \sum_N m_N$ - суммарная масса всех ядер; $P_\alpha = -i\hbar\partial/\partial R_\alpha$ - оператор полного импульса молекулы; $P_\lambda = -i\hbar\partial/\partial Q_\alpha$ - оператор импульса, сопряженный нормальной координате; величины $\mu_{\gamma\delta}$ представляют собой элементы матрицы обратных моментов инерции, которая определяется следующим образом:

$$\mu_{\gamma\delta}^{-1} = I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I_{\gamma\delta}^{e-1} I''_{\beta\delta}, \tag{1.2.17}$$

где тензор мгновенных моментов инерции $I''_{\alpha\beta}$ выражается через равновесные моменты инерции и колебательные поправки:

$$I''_{\alpha\beta} = I^e_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_\lambda a_\lambda^{\alpha\beta} Q_\lambda \tag{1.2.18}$$

$$I^e_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sum_N m_N \sum_\gamma (r^e_{N\gamma})^2 - \sum_N m_N r^e_{N\alpha} r^e_{N\beta} \tag{1.2.19}$$

Здесь $I^e_{\alpha\beta}$ - тензор равновесных моментов инерции, который в выбранной системе координат (главные оси инерции) является диагональным: при $\alpha \neq \beta$ его элементы

обращаются в нуль. Коэффициенты $a_\lambda^{\alpha\beta}$, характеризующие зависимость моментов инерции от колебаний, имеют вид:

$$a_\lambda^{\alpha\beta} = 2\sum_{\gamma\delta\chi} \epsilon_{\alpha\gamma\chi}\epsilon_{\beta\gamma\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_{N\gamma}^e l_{N\gamma\mu} \tag{1.2.20}$$

Важную роль в описании колебательно-вращательных взаимодействий играют кориолисовы постоянные $\xi_{\lambda\mu}^\alpha$, которые выражаются через константы форм колебаний следующим образом:

$$\xi_{\lambda\mu}^\alpha = -\xi_{\mu\lambda}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu} \tag{1.2.21}$$

Эти величины определяют вклад колебательного движения в эффективный угловой момент молекулы. Операторы N_α, входящие в выражение для $P_{N\alpha}$, представляют собой комбинацию полного, колебательного и электронного угловых моментов:

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha \tag{1.2.22}$$

где J_α - компоненты оператора полного углового момента молекулы;

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \xi_{\alpha\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu \tag{1.2.23}$$

- компоненты колебательного углового момента, возникающего за счёт кориолисова взаимодействия;

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma} \tag{1.2.24}$$

- компоненты электронного углового момента, обусловленного движением электронов.

Последний член в (1.2.16), содержащий множитель m_e/M_N, обязан своим происхождением несовпадению центра масс молекулы и центра масс ядер. В приближении Борна–Оппенгеймера, где электроны считаются бесконечно лёгкими по сравнению с ядрами, это различие становится несущественным. Следовательно, центры масс сливаются, член обращается в нуль, и вычисления упрощаются.

Прежде чем приступить непосредственно к преобразованию гамильтониана, целесообразно упростить полученные выражения для операторов импульса (1.2.15) и (1.2.16). Для этого используем условия Эккарта, соотношения (1.2.17) –

(1.2.24), а также правила суммирования молекулярных параметров, вытекающие из определений форм колебаний и равновесных конфигураций. В результате этих упрощений оператор импульса ядер $P_{N\alpha}$ приводится к следующему виду:

$$\begin{aligned} P_{N\alpha} =& \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} (\sum_\lambda - m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda \\ & - \sum_{\gamma\delta} A_\gamma^{N\beta} \mu_{\gamma\delta} N_\delta - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta}) \end{aligned} \tag{1.2.25}$$

где введены вспомогательные величины $A_\gamma^{N\beta}$, определяемые выражением:

$$\begin{aligned} A_\gamma^{N\beta} =& m_N \sum_\delta \epsilon_{\beta\delta\gamma} r_{N\delta}^e + \sum_{\alpha\delta\chi\mu K} m_N^{1/2} l_{k\alpha\mu} \epsilon_{\beta\delta\chi} \times \\ & \times m_K^{1/2} r_{N\delta}^e (I_{\chi\gamma}^{0-1} r_{K\alpha}^e - I_{\chi\alpha}^{0-1} r_{K\gamma}^e) Q_\mu \end{aligned} \tag{1.2.26}$$

Из структуры выражения (1.2.26) могут быть получены следующие полезные соотношения:

$$\sum_{k\alpha} l_{k\alpha\mu} m_k^{1/2} (I_{\chi\gamma}^{0-1} r_{K\alpha}^e - I_{\chi\alpha}^{0-1} r_{K\gamma}^e) = \sum_\alpha \frac{a_\mu^{\alpha\gamma}}{2} I_{\chi\alpha}^{0-1}, \tag{1.2.27}$$

$$A_\gamma^{N\beta} = \sum_{\delta\alpha\chi} m_N \epsilon_{\beta\delta\chi} r_{N\delta}^e I_{\chi\alpha}^{0-1} I''_{\alpha\gamma} \tag{1.2.28}$$

Подстановка выражения (1.2.28) в (1.2.25) позволяет получить окончательную компактную форму для оператора импульса ядер:

$$\begin{aligned} P_{N\alpha} = & \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \Bigg(\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda \\ & - \sum_{\gamma\delta\chi} m_N \epsilon_{\beta\gamma\chi} r_{N\delta}^e I''^{-1}_{\chi\delta} N_\delta - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \Bigg). \end{aligned} \tag{1.2.29}$$

При переходе к молекулярной системе координат условия нормировки волновых функций ψ_α являющихся решениями уравнения Шредингера с исходным гамильтонианом в пространственно фиксированной системе:

$$\int \psi_\alpha * (x) \psi_\beta(x) dx = \delta_{\alpha\beta} \tag{1.2.30}$$

преобразуются к виду:

$$\int \psi_\alpha * (q)\psi_\beta(q)Gdq = \delta_{\alpha\beta} \tag{1.2.31}$$

где G - детерминант матрицы Якоби преобразования координат. Для трёхмерного вращения, описываемого углами Эйлера, дополнительно возникает множитель $sin\theta$:

$$\int \psi_\alpha * (q)\psi_\beta(q)d\tau = \delta_{\alpha\beta} \tag{1.2.32}$$

Чтобы сохранить привычную форму операторов, новый гамильтониан H'' подвергают унитарному преобразованию:

$$\tilde{H} = sin^{-1/2}(\theta)H''sin^{1/2}(\theta) = sin^{-1/2}(\theta)G^{1/2}HG^{1/2}sin^{1/2}(\theta) \tag{1.2.33}$$

При этом новая волновая функция Φ_α связана с исходной Ψ_α соотношением:

$$\Phi_\alpha = sin^{1/2}(\theta)G^{1/2}\Psi_\alpha \tag{1.2.34}$$

Установление закона преобразования координат (т.е. нахождение элементов матрицы Якоби) требует рассмотрения выражений (1.2.15) и (1.2.29), связывающих производные по координатам в старой и новой системах. В общем виде такое преобразование записывается как:

$$\frac{\partial}{\partial x_n} = \sum_m \frac{\partial q_m}{\partial x_n}\frac{\partial}{\partial q_m} \tag{1.2.35}$$

где x_n - старые координаты (в пространственно фиксированной системе), q_m - новые координаты (поступательные, вращательные, колебательные). Анализ структуры операторов импульса показывает, что детерминант матрицы Якоби G связан с определителем матрицы обратных моментов инерции μ и множителем $sin(\theta)$ следующим соотношением:

$$G^{-1} \sim \mu^{1/2}sin^{-1}(\theta) \tag{1.2.36}$$

что после подстановки в (1.2.33) приводит к выражению для преобразованного гамильтониана:

$$\tilde{H} = H + \mu^{-1/4}[H, \mu^{-1/4}] \tag{1.2.37}$$

Для получения гамильтониана в молекулярной системе координат необходимо

вычислить коммутатор $[H, \mu^{-1/4}]$. Важно, что матрица обратных моментов инерции $\mu_{\alpha\beta}$ не содержит электронных переменных, что упрощает вычисления. Как следствие, коммутатор электронной части гамильтониана с $\mu^{-1/4}$ обращается в нуль.

$$[\sum_{i\alpha} \frac{P_{i\alpha}^2}{2m_e} + V, \mu^{-1/4}] = 0 \tag{1.2.38}$$

Следовательно, вклад в искомый коммутатор $[H, \mu^{-1/4}]$ даёт только ядерная часть гамильтониана:

$$[\sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N}, \mu^{-1/4}] = \sum_{N\alpha} \frac{1}{2m_N}(P_{N\alpha}[P_{N\alpha}, \mu^{-1/4}] + [P_{N\alpha}, \mu^{-1/4}]P_{N\alpha}) \tag{1.2.39}$$

Важно отметить, что операторы P_λ входят в $P_N\alpha$ линейно, благодаря чему выполняется следующее коммутационное соотношение:

$$[[P_{N\alpha}, \mu^k], \mu^l] = 0 \tag{1.2.40}$$

где k, l - произвольные целые или дробные числа. это свойство существенно упрощает вычисление коммутатора $[P_{N\alpha}, \mu^k]$. Рассмотрим процедуру подробнее. Из определения:

$$[P_{N\alpha}, \mu] = \mu^{1/2}[P_{N\alpha}, \mu^{1/2}] + [P_{N\alpha}, \mu^{1/2}]\mu^{1/2} \tag{1.2.41}$$

и с учётом (1.2.40) получаем:

$$[P_{N\alpha}, \mu] = 2\mu^{1/2}[P_{N\alpha}, \mu^{1/2}], \tag{1.2.42}$$

или, что эквивалентно:

$$[P_{N\alpha}, \mu^{1/2}] = \frac{1}{2}\mu^{-1/2}[P_{N\alpha}, \mu], \tag{1.2.43}$$

В свою очередь:

$$[P_{N\alpha}, \mu^{1/4}] = \frac{1}{2}\mu^{-1/4}[P_{N\alpha}, \mu^{1/2}], \tag{1.2.44}$$

откуда следует:

$$[P_{N\alpha}, \mu^{1/4}] = \frac{1}{4}\mu^{-3/4}[P_{N\alpha}, \mu], \tag{1.2.45}$$

Повторяя данную процедуру и подставляя полученные выражения в (1.2.37), мож-

но привести преобразованный гамильтониан к следующему виду:

$$\tilde{H} = H + \sum_{N\alpha} \frac{1}{2m_N}(\frac{\mu^{-1}}{2}[P_{N\alpha},\mu]P_{N\alpha} + \frac{\mu^{-1}}{4}[P_{N\alpha},[P_{N\alpha},\mu]] - \frac{3\mu^{-2}}{16}[P_{N\alpha},\mu][P_{N\alpha},\mu]) \tag{1.2.46}$$

Дальнейшее упрощение достигается за счёт линейности операторов $P_{N\alpha}$ по операторам дифференцирования и использования соотношения, следующего из (1.2.17):

$$\mu_{\alpha\beta} = \sum_{\delta\gamma} I''^{-1}_{\alpha\gamma} I^e_{\gamma\delta} I''^{-1}_{\delta\beta} \tag{1.2.47}$$

где I''^{-1} - матрица, обратная к I'' (мгновенный тензор инерции). Для вычисления коммутатора $[P_{N\alpha},\mu]$ удобно воспользоваться тем, что

$$[P_{N\alpha}, I''^{-1}] = -I''^{-1}[P_{N\alpha}, I'']I''^{-1}, \tag{1.2.48}$$

что непосредственно вытекает из условия

$$[P_{N\alpha}, I''I''^{-1}] = 0 \tag{1.2.49}$$

С учётом этого получаем

$$[P_{N\alpha},\mu] = -2I''^{-1}[P_{N\alpha}, I'']\mu \tag{1.2.50}$$

Здесь I'' - определитель матрицы (1.2.18). Используя правило дифференцирования определителя, находим

$$[P_{N\alpha}, I''] = I'' \sum_{\beta\gamma} I''^{-1}_{\beta\gamma}[P_{N\alpha}, I''_{\beta\gamma}] \tag{1.2.51}$$

После достаточно громоздких выкладок приходим к компактному выражению

$$[P_{N\alpha},\mu] = 2i\hbar m_N \mu \sum_{\beta\gamma} k_{\alpha\beta}(I''^{-1}_{\beta\gamma} r^e_{N\gamma} - I''^{-1}_{\gamma\gamma} r^e_{N\beta}) \tag{1.2.52}$$

С помощью этого коммутатора можно явно вычислить вклады, фигурирующие в

(1.2.46). В результате получаем:

$$\frac{3}{16}\mu^{-2}\sum_{\alpha}[P_{N\alpha},\mu][P_{N\alpha},\mu] = \\ -\frac{3}{4}\hbar^2 m_N^2\sum_{\beta}\left(\sum_{\gamma} I''^{-1}_{\beta\gamma} r_{N\gamma} - \sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\gamma} r_{N\beta}\right)^2 \tag{1.2.53}$$

$$\frac{1}{4}\sum_{\alpha}[P_{N\alpha},[P_{N\alpha},\mu]] = -\hbar^2 m_N^2\sum_{\beta}(\sum_{\gamma} I''^{-1}_{\beta\gamma} r_{N\gamma} - \sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\gamma} r_{N\beta})^2 \tag{1.2.54}$$

При выводе последнего соотношения учтено, что операторы $P_{N\alpha}$ не коммутируют с μ, I'', и $k_{\alpha\beta}$, а также использовано коммутационное соотношение для нелинейных молекул

$$[J_\alpha, k_{\beta\gamma}] = -i\hbar\sum_{\delta}\epsilon_{\alpha\gamma\delta}k_{\beta\delta} \tag{1.2.55}$$

Суммируя (1.2.53) и (1.2.54) по всем ядрам, находим

$$-\frac{\hbar^2}{8}\sum_{N} m_N\sum_{\beta}(\sum_{\gamma} I''^{-1}_{\beta\gamma} r_{N\gamma} - \sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\gamma} r_{N\beta})^2 \tag{1.2.56}$$

что эквивалентно

$$\frac{\hbar^2}{8}\sum_{N} m_N\sum_{\alpha\beta\gamma} r^e_{N\beta} I''^{-1}_{\alpha\gamma}(I''^{-1}_{\alpha\beta} r^e_{N\gamma} - I''^{-1}_{\alpha\gamma} r^e_{N\beta}) \tag{1.2.57}$$

Это выражение представляет собой так называемую уотсоновскую добавку $\frac{\hbar^2}{8}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$ к колебательной потенциальной функции, возникающую из-за некоммутативности операторов импульса с моментами инерции.

Собирая все вклады и учитывая проделанные преобразования, окончательный вид гамильтониана в молекулярной системе координат можно записать как [64, 65]:

$$H = \sum_{\alpha}\frac{P_\alpha}{2M} + \frac{1}{2m_{\text{эл}}}\sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + \frac{1}{2M_N}\sum_{\alpha}(\sum_{i} P_{i\alpha})^2 + \frac{1}{2}\sum_{\lambda} P_\lambda^2 \\ + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}(J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha)(J_\beta - G_\beta - L_\beta) + V - \frac{h^2}{8}\sum_{\alpha}\mu_{\alpha\beta} \tag{1.2.58}$$

Рассмотрим физическую интерпретацию каждого из слагаемых в (1.2.58). Первый

член связан с движением центра масс и при рассмотрении внутренней структуры изолированной молекулы обычно отделяется от остальных степеней свободы. Второй член описывает электронную кинетическую энергию. Следующий вклад появляется из-за того, что начало молекулярной системы координат связано с ядерным центром масс, который в общем случае не совпадает с полным центром масс молекулы; соответствующая поправка зависит от масс частиц и может приводить к изотопическим изменениям уровней энергии. Член с операторами P_λ задаёт кинетическую энергию нормальных колебаний ядерного остова. Вращательно-кориолисова часть гамильтониана содержится в выражении $\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}(J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha)(J_\beta - G_\beta - L_\beta)$, где наряду с собственно вращательным движением учитывается связь вращения с колебательным и электронным угловыми моментами. Потенциальная часть объединяет кулоновское взаимодействие частиц и добавку Уотсона, возникающую при приведении гамильтониана к эрмитовой форме в выбранных криволинейных координатах. Заметим, что аналогичная процедура может быть применена и к более полным гамильтонианам, учитывающим спиновые и магнитные взаимодействия. В общем случае такой гамильтониан представляется в виде суммы:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \tag{1.2.59}$$

где H_1 - уже рассмотренный оператор, описывающий кинетическую энергию и кулоновское взаимодействие электронов и ядер; H_2 - релятивистские поправки к кинетической энергии (члены, пропорциональные $1/c^2$):

$$\begin{aligned} H_2 = &\sum_{ij}\frac{e^2}{4m_e^2c^2}\left(\frac{P_iP_j}{r_{ij}} + \frac{r_{ij}(r_{ij}\times P_j)P_i}{r_{ij}^3}\right) \\ &-\sum_{KN}\frac{e_Ne_k}{4m_Nm_kc^2}\left(\frac{P_NP_K}{r_{NK}} + \frac{r_{NK}(r_{NK}\times P_N)P_K}{r_{NK}^3}\right) \\ &-\sum_{jN}\frac{ee_N}{4m_Nm_ec^2}\left(\frac{P_NP_j}{r_{Nj}} + \frac{r_{Nj}(r_{Nj}\times P_N)P_j}{r_{Nj}^3}\right) \end{aligned} \tag{1.2.60}$$

H_3 - спин-орбитальные взаимодействия:

$$\begin{aligned} H_3 = &- \frac{g_e\beta_e}{2m_ec}\sum_{i\neq j}\frac{\sigma_j[r_{ij}\times(\frac{1}{2}P_j - P_i)]}{r_{ij}^3} \\ &- \frac{g_e\beta_e}{c}\sum_{iN}\frac{e_N\sigma_i}{r_{iN}^3}[r_{iN}\times(\frac{P_i}{2m_e} - \frac{P_N}{m_N})] \\ &- \sum_{jN}\frac{g_N\beta_N e_K\sigma_N}{cr_{Nj}^3}[r_{jN}\times((1+\frac{Z_Nm_p}{g_Nm_N})\frac{P_N}{m_N} - \frac{P_j}{m_e})] \\ &- \sum_{NK}\frac{g_N\beta_N e\sigma_N}{2cr_{KN}^3}[r_{NK}\times((1+\frac{Z_Nm_p}{g_Nm_N})\frac{P_N}{m_N} - \frac{P_K}{m_K}) \end{aligned} \tag{1.2.61}$$

и H_4 - спин-спиновое взаимодействия:

$$\begin{aligned} H_4 = &- \frac{g_e^2\beta_e^2}{2}\sum_{i\neq j}[\frac{\sigma_i\sigma_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\sigma_ir_{ij})(\sigma_jr_{ij})}{r_{ij}^5}] \\ &+ \sum_{KN}\frac{g_Ng_K\beta_N\beta_K}{2}[\frac{\sigma_N\sigma_K}{r_{NK}^3} - \frac{3(\sigma_Nr_{KN})(\sigma_Kr_{KN})}{r_{KN}^5}] \\ &+ \sum_{Nj}g_Ng_K\beta_N\beta_K[\frac{\sigma_N\sigma_j}{r_{Nj}^3} - \frac{3(\sigma_Nr_{jN})(\sigma_jr_{jN})}{r_{Nj}^5}] \end{aligned} \tag{1.2.62}$$

здесь g_e, g_N - g-факторы электрона и ядра; $\beta_e = e\hbar/(2m_ec)$, $\beta_N = e_N\hbar/(2m_Nc)$ - магнетоны Бора и ядерный соответственно; m_p - масса протона; $e_N = Z_ne$ - заряд ядра.

Гамильтониан (1.2.58) известен как гамильтониан Эккарта–Уотсона. Он применим к нелинейным молекулам и является базовым для анализа колебательно-вращательных спектров. В данной работе, объектом которой служат нелинейные молекулы, используется именно эта форма оператора. Следуя идеям приближения Борна–Оппенгеймера, изложенным в разделе 1.1, уравнение Шредингера для ядерного движения в фиксированном электронном состоянии принимает вид

$$\hat{H}_{\text{ядр}}\psi_n(\overrightarrow{x}_N) = \{\hat{T}_{\text{ядр}} + V_n(\overrightarrow{x}_N)\}\psi_N(\overrightarrow{x}_N) = E_N\psi_N(\overrightarrow{x}_N) \tag{1.2.63}$$

где $V_n(\overrightarrow{x}_N)$ - адиабатическая потенциальная энергия, полученная из решения электронной задачи для данного электронного состояния n. Исходный гамильто-

ниан (1.2.58) можно расчленить на части, различающиеся по порядку малости [62]:

$$H = H_{\text{эл}} + \Delta H_1 + \Delta H_2 \tag{1.2.64}$$

где

$$H_{\text{эл}} = \frac{1}{2m_{\text{эл}} \sum_{i,\alpha}} P_{i\alpha} + V \tag{1.2.65}$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_\alpha}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_\lambda^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - G_\alpha -)(J_\beta - G_\beta) \tag{1.2.66}$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N} + \sum_{\alpha} (\sum_{i} P_{i\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (L_\alpha L_\beta - (J_\alpha - G_\alpha -) L_\beta - L_\alpha (J_\beta - G_\beta)) \tag{1.2.67}$$

здесь $H_{\text{эл}}$ описывает чисто электронное движение в поле неподвижных ядер, ΔH_1 содержит операторы кинетической энергии ядер (поступательной, колебательной и вращательной), а ΔH_2 включает малые члены, связанные с отличием центра масс ядер от полного центра масс и с электронно-ядерными корреляциями. Применяя операторную теорию возмущений, можно построить эффективный гамильтониан для изолированного электронного состояния n:

$$H_n^{\text{эфф}} = V_n(\Delta r_{NK}) \quad + \quad \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \tag{1.2.68}$$

$$+ \quad \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \tag{1.2.69}$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{\text{эл}} \rangle \langle \psi_m^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle}{E_n - E_m} \tag{1.2.70}$$

Первая строка соответствует ПБО (адиабатический потенциал). Вторая строка даёт адиабатические поправки, обусловленные зависимостью электронной волновой функции от координат ядер. Третья строка включает неадиабатические поправки, возникающие из-за взаимодействия различных электронных состояний через движение ядер. Учёт этих поправок приводит к перенормировке параметров исходного колебательно-вращательного гамильтониана. В результате для ядерного движения в данном электронном состоянии эффективный гамильтониан прини-

мает стандартную форму

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V \qquad (1.2.71)$$

где $\mu_{\alpha\beta}$– элементы матрицы обратных моментов инерции, а V - эффективная потенциальная энергия, включающая все рассмотренные поправки. Решение уравнения Шредингера с таким гамильтонианом обычно выполняется численно.

Глава 2
Теоретические модели для анализа спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка: молекула диоксида хлора

Глава посвящена теоретическим моделям, используемым для описания спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях. В качестве основного объекта рассмотрена молекула диоксида хлора ClO_2, для которой приведены геометрические и симметрийные характеристики, а также правила отбора, определяющие структуру наблюдаемых спектров. Последовательно изложена теория абсолютных интенсивностей изолированных линий для молекул типа XY_2 в синглетном и дублетном электронных состояниях. Особое внимание уделено учёту спин-вращательных взаимодействий в волновых функциях и в операторе эффективного дипольного момента, что позволяет описывать слабые переходы, формально «запрещённые» в более простых моделях. В заключительной части главы приведена модель эффективного спин-вращательного гамильтониана, включающая операторы до шестого порядка и используемая далее при обработке экспериментальных данных.

2.1 Характеристики молекулы диоксида хлора

Молекула диоксида хлора в основном электронном состоянии принадлежит к классу асимметричных волчков. Её точечная группа симметрии изоморфна C_{2v}. В равновесной конфигурации ядра располагаются в плоскости σ_{yz}, причём ось z совпадает с биссектрисой валентного угла, а ось x перпендикулярна плоскости молекулы (см. рис. 2.1.1). Геометрические параметры, определённые из микроволновых экспериментов [37–43], составляют: валентный угол $\alpha_e = 117,6^\circ$, длина связи $Cl - O$ r_e = 147,3 пм. Основные моменты инерции в равновесной конфигурации имеют следующие значения (в атомных единицах массы и квадратных ангстремах): I_A = 27,8, I_B=104,5, I_C = 132,3 (пересчёт в спектроскопические вращательные постоянные: A=1,7373 см$^{-1}$, B=0,3320 см$^{-1}$, C=0,2780 см$^{-1}$). Параметр асимметрии $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ ≈-0,926, что указывает на близость молекулы к вытянутому симметричному волчку. Молекула обладает тремя фун-

даментальными колебательными модами:

1. $\nu_1 = 945$ см$^{-1}$ - симметричное валентное колебание (тип симметрии A_1);
2. ν_2 = 447,7 см$^{-1}$ - деформационное колебание (тип симметрии A_1);
3. ν_3 = 1098,2 см$^{-1}$ - антисимметричное валентное колебание (тип симметрии B_2);

Ядро ^{16}O имеет нулевой спин (I=0) и положительную чётность, следовательно, является бозоном. Ядро ^{35}Cl обладает спином $I = 3/2$ и относится к фермионам. Однако в настоящей работе сверхтонкая структура, обусловленная магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействиями ядра хлора, не рассматривается, так как её вклад в ширину линий не превышает экспериментального разрешения и не влияет на определяемые вращательные и спин-вращательные параметры.

Полная волновая функция молекулы в ПБО должна быть симметричной или антисимметричной относительно перестановки двух эквивалентных ядер кислорода в зависимости от их бозонной природы. Поскольку ядра ^{16}O являются бозонами, полная волновая функция обязана быть симметричной относительно перестановки (1 2). Для электронного состояния X^2B_1 это требование налагает ограничения на допустимые комбинации вращательных и колебательных волновых функций. В терминах группы молекулярной симметрии $M_s^4 = S_2*$ (по Лонге-Хиггинсу [67]), включающей группу перестановок $S_2 = \{E, (12)\}$ и группу инверсии $\{E, E*\}$, маркировка состояний по чётности («+» и «-») и перестановочной симметрии (A или B) становится однозначной. Соответствие между неприводимыми представлениями точечной группы C_{2v} и группы молекулярной симметрии M_s^4 приведено в таблице 2.1.1. Вращательные уровни асимметричного волчка могут быть классифицированы по чётности квантовых чисел K_a и K_c (проекций полного углового момента N на оси молекулярной системы координат в пределах вытянутого и сплюснутого симметричных волчков соответственно). Приняты следующие обозначения: «e» соответствует четным значениям K_a или K_c, «o» - нечетным. Комбинация (e, e) означает, что оба числа чётные; (o, o) - оба нечётные; (o, e) - K_a нечетное, K_c четное; (e, o) - K_a четное, K_c нечетное. В терминах теории представлений:

1. (e, e) даёт симметрию A_1 (или A^+ в обозначениях группы молекулярной симметрии);

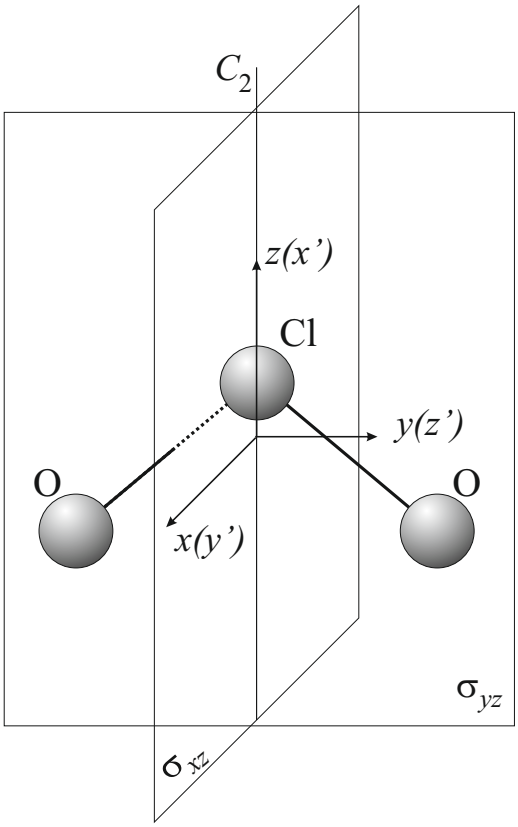


Рисунок 2.1.1 – Геометрическая конфигурация ClO_2. Нештрихованные символы относятся к определениям оси для группы симметрии C_{2v}. Штрихованные символы введены для декартовых осей в A-редукции и I^r представлении асимметричного волчка.

2. (o, o) - $A_2(A^-)$;

3. (o, e) - $B_2(B^+)$;

4. (e, o) - $B_1(B^-)$.

Таким образом, для колебательного состояния с симметрией $A_1(A^+)$ и электронной симметрией $B_1(B^-)$ разрешёнными являются только те вращательные уровни, для которых сумма $K_a + K_c$ нечетна. В случае колебательной симметрии $B_2(B^+)$ разрешены лишь уровни с чётной суммой $K_a + K_c$, а все остальные состояния запрещены. Эти правила отбора, наряду с правилами для электрических дипольных переходов, будут использованы при идентификации вращательных линий в спектрах полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$.

Таблица 2.1.1 – Характеры C_{2v} и $M_{S4} = S_2^*$ групп.

Представление	C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
	M_{S4}	E	(1 2)	E^*	$(1\ 2)^*$
C_{2v}	M_{S4}				
1		2	3	4	5	6
A_1	A^+	1	1	1	1	T_z
A_2	A^-	1	1	-1	-1	R_z
B_1	B^-	1	-1	-1	1	T_x, R_y
B_2	B^+	1	-1	1	-1	T_y, R_z

2.2 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в синглетном электронном состоянии

2.2.1 Общие выражения для интенсивности перехода

Как хорошо известно, в отсутствие внешнего поля интенсивность перехода из квантового состояния $|\psi_i\rangle$ в состояние $|\psi_f\rangle$ определяется выражением [33, 34]:

$$S_{\nu_0}^N = \frac{8\pi^3\nu_0}{4\pi\epsilon_0 3hc}\left[1-\exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_BT}\right)\right]\frac{g_i}{Z(T)}\exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right)\mathscr{R}_i^f, \qquad (2.2.1)$$

где [68, 69]

$$\mathscr{R}_i^f = \sum_A |\langle\psi_i|P_A|\psi_f\rangle|^2. \qquad (2.2.2)$$

где обозначения: $|\psi_i\rangle$ и $|\psi_f\rangle$ -волновые функции нижнего и верхнего состояний молекулы; $\tilde{\nu_0} = (E_f - E_i)/hc$; E_i и E_f энергии нижнего и верхнего колебательно-вращательных состояний перехода; g_i и $Z(T)$ -фактор вырождения по ядерному спину нижнего состояния $|\psi_i\rangle$и статистическая сумма, зависящая от температуры T; операторы P_A (где $A = X, Y, Z$) представляют собой три компоненты дипольного момента молекулы в пространственно-фиксированной системе координат [68,69]. Операторы P_A в общем случае зависят от мгновенных межъядерных

расстояний и могут быть записаны в виде разложения:

$$P_A = \sum_{\alpha} k_{A\alpha} \left(\mu_\alpha^e + \sum_{\lambda} \mu_\alpha^\lambda q_\lambda + \sum_{\lambda,\nu\geq\lambda} \mu_\alpha^{\lambda\nu} q_\lambda q_\nu + ... \right). \tag{2.2.3}$$

В выражении (2.2.3) использованы следующие обозначения. Матрица направляющих косинусов $k_{A\alpha}$ [70] связывает лабораторную и молекулярную системы координат. Постоянная составляющая дипольного момента в равновесной конфигурации представлена величинами μ_α^e. Безразмерные нормальные координаты q_λ и q_ν [62, 71]; описывают колебательные смещения. Коэффициенты μ_α^λ, $\mu_\alpha^{\lambda\nu}$ и т.д. определяют вклад колебаний в дипольный момент (линейный, квадратичный и более высокие порядки). В рамках настоящего раздела на начальном этапе ограничимся учётом только первого слагаемого в разложении (2.2.3), что соответствует рассмотрению чисто вращательных переходов. Все величины в уравнении (2.2.1) обычно известны, и единственная проблема заключается в определении матричных элементов (2.2.2). При этом состояния $|\psi_i\rangle$ и/или $|\psi_f\rangle$могут быть как невырожденными, так и вырожденными. Во втором случае величина $\mathscr{R}_i^f$ заменяется выражением

$$\mathscr{R}_i^f = \sum_{\alpha\beta} \sum_{A} |\langle \psi_i^\alpha | P_A | \psi_f^\beta \rangle|^2, \tag{2.2.4}$$

где индексы α и β нумеруют наборы вырожденных состояний. Поскольку в данном разделе речь идёт о переходах только между вращательными состояниями, удобно использовать функции $|\psi_i\rangle$ и $|\psi_f\rangle$ в виде суперпозиций известных функций $|Jkm\rangle$ (см. [70, 72–74]), которые преобразуются по неприводимому представлению $D^{(J)}$ группы симметрии $SO(3)$, и использовать уравнение $\mathscr{R}_{(Jk)}^{(\widetilde{J}\ \widetilde{k})}$:

$$\mathscr{R}_{(Jk)}^{(\widetilde{J}\ \widetilde{k})} = \sum_{m\widetilde{m}} \sum_{A} |\langle Jkm | P_A | \widetilde{J}\ \widetilde{k}\ \widetilde{m} \rangle|^2 \tag{2.2.5}$$

вместо $\mathscr{R}_i^f$,(2.2.4).

Рассмотрим матричный элемент $\langle Jkm|P_Z|\widetilde{J}\ \widetilde{k}\ \widetilde{m}\rangle$ в уравнении (2.2.5) и учтём, что три компоненты P_X, P_Y, P_Z оператора дипольного момента **P** могут быть выражены в виде трёх компонент неприводимого тензора первого ранга $P_S^{(1)}$

$S = 0, \pm 1$:

$$P_0^{(1)} = P_Z, \quad \text{and} \quad P_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(P_X \mp \mathrm{i} P_Y). \tag{2.2.6}$$

В соответствии с известными формулами теории неприводимых тензорных множеств [70, 73, 74], можно записать выражения (2.2.7) - (2.2.9):

$$\begin{aligned} \langle Jkm|P_Z|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\,\widetilde{m}\rangle &= \langle Jkm|P_0^{(1)}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\,\widetilde{m}\rangle \\ &= (2J+1)^{-1/2} C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},10} < Jk \parallel P^{(1)} \parallel \widetilde{J}\,\widetilde{k} > \\ &\equiv (2J+1)^{-1/2} C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},10} < Jk|P_Z|\widetilde{J}\,\widetilde{k} > \end{aligned} \tag{2.2.7}$$

и

$$\begin{aligned} \langle Jkm|P_X|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\,\widetilde{m}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle Jkm| \left(P_{-1}^{(1)} - P_1^{(1)}\right) |\widetilde{J}\,\widetilde{k}\,\widetilde{m}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(2J+1)}} \left\{ C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},1-1} - C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},11} \right\} < Jk|P_Z|\widetilde{J}\,\widetilde{k} >, \end{aligned} \tag{2.2.8}$$

$$\begin{aligned} \langle Jkm|P_Y|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\,\widetilde{m}\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\langle Jkm| \left(P_{-1}^{(1)} + P_1^{(1)}\right) |\widetilde{J}\,\widetilde{k}\,\widetilde{m}\rangle \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2(2J+1)}} \left\{ C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},1-1} + C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},11} \right\} < Jk|P_Z|\widetilde{J}\,\widetilde{k} > . \end{aligned} \tag{2.2.9}$$

Если затем использовать соотношения (2.2.7)-(2.2.9) в уравнении (2.2.5) то получим [70]:

$$\sum_{m\widetilde{m}} \sum_{S} C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},1S} C^{Jm}_{\widetilde{J}\widetilde{m},1S} = (2J+1), \tag{2.2.10}$$

и нетрудно показать, что

$$\mathscr{R}^{(\widetilde{J}\,\widetilde{k})}_{(Jk)} = |\langle Jk|P_Z|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle|^2, \tag{2.2.11}$$

или

$$\mathscr{R}^{(\widetilde{J}\,\widetilde{k})}_{(Jk)} = |\langle Jk| \sum_{\alpha} k_{Z\alpha}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle|^2, \tag{2.2.12}$$

а ненулевые матричные элементы имеют вид [50]:

$$< Jk \mid k_{Zz} \mid Jk >= k \left\{ \frac{(2J+1)}{J(J+1)} \right\}^{1/2}, \tag{2.2.13}$$

$$\begin{aligned} &< Jk \mid k_{Zx} \mid Jk \pm 1 >= \pm < Jk \mid ik_{Zy} \mid Jk \pm 1 > \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{(2J+1)(J \mp k)(J \pm k+1)}{J(J+1)} \right\}^{1/2}; \end{aligned} \tag{2.2.14}$$

$$< Jk \mid k_{Zz} \mid J+1k >= \left\{ \frac{(J+k+1)(J-k+1)}{(J+1)} \right\}^{1/2}, \tag{2.2.15}$$

$$\begin{aligned} &< Jk \mid k_{Zx} \mid J+1k \pm 1 >= \pm < Jk \mid ik_{Zy} \mid J+1k \pm 1 > \\ &= \mp \frac{1}{2} \left\{ \frac{(J \pm k+1)(J \pm k+2)}{(J+1)} \right\}^{1/2}; \end{aligned} \tag{2.2.16}$$

$$< Jk \mid k_{Zz} \mid J-1k >= \left\{ \frac{(J+k)(J-k)}{J} \right\}^{1/2}, \tag{2.2.17}$$

$$\begin{aligned} &< Jk \mid k_{Zx} \mid J-1k \pm 1 >= \pm < Jk \mid ik_{Zy} \mid J-1k \pm 1 > \\ &= \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{(J \mp k)(J \mp k-1)}{J} \right\}^{1/2}. \end{aligned} \tag{2.2.18}$$

2.2.2 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в синглетном электронном состоянии: колебательно-вращательные переходы

Рассмотрим теперь физически более корректную модель с операторами дипольного момента P_A, в полной форме (2.2.3) и обратимся к некоторым положе-

ниям общей теории эффективного гамильтониана [62, 71, 75]. Предположим, что мы хотим решить уравнение Шрёдингера с колебательно-вращательным гамильтонианом [62, 71]:

$$H|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \tag{2.2.19}$$

но нас интересует не полный набор собственных значений гамильтониана H,а лишь подмножество колебательно-вращательных состояний $|v, R(Jk)\rangle$, связанных с отдельным колебательным состоянием (v). В этом случае, согласно теории эффективных гамильтонианов, исходная задача заменяется (разумеется, это не означает её фактического решения, которое в принципе является чрезвычайно сложной проблемой) уравнением Шрёдингера:

$$\begin{aligned} \widetilde{H} \mid v', R_i(Jk)\rangle &= \delta_{vv'} E^{(v)}_{R_i(JK)} \mid v, R_i(Jk)\rangle \\ &= \delta_{vv'} E^{(v)}_{Ri(Jk)} \mid v\rangle \mid R_i(Jk)\rangle, \end{aligned} \tag{2.2.20}$$

набор собственных колебательно-вращательных энергий $E^{(v)}_{R_i(Jk)}$ который полностью совпадает с соответствующим подмножеством собственных значений уравнения (2.2.19); в уравнении (2.2.20) $\mid v >$ и $\mid R_i(Jk) >$ - чисто колебательные и чисто вращательные функции (последние зависят от квантовых чисел J и k в МСК). Такой оператор $\widetilde{H}$, обычно представляемый в форме:

$$\widetilde{H} = G^{+} H G \tag{2.2.21}$$

где G - унитарный колебательно-вращательный оператор. Оператор $\widetilde{H}$ называется эффективным вращательным оператором колебательного состояния (v) молекулы [62, 71, 75]. Очевидно, что функции $\mid v, R_i(Jk) >$ из (2.2.20) связаны с соответствующими функциями $\mid \psi_i >$ из (2.2.19) соотношением:

$$\mid \psi_i\rangle = G \mid v, R_i(Jk)\rangle. \tag{2.2.22}$$

Принимая во внимание, что вращательные части $\mid R_i(Jk) >$ собственных функций $\mid v >\mid R_i(Jk) >$ эффективного оператора $\widetilde{H}$могут быть представлены в виде суперпозиций функций $\mid Jk' >$, фигурирующих в уравнении (2.2.11), как

показано в:

$$\mid R_i(Jk)\rangle = \sum_{\widetilde{k}} B^i_{J\widetilde{k}} \mid J\widetilde{k}\rangle. \tag{2.2.23}$$

можно сконструировать новые функции:

$$\mid R_i(Jkm)\rangle = \sum_{k'} B^i_{Jk'} \mid Jk'm\rangle, \tag{2.2.24}$$

использовать их в уравнении (2.2.2), и провести преобразования, аналогичные преобразованиям из раздела 2.2.1. В результате нетрудно получить следующий аналог уравнения (2.2.11), но уже для колебательно-вращательного перехода:

$$\mathscr{R}^{(\widetilde{v},\ \widetilde{R}_j(\widetilde{J}\ \widetilde{k}))}_{(v,\ R_i(Jk))} = \mid \langle v, R_i(Jk) \mid \left\{G^+ P_Z G\right\} \mid \widetilde{v}, \widetilde{R}_j(\widetilde{J}\ \widetilde{k})\rangle \mid^2 . \tag{2.2.25}$$

В свою очередь, учитывая, что $\sum_v \mid v\rangle\langle v \mid = 1$, оператор $G^+ P_Z G$ в уравнении (2.2.25) может быть переписан в виде:

$$G^+ P_Z G = \sum_{v'\ \widetilde{v}'} \mid v'\rangle \left(\langle v' \mid G^+ P_Z G \mid \widetilde{v}'\rangle\right) \langle \widetilde{v}' \mid . \tag{2.2.26}$$

Чисто вращательный оператор ${}^{(v'-\widetilde{v}')}\mathscr{P}_Z = \langle v' \mid G^+ P_Z G \mid \widetilde{v}'\rangle$ обычно называется оператором эффективного дипольного момента для полосы $(\widetilde{\nu}-\nu)$.Поскольку для молекулы XY_2 (C_{2v}) симметрия колебательных функций $\mid v\rangle$ может быть A_1 или B_1, реализуются только два типа операторов эффективного дипольного момента: ${}^{(v'-\widetilde{v}')}\mathscr{P}^{A_2}_Z$ для параллельных полос и ${}^{(v'-\widetilde{v}')}\mathscr{P}^{B_2}_Z$для перпендикулярных полос. В обоих случаях, с общей точки зрения [62], оператор эффективного дипольного момента может быть записан в форме:

$${}^{(v-\widetilde{v})}\mathscr{P}^{\gamma}_Z = \frac{1}{2}\left\{\sum_{\alpha} k^{\Gamma}_{Z\alpha}, \sum_{p+q+r=0}^{\infty} \mu^{(v-\widetilde{v})}_{pqr}\left(J^p_x J^q_y J^r_z + J^r_z J^q_y J^p_x\right)^{\widetilde{\Gamma}}\right\}^{\gamma}_{+}, \tag{2.2.27}$$

где используется форма антикоммутатора ${}^{(v-\widetilde{v})}\mathscr{P}^{\gamma}_Z$ в силу требования эрмитовости, а величины $\mu^{(v-\widetilde{v})}_{pqr}$ имеют различные порядки малости. Практически полезные выражения для операторов и их матричных элементов для параллельных и перпендикулярных полос были впервые систематизированы в работе [33] и воспроизведены в таблицах 2.2.1 и 2.2.2. Эти результаты стали основой для многочисленных

спектроскопических исследований молекул типа асимметричного волчка.

Таблица 2.2.1 – Операторы и матричные элементы для перпендикулярной полосы $(\Delta k = \pm 1)$ (воспроизведено из. [33]).

j	${}^{v}A_j$	n	$\langle JK\|{}^{v}A_j\|J+\Delta J\ K+n\Delta K\rangle$; $\Delta K=\pm 1$	
1	φ_x	1	$\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0,\pm 1$
2	$\{\varphi_x, J^2\}$	1	$[J(J+1)+(J+\Delta J)(J+\Delta J+1)]$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0,\pm 1$
3	$\{\varphi_x, J_z^2\}$	1	$[K^2+(K+\Delta K)^2]$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0,\pm 1$
4	$\{i\varphi_y, J_z\}$	1	$(1+2K\Delta K)$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0,\pm 1$
5	$\{\varphi_z, iJ_y\}$	1	$(1+2K\Delta K)\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$(1+2K\Delta K-2m)\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm 1$
6	$\{\varphi_z, J_xJ_z+J_zJ_x\}$	1	$(1+2K\Delta K)^2\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$(1+2K\Delta K)(1+2K\Delta K-2m)$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm 1$
7	$\frac{1}{2}\big[\{\varphi_x, J_{xy}^2\}$ $-\{i\varphi_y, i(J_xJ_y+J_yJ_x)\}\big]$	1	$[J(J+1)-K\Delta K-K^2-1]\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$-[m(m-1)-(2m-1)K\Delta K+K^2+1]$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm 1$
	$\frac{1}{2}\big[\{\varphi_x, J_{xy}^2\}$ $+\{i\varphi_y, i(J_xJ_y+J_yJ_x)\}\big]$		$[(J-K\Delta K-1)(J-K\Delta K-2)(J+K\Delta K+2)(J+K\Delta K+3)]^{1/2}$	
8		3	$\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$[(m-K\Delta K-1)(m-K\Delta K-2)(m+K\Delta K+2)(m+K\Delta K+3)]^{1/2}$	
			$\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm 1$

Таблица 2.2.2 – Операторы и матричные элементы для параллельной полосы ($\Delta k = 0$) (воспроизведено из [33]).

j	${}^{v}A_j$	n	$\langle JK\|{}^{v}A_j\|J+\Delta J\ K+n\Delta K\rangle$; $\Delta K=\pm1$	
1	φ_z	0	$\langle JK\|\varphi_z\|J+\Delta J\ K\rangle$	$\Delta J=0,\pm1$
2	$\{\varphi_z, J^2\}$	0	$[J(J+1)+(J+\Delta J)(J+\Delta J+1)]$ $\times\langle JK\|\varphi_z\|J+\Delta J\ K\rangle$	$\Delta J=0,\pm1$
3	$\{\varphi_z, J_z^2\}$	0	$2K^2\langle JK\|\varphi_z\|J+\Delta J\ K\rangle$	$\Delta J=0,\pm1$
4	$\frac{1}{2}\big[\{\varphi_x, iJ_y\}$ $-\{i\varphi_y, J_x\}\big]$	0	0	$\Delta J=0$
		0	$m\langle JK\|\varphi_z\|J+\Delta J\ K\rangle$	$\Delta J=\pm1$
5	$\frac{1}{2}\{\varphi_x, J_xJ_z+J_zJ_x\}$ $-\frac{1}{2}\{i\varphi_y, i(J_yJ_z+J_zJ_y)\}$	0	$[2(J(J+1)-K^2)-1]\langle JK\|\varphi_z\|J\ K\rangle$	$\Delta J=0$
			$-(1+2K^2)\langle JK\|\varphi_z\|J+\Delta J\ K\rangle$	$\Delta J=\pm1$
6	$\frac{1}{2}\big[\{\varphi_x, iJ_y\}$ $+\{i\varphi_y, J_x\}\big]$	2	$\Delta K[(J-K\Delta K-1)(J+K\Delta K+2)]^{1/2}$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$\Delta K[(m-K\Delta K-1)(m+K\Delta K+2)]^{1/2}$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm1$
7	$\frac{1}{2}\{\varphi_x, J_xJ_z+J_zJ_x\}$ $+\frac{1}{2}\{i\varphi_y, i(J_yJ_z+J_zJ_y)\}$	2	$2(K+\Delta K)[(J-K\Delta K-1)(J+K\Delta K+2)]^{1/2}$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$2(K+\Delta K)[(m-K\Delta K-1)(m+K\Delta K+2)]^{1/2}$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm1$
8	$\{\varphi_z, J_{xy}^2\}$	2	$2(K+\Delta K)[(J-K\Delta K-1)(J+K\Delta K+2)]^{1/2}$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=0$
			$-2\Delta K(m-1-K\Delta K)[(m-K\Delta K-1)(m+K\Delta K+2)]^{1/2}$ $\times\langle JK\|\varphi_x\|J+\Delta J\ K+\Delta K\rangle$	$\Delta J=\pm1$

2.2.3 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в дублетном электронном состоянии: спино-вращательные переходы в модели, пренебрегающей спин-вращательными взаимодействиями в операторе эффективного дипольного момента

Рассмотрим теперь объект, представляющий наибольший интерес для настоящего исследования, а именно молекулу XY_2 (C_{2v} симметрия) в дублетном электронном состоянии. Насколько нам известно, до настоящего времени в современной химической физике для описания абсолютных интенсивностей спино-вращательно-колебательных переходов в таких молекулах используется модель, которая учитывает наличие спино-вращательных взаимодействий в волновых функ-

циях нижнего и верхнего состояний рассматриваемого перехода, но пренебрегает наличием спино-вращательных взаимодействий в операторе эффективного дипольного момента (см., например, [32, 34–36]).Такой подход представляется недостаточно последовательным, если принять во внимание следующие соображения:

1. при описании молекул как в синглетных, так и в дублетных электронных состояниях принято учитывать влияние центробежного искажения вращения на оператор эффективного дипольного момента.

2. как обсуждалось выше, влияния как чисто вращательных, так и спино-вращательных центробежных эффектов на спино-вращательно-колебательные энергии асимметричных молекул в дублетных электронных состояниях практически одинаковы по порядку величины.

3. в этой связи можно ожидать, что учёт спино-вращательных взаимодействий в операторе эффективного дипольного момента позволит улучшить точность описания абсолютных интенсивностей переходов в молекуле в дублетном электронном состоянии в той же мере, в какой чисто вращательные центробежные эффекты улучшают описание абсолютных интенсивностей переходов в молекуле в синглетном электронном состоянии.

Следуя традиционному подходу [72], переход от описания абсолютной интенсивности линии молекулы в синглетном электронном состоянии к соответствующему описанию для молекулы в дублетном электронном состоянии требует некоторых изменений в общей формуле (2.2.5). А именно, необходимо заменить чисто вращательные функции $|Jkm\rangle$ на спин-вращательные функции $(|Nk\rangle \otimes |S\rangle)^J_m$. В этом случае, в соответствии с [70], матричный элемент от компоненты P_Z записывается в виде:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \left(P_Z \equiv P^{(1)}\right)^1_0 \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \\
&\equiv (\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \left(P^{(1)} \otimes 1\right)^1_0 \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \\
&= (2N+1)^{-1/2} C^{Nm}_{\widetilde{N}\widetilde{m},10} \left\{ \begin{array}{ccc} J & S & N \\ \widetilde{J} & S & \widetilde{N} \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\} (2N+1)^{1/2} (2\widetilde{N}+1)^{1/2} \\
&\times \sqrt{3} < Jk \parallel P^{(1)} \parallel \widetilde{J}\,\widetilde{k} >< S \parallel 1 \parallel S >, \qquad (2.2.28)
\end{aligned}
$$

где $< Jk \parallel P^{(1)} \parallel \widetilde{J}\,\widetilde{k} >$ может быть взят из уравнения (2.2.7), $< S \parallel 1 \parallel S >= 1$, а $\left\{ \begin{array}{ccc} J & S & N \\ \widetilde{J} & S & \widetilde{N} \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\}$ обозначают $9J-$символы группы симметрии $SO(3)$ [70]. Аналогичным образом, с учётом (2.2.6), можно получить соответствующие матричные элементы для компонент P_X и P_Y оператора дипольного момента:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km}\, P_X \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \left\{ \left(P^{(1)} \otimes 1\right)^1_{-1} - \left(P^{(1)} \otimes 1\right)^1_1 \right\} \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \qquad (2.2.29) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(C^{Nm}_{\widetilde{N}\widetilde{m},1-1} - C^{Nm}_{\widetilde{N}\widetilde{m},11} \right) \left\{ \begin{array}{ccc} J & S & N \\ \widetilde{J} & S & \widetilde{N} \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\} (2\widetilde{N}+1)^{1/2}\sqrt{3} < Jk \parallel P^1 \parallel \widetilde{J}\,\widetilde{k} >
\end{aligned}
$$

и

$$
\begin{aligned}
&(\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km}\, P_Y \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \\
&= \frac{-i}{\sqrt{2}} (\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \left\{ \left(P^{(1)} \otimes 1\right)^1_{-1} + \left(P^{(1)} \otimes 1\right)^1_1 \right\} \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \qquad (2.2.30) \\
&= \frac{-i}{\sqrt{2}} \left(C^{Nm}_{\widetilde{N}\widetilde{m},1-1} + C^{Nm}_{\widetilde{N}\widetilde{m},11} \right) \left\{ \begin{array}{ccc} J & S & N \\ \widetilde{J} & S & \widetilde{N} \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\} (2\widetilde{N}+1)^{1/2}\sqrt{3} < Jk \parallel P^1 \parallel \widetilde{J}\,\widetilde{k} > .
\end{aligned}
$$

Если теперь использовать соотношения (2.2.28)-(2.2.30) в уравнении (2.2.5) (но использовать в нём функции $(|J\rangle \otimes |S\rangle)^N_{km}$ вместо функций $|Jkm\rangle$) и принять во внимание (2.2.10), то можно получить следующий результат (численные значения $9J-$символов в уравнении (2.2.30) легко находятся на основе формул из [70]):

$$
\begin{aligned}
\mathscr{R}^{(\widetilde{N}\ \widetilde{J}\ \widetilde{k})}_{(NJk)} \quad &= 3(2N+1)(2\widetilde{N}+1) \left\{ \begin{array}{ccc} J & S=1/2 & N \\ \widetilde{J} & S=1/2 & \widetilde{N} \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\}^2 |\langle Jk|P_Z|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle|^2 \\
&\equiv \widetilde{g}(NJ, \widetilde{N}\widetilde{J}) |\langle Jk|(P_Z \equiv \sum_\alpha k_{Z\alpha})|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle|^2. \qquad (2.2.31)
\end{aligned}
$$

где $\widetilde{g}(NJ, \widetilde{N}\widetilde{J})$ - коэффициенты, явный вид которых определяется структурой

$9J-$символов и приводится в таблице 2.2.3.

Таблица 2.2.3 – Ненулевые значения коэффициентов $\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})-$ («относительные интенсивности») спин-вращательных компонент вращательных переходов.

$\widetilde{N}$	$\widetilde{J}$	J	$\Delta J=\widetilde{J}-J$	Значения
$\widetilde{N}=N-1$	$\widetilde{J}=\widetilde{N}+1/2=N-1/2$	$J=N+1/2$	$\Delta J=\Delta N$	$\frac{2N-1}{4N}$
	$\widetilde{J}=\widetilde{N}-1/2=N-3/2$	$J=N-1/2$	$\Delta J=\Delta N$	$\frac{2N+1}{4N}$
	$\widetilde{J}=\widetilde{N}+1/2=N-1/2$	$J=N-1/2$	$\Delta J\neq\Delta N$	$\frac{1}{4N^2}$
	$\widetilde{J}=\widetilde{N}-1/2=N-3/2$	$J=N+1/2$	$\Delta J\neq\Delta N$	0
$\widetilde{N}=N$	$\widetilde{J}=N+1/2$	$J=N+1/2$	$\Delta J=\Delta N$	$\frac{N(2N+3)}{4(N+1)^2}$
	$\widetilde{J}=N-1/2$	$J=N-1/2$	$\Delta J=\Delta N$	$\frac{(N+1)(2N-1)}{4N^2}$
	$\widetilde{J}=N-1/2$	$J=N+1/2$	$\Delta J\neq\Delta N$	$\frac{1}{4N(N+1)}$
	$\widetilde{J}=N+1/2$	$J=N-1/2$	$\Delta J\neq\Delta N$	$\frac{1}{4N(N+1)}$
$\widetilde{N}=N+1$	$\widetilde{J}=\widetilde{N}+1/2=N+3/2$	$J=N+1/2$	$\Delta J=\Delta N$	$\frac{2N+1}{4(N+1)}$
	$\widetilde{J}=\widetilde{N}-1/2=N+1/2$	$J=N-1/2$	$\Delta J=\Delta N$	$\frac{2N+3}{4(N+1)}$
	$\widetilde{J}=\widetilde{N}-1/2=N+1/2$	$J=N+1/2$	$\Delta J\neq\Delta N$	$\frac{1}{4(N+1)^2}$
	$\widetilde{J}=\widetilde{N}+1/2=N+3/2$	$J=N-1/2$	$\Delta J\neq\Delta N$	0

Интересно отметить, что для коэффициентов $\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})$ справедливо соотношение:

$$\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})\approx\frac{1}{2}g(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J}), \tag{2.2.32}$$

где $g(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})$ - аналогичные коэффициенты из работы [34], при этом различия между $\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})$ и соответствующими значениями $g(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})$ очень близки к нулю, но не равны. Данное обстоятельство практически не влияет на результат опи-

сания абсолютных спин-вращательно-колебательных переходов, но, тем не менее, приводит к другим (изменённым на множитель, близкий к $\sqrt{2}$)значениям параметров эффективного дипольного момента, которые могут быть получены из анализа экспериментальных данных. Важно также, что для любого из трёх мультиплетов ($\widetilde{N} = N, N \pm 1$) в таблице 2.2.3, суммы соответствующих $\widetilde{g}-$коэффициентов всегда очень близки к 1. Это обстоятельство даёт возможность интерпретировать значения $\widetilde{g}(NJ, \widetilde{N}\widetilde{J})$из таблицы 2.2.3 как коэффициенты распределения абсолютных интенсивностей перехода $|NJk\rangle \to |\widetilde{N}\ \widetilde{J}\ \widetilde{k}\rangle$ между его спин-вращательными компонентами.

2.2.4 Абсолютная интенсивность изолированной линии для молекулы XY_2 (C_{2v}) в дублетном электронном состоянии: спино-вращательные переходы с учётом зависимости оператора P_Z-от колебаний

Рассмотрим теперь более корректную модель оператора дипольного момента в форме разложения (2.2.3), которая учитывает зависимость от молекулярных колебаний, и свяжем её с преобразованиями и рассуждениями из раздела 2.2.2. Поскольку оператор (2.2.21) зависит не только от вращательных, но и от спиновых переменных, поэтому аналог уравнения (2.2.20) должен иметь вид:

$$\begin{aligned}\widetilde{H} \mid v', R_i(Nk, SJ)\rangle \quad &= \delta_{vv'} E^{(v)}_{v,R_i(Nk,SJ)} \mid v, R_i(Nk, SJ)\rangle \\ &= \delta_{vv'} E^{(v)}_{v,R_i(Nk,SJ)} \mid v\rangle \mid R_i(Nk, SJ)\rangle, \qquad (2.2.33)\end{aligned}$$

где $\mid v\rangle \mid R_i(Nk, SJ)\rangle$ представляют собой собственные функции эффективного спин-вращательного гамильтониана типа (2.2.20) (подробности относительно эффективного спино-вращательного гамильтониана можно найти, например, в работах [29–31]). В этом случае основное уравнение (2.2.5) также следует модифицировать к виду:

$$\begin{aligned}&\mathscr{R}^{(\widetilde{v},\ \widetilde{R}_j(\widetilde{N}\ \widetilde{k},\ S\ \widetilde{J}))}_{(v,R_i(Nk,SJ))} = \\ &= \sum\nolimits_{m\widetilde{m}\lambda} \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \langle v \mid \left(G^+ P^{(1)} G\right)^1_\lambda \mid \widetilde{v}\rangle \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \right|^2, \quad (2.2.34)\end{aligned}$$

или выполняя преобразования, аналогичные тем, что привели от (2.2.7)-(2.2.10):

$$\mathscr{R}^{(\widetilde{v},\ \widetilde{R}_j(\widetilde{N}\ \widetilde{k},\ S\ \widetilde{J}))}_{(v,R_i(Nk,SJ))} = \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_k \, \| \langle v \mid \left(G^+ P^{(1)} G\right)^1 \mid \widetilde{v}\rangle \| \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}} \right|^2$$

$$= \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_k \sum_\alpha \left\{ \frac{1}{2} k^\Gamma_{Z\alpha}, \sum_{p+q+r=0}^{\infty} {}^{(\alpha)}\mu^{(v-\widetilde{v})}_{pqr} \left(J^p_x J^q_y J^r_z + J^r_z J^q_y J^p_x\right)^{\widetilde{\Gamma}} \right. \right. \tag{2.2.35}$$

$$\left. \left. + \sum_{p+q+r=1}^{\infty} \sum_\beta^{x,y,z} {}^{(\alpha)}\mu^{(v-\widetilde{v})}_{pqr\beta} \left(J^p_x J^q_y J^r_z S_\beta + S_\beta J^r_z J^q_y J^p_x\right)^{\widetilde{\Gamma}} \right\}^\gamma_+ \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}} \right|^2$$

$$= \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_k \sum_\alpha \left\{ \frac{1}{2} k^\Gamma_{Z\alpha}, {}^{(\alpha)}\mu^{\widetilde{\Gamma}}_{\text{вращ}} + {}^{(\alpha)}\mu^{\widetilde{\Gamma}}_{\text{спин-вращ}} \right\}^\gamma_+ \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}} \right|^2.$$

где $\gamma = (\Gamma \times \widetilde{\Gamma})$, В правой части (2.2.35) опущен член, зависящий только от операторов S_α поскольку он даёт лишь несущественную добавку к главным параметрам эффективного дипольного момента $\mu^{(v-\widetilde{v})}_{000}$. Прежде чем продолжить, сделаем следующее замечание относительно главного члена $\sum_\alpha {}^\alpha\mu^{(v-\widetilde{v})}_{000} k^\Gamma_{Z\alpha}$. Если вернуться к формулам (2.2.28) - (2.2.30) и использовать общее соотношение:

$$(\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \left(P^{(1)}_\lambda\right) \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} =$$

$$= (2N+1)^{-1/2} C^{Nm}_{\widetilde{N}\widetilde{m},1\lambda} \, (\langle J| \otimes \langle S|)^N_k \, \|P^{(1)}\| \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}, \tag{2.2.36}$$

то нетрудно получить равенство:

$$\sum_{m,\widetilde{m},\lambda} \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_{km} \left(P^{(1)}_\lambda\right) \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}\ \widetilde{m}} \right|^2 =$$

$$= \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_k \, \|P^{(1)}\| \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}} \right|^2$$

$$= \left| (\langle J| \otimes \langle S|)^N_k \left(\sum_\alpha k_{Z\alpha}\right) \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}} \right|^2. \tag{2.2.37}$$

Из сравнения (2.2.37) и (2.2.31) следует связь:

$$(\langle J| \otimes \langle S|)_k^N \left(\sum_\alpha k_{Z\alpha} \right) \left(|\widetilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_{\widetilde{k}}^{\widetilde{N}}$$
$$= \sqrt{\widetilde{g}(NJ, \widetilde{N}\widetilde{J})}\, \langle Jk| \left(\sum_\alpha k_{Z\alpha} \right) |\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle, \qquad (2.2.38)$$

левая часть которой представляет собой не что иное, как главную часть эффективного оператора в уравнении (2.2.35).

Поскольку оператор $\mu_{\text{вращ}}^{\widetilde{\Gamma}}$ в (2.2.35) зависит только от вращательных операторов, он и его матричные элементы не отличаются от соответствующих результатов, обсуждавшихся в разделе 2.2.4. Что касается спино-вращательных эффектов, описываемых оператором $\mu_{\text{спин-вращ}}^{\widetilde{\Gamma}}$, которые ранее в литературе не рассматривались, их главные части (пропорциональные произведениям $R_\alpha S_\beta$) анализируются ниже на основе свойств симметрии рассматриваемой молекулы. В этом и последующих разделах используются обозначения R_0^1, $R_{\mp 1}^1$ для операторов вращательного углового момента в терминах теории неприводимых тензорных наборов. Для молекулы XY_2 (C_{2v}) компоненты R_α ($\alpha = x, y, z$) в молекулярной системе координат относятся к различным неприводимым представлениям, как показано в:

$$R_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_{-1}^{(1)} - R_1^{(1)}) \in A_2,$$
$$R_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(R_{-1}^{(1)} + R_1^{(1)}) \in B_1, \qquad (2.2.39)$$
$$R_z = R_0^{(1)} \in B_2.$$

где A_2, B_1 и B_2 неприводимыми представлениями точечной группы симметрии C_{2v}.

Принимая во внимание симметрию операторов R_α и S_β (очевидно, что $S_x \in A_2$, $S_y \in B_1$, $S_z \in B_2$), нетрудно получить симметризованные комбинации различных произведений операторов J_α и S_β. Соответствующие соотношения приведены в (2.2.40) - (2.2.44):

$$(R \cdot S) \equiv \sum_\alpha R_\alpha S_\alpha \in A_1, \qquad R_z S_z \in A_1, \qquad (2.2.40)$$

$$(R_xS_x - R_yS_y) = (R_1^{(1)}S_1^{(1)} + R_{-1}^{(1)}S_{-1}^{(1)}) = \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_2^2 + \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_{-2}^2 \in A_1, \quad (2.2.41)$$

$$(R_xS_y + R_yS_x) = i(R_1^{(1)}S_1^{(1)} - R_{-1}^{(1)}S_{-1}^{(1)}) = i\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_2^2 - i\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_{-2}^2 \in B_2, \quad (2.2.42)$$

$$(R_xS_z + R_zS_x) = R_0^{(1)}(S_{-1}^{(1)} - S_1^{(1)}) + (R_{-1}^{(1)} - R_1^{(1)})S_0^{(1)} = 2\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_{-1}^2 - 2\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_1^2 \in B_1, \quad (2.2.43)$$

и

$$(R_yS_z + R_zS_y) = R_0^{(1)}(S_{-1}^{(1)} - S_1^{(1)}) - (R_{-1}^{(1)} - R_1^{(1)})S_0^{(1)} = 2i\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_{-1}^2 + 2i\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)}\right)_1^2 \in A_2. \quad (2.2.44)$$

Следуя уравнению (2.2.26) и последующему обсуждению, можно ожидать, что симметрия γ в уравнении (2.2.35) равна A_2 для параллельной полосы (симметрия состояний $\mid v\rangle$ и $\mid \widetilde{v}\rangle$ одинакова) или B_2 для перпендикулярной полосы (симметрия состояний различна). В следующих разделах рассматриваются оба типа полос с учётом (2.2.40) - (2.2.44) и симметрии операторов $k_{Z\alpha}^{\Gamma}$.

2.2.5 Параллельные колебательно-вращательные полосы

Как уже упоминалось, индекс γ в уравнении (2.2.35) для параллельной полосы равен A_2. Это означает, что оператор $\frac{1}{2}\left\{\sum_\alpha k^{\Gamma}_{Z\alpha},\ \mu^{\widetilde{\Gamma}}_{\text{спин-вращ}}\right\}^{A_2}_{+}$ в (2.2.35) следует представить в виде:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\left\{\sum_\alpha k^{\Gamma}_{Z\alpha},\ \mu^{\widetilde{\Gamma}}_{\text{спин-вращ}}\right\}^{A_2}_{+} &= \frac{1}{2}\Big\{k_{Zx},\ \widetilde{\mu}_1^{(v-\widetilde{v})}(R\cdot S)+\widetilde{\mu}_2^{(v-\widetilde{v})}(R_zS_z)\\ &+\widetilde{\mu}_3^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_x-R_yS_y)\Big\}_+\\ &+\frac{1}{2}\Big\{k_{Zy},\ \widetilde{\mu}_4^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_y+R_yS_x)\Big\}_+\\ &+\frac{1}{2}\Big\{k_{Zz},\ \widetilde{\mu}_5^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_z+R_zS_x)\Big\}_+ .\end{aligned} \tag{2.2.45}$$

Если применить первый член оператора из (2.2.45) в в правой части (2.2.35), то после некоторых преобразований можно получить результат:

$$\begin{aligned}&(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\ \frac{1}{2}\Big\{k_{Zx},\ \widetilde{\mu}_1^{(v-\widetilde{v})}(R\cdot S)\Big\}_+\ \Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}} =\\ &=\frac{1}{2}\widetilde{\mu}_1^{(v-\widetilde{v})}\sum_{J'N'k'}\Bigg\{\Bigg[(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\left\{k_{Zx}\right\}(|J'\rangle\otimes|S\rangle)^{N'}_{k'}\Bigg]\\ &\times\Bigg[(\langle J'|\otimes\langle S|)^{N'}_{k'}\left\{(R\cdot S)\right\}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Bigg]\Bigg\}\\ &+\frac{1}{2}\widetilde{\mu}_1^{(v-\widetilde{v})}\sum_{J'N'k'}\Bigg\{\Bigg[(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\left\{(R\cdot S)\right\}(|J'\rangle\otimes|S\rangle)^{N'}_{k'}\Bigg]\\ &\times\Bigg[(\langle J'|\otimes\langle S|)^{N'}_{k'}\left\{k_{Zx}\right\}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Bigg]\Bigg\} =\\ &=\mu_1^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \ \langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle\\ &\times\big[\widetilde{J}(\widetilde{J}+1)-\widetilde{N}(\widetilde{N}+1)+J(J+1)-N(N+1)-2S(S+1)\big],\end{aligned} \tag{2.2.46}$$

здесь $(\widetilde{k}=k\pm1)$, и все коэффициенты из вычисленных матричных элементов, а также значение $\widetilde{\mu}_1^{(v-\widetilde{v})}$–собраны в новом параметре $\mu_1^{(v-\widetilde{v})}$. Аналогичным образом могут быть легко получены ненулевые матричные элементы второго члена

уравнения (2.2.45) в следующем виде:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^{N}_{k}\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zx},\ \widetilde{\mu}_{2}^{(v-\widetilde{v})}(R_zS_z)\Big\}_{+}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}=\\
&=\mu_{2}^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \ \langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle=\\
&\times\Big\{\frac{k^2}{N(N+1)}\big[J(J+1)-N(N+1)-S(S+1)\big]\\
&+\frac{\widetilde{k}^2}{\widetilde{N}(\widetilde{N}+1)}\big[\widetilde{J}(\widetilde{J}+1)-\widetilde{N}(\widetilde{N}+1)-S(S+1)\big]\Big\},
\end{aligned}
\tag{2.2.47}
$$

где по-прежнему $(\widetilde{k}=k\pm1)$.

Что касается трёх оставшихся членов в (45), то определение их матричных элементов представляет собой непростую задачу. Для её решения необходимо некоторое предварительное обсуждение. Как видно из (2.2.46) и (2.2.47), эти члены дают лишь поправки к главным частям $\sqrt{\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \ \langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle$ переходов с $\Delta k=\pm1$.В этом случае, если принять во внимание таблицу 2.2.3), нетрудно заметить, что значения коэффициентов $\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})$ с $\Delta J\neq\Delta N$ значительно меньше значений коэффициентов с $\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})$ с $\Delta J=\Delta N$. Учитывая, что сами обсуждаемые центробежные спино-вращательные поправки являются малыми поправками к главным членам, в дальнейшем мы не будем принимать во внимание эффекты, которым в таблице 2.2.3 соответствуют члены с $\Delta J\neq\Delta N$. Также следует учесть очевидный факт, что матричные элементы операторов из уравнений (2.2.41)-(2.2.42) отличны от нуля только при $\Delta k=\pm2$ и $\Delta N=0,\pm1$, а матричные элементы операторов (2.2.43) и (2.2.44)-только при $\Delta k=\pm1$ и $\Delta N=0,\pm1$. Принимая всё это во внимание, после некоторых преобразований можно получить следующий общий результат для третьего члена уравнения (2.2.45):

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zx},\ \widetilde{\mu}_3^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_x-R_yS_y)\Big\}_+\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\\
&=\frac{1}{2}\widetilde{\mu}_3^{(v-\widetilde{v})}\sum_{J'N'k'}\Bigg\{\Big[(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\left\{k_{Zx}\right\}(|J'\rangle\otimes|S\rangle)^{N'}_{k'}\Big]\\
&\qquad\times\Big[(\langle J'|\otimes\langle S|)^{N'}_{k'}\left\{(R^{(1)}_1S^{(1)}_1+R^{(1)}_{-1}S^{(1)}_{-1})\right\}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Big]\Bigg\}\\
&+\frac{1}{2}\widetilde{\mu}_3^{(v-\widetilde{v})}\sum_{J'N'k'}\Bigg\{\Big[(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\left\{(R^{(1)}_1S^{(1)}_1+R^{(1)}_{-1}S^{(1)}_{-1})\right\}(|J'\rangle\otimes|S\rangle)^{N'}_{k'}\Big]\\
&\qquad\times\Big[(\langle J'|\otimes\langle S|)^{N'}_{k'}\left\{k_{Zx}\right\}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Big]\Bigg\}\\
&=\mu_3^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,L\widetilde{J})}\ \ \langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,l\rangle\\
&\quad\times\Bigg\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)^L_l\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_2+\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{-2}\Big]\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Bigg\}\\
&+\mu_3^{(v-\widetilde{v})}\Bigg\{(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_2+\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{-2}\Big](|J\rangle\otimes|S\rangle)^M_m\Bigg\}\\
&\quad\times\sqrt{\widetilde{g}(MJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \ \langle Jm|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle. \qquad (2.2.48)
\end{aligned}
$$

Из (2.2.48) видно, что в конечном результате исходное суммирование отсутствует. Индексы удовлетворяют следующим соотношениям: $\widetilde{k}=k\pm3$ или $\widetilde{k}=k\pm1$; $\widetilde{N}=N+\Delta N$ ($\Delta N=0,\pm1,\pm2$); $\widetilde{J}=J+\Delta J$ ($\Delta J=0,\pm1$); $L=N+\Delta J$, $M=\widetilde{N}-\Delta J$. Возможные комбинации индексов для ненулевых значений матричных элементов приведены в таблице 2.2.4, и ненулевые матричные элементы операторов $(R^1\otimes S^1)^2_{\pm2}$ имеют вид:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{\pm2}(|J\rangle\otimes|S\rangle)^N_{\widetilde{k}=k\mp2}= \qquad (2.2.49)\\
&=(-1)^{2(N-J)}\frac{(2N+1)}{4J(2J+1)}\left\{(N\pm k-1)(N\pm k)(N\mp k+1)(N\mp k+2)\right\}^{1/2},
\end{aligned}
$$

и

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{\pm2}(|J\rangle\otimes|S\rangle)^{(N+\Delta N)}_{\widetilde{k}=k\mp2}=\frac{\Delta N(k-\widetilde{k})}{4} \qquad (2.2.50)\\
&\times\left\{\frac{(N\pm k)(N\mp k+1)[(N+1)+\Delta N(2\mp k)][N+\Delta N(2\mp k)]}{(2J+1)(2J+2+\Delta N)}\right\}^{1/2}.
\end{aligned}
$$

Таблица 2.2.4 – Возможные комбинации индексов для ненулевых значений элементов матрицы, уравнения (2.2.48) и (2.2.51)[a)].

$\Delta N = \widetilde{N} - N$	J	$\Delta J = \widetilde{J} - J$	L	M
0	$N \pm 1/2$	0	N	N
	$N - 1/2$	1	$N + 1$	$N - 1$
	$N + 1/2$	-1	$N - 1$	$N + 1$
1	$N + 1/2$	0	N	$N + 1$
	$N \pm 1/2$	1	$N + 1$	N
-1	$N - 1/2$	0	N	$N - 1$
	$N \pm 1/2$	-1	$N - 1$	N
2	$N + 1/2$	1	$N + 1$	$N + 1$
-2	$N - 1/2$	-1	$N - 1$	$N - 1$

[1] [a)] Только 4 комбинации $\Delta l = l - k$ и $\Delta m = m - k$ доступны: для $\Delta k = +3$, $\Delta l = +1$ и $\Delta m + 2$; для $\Delta k = +1$, $\Delta l = -1$ и $\Delta m + 2$; для $\Delta k = -1$, $\Delta l = +1$ и $\Delta m - 2$; и для $\Delta k = -3$, $\Delta l = -1$ и $\Delta m - 2$;

Из сравнения правых частей уравнений (2.2.49)-(2.2.50) видно, что все они являются величинами одного порядка и приблизительно пропорциональны N. Принимая во внимание, что, во-первых, $\mu_3^{(v-\widetilde{v})}$ в уравнении (2.2.48) является малым параметром по сравнению с главным $\mu_1^{(v-\widetilde{v})}$, во-вторых, в (2.2.48) величина $(N - M) = (J - \widetilde{J})$, можно заключить, что влияние членов типа (2.2.48) на абсолютные интенсивности линий рассматриваемой молекулы имеет тот же порядок величины, что и влияние главных частей $\mu_1^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ, M\widetilde{J})}\ \ \langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\ k\rangle$ для условия $(N - M) \neq (J - \widetilde{J})$ («запрещённые» переходы). Что касается «разрешённых» переходов, где $(N - M) = (J - \widetilde{J})$, уравнение (2.2.48) даёт лишь малые поправки к главным членам (которые, тем не менее, могут значительно возрастать с увеличением квантового числа N). В то же время для «запрещённых» переходов уравнение (2.2.48) даёт результаты, сравнимые по порядку величины с такими «главными» частями. Более того, как видно из таблицы 2.2.3),«главные» части «запрещённых» переходов убывают как $1/N^2$ с ростом квантового числа N, тогда как величины (2.2.48) возрастают пропорционально N. Это можно рассматривать как важное следствие полученного результата. Ещё одним интересным следствием является тот факт, что уравнение (2.2.48) допускает переходы со значениями $\Delta k = \pm, 3$ или $\Delta N = \pm 2$, которые отсутствуют при описании формулами, использующими данные из таблицы 2.2.3. Так же как и для «запрещённых» переходов с $\Delta k = \pm 1$ и $\Delta N = 0, \pm 1$, соответствующие величины для «разрешенных» переходов с $\Delta k = \pm 3$ или $\Delta N = \pm 2$ возрастают с ростом N.

Аналогичное рассмотрение четвёртого члена в (2.2.45) приводит к результату:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)_k^N\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zy},\widetilde{\mu}_4^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_y+R_yS_x)\Big\}_+\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)_{\widetilde{k}}^{\widetilde{N}}\\
&=\mu_4^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,M\widetilde{J})}\;\langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,l\rangle(l-k)\\
&\times\Big\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)_l^M\,\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_2^2-\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_{-2}^2\Big]\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)_{\widetilde{k}}^{\widetilde{N}}\Big\}\\
&+\mu_4^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,M\widetilde{J})}\;\langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,l\rangle(l-k)\qquad(2.2.51)\\
&\times\Big\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)_l^M\,\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_2^2-\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_{-2}^2\Big]\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)_{\widetilde{k}}^{\widetilde{N}}\Big\},
\end{aligned}
$$

где использовано известное соотношение (см. [50]):

$$
\langle Jk|ik_{Zy}|\widetilde{J}\,l\rangle=(l-k)\langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,l\rangle.\qquad(2.2.52)
$$

Наконец, для пятого члена (2.2.45) можно получить следующее выражение:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)_k^N\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zx},\widetilde{\mu}_5^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_z+R_zS_x)\Big\}_+\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)_{\widetilde{k}}^{\widetilde{N}}\\
&=\mu_5^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,L\widetilde{J})}\;\langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,l\rangle\\
&\times\Big\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)_l^L\,\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_{-1}^2-\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_1^2\Big]\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)_{\widetilde{k}}^{\widetilde{N}}\Big\}\\
&+\mu_5^{(v-\widetilde{v})}\Big\{(\langle J|\otimes\langle S|)_k^N\,\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_{-1}^2-\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_1^2\Big](|J\rangle\otimes|S\rangle)_m^M\Big\}\\
&\times\sqrt{\widetilde{g}(MJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\;\langle Jm|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle,\qquad(2.2.53)
\end{aligned}
$$

Здесь описываются слабые «запрещённые» переходы с $\Delta k=0,\pm2$. Индексы в (2.2.53) удовлетворяют условиям: $\widetilde{k}=k$, или $\widetilde{k}=k\pm2$; $\widetilde{N}=N+\Delta N$ ($\Delta N=0,\pm1,\pm2$); $\widetilde{J}=J+\Delta J$ ($\Delta J=0,\pm1$); $L=N+\Delta J$, $M=\widetilde{N}-\Delta J$. Ненулевые матричные элементы операторов $(R^{(1)}\otimes S^{(1)})_{\pm1}^2$ даются формулами:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)_k^N\,\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)_{\pm1}^2\,(|J\rangle\otimes|S\rangle)_{\widetilde{k}=k\mp1}^N\\
&=(-1)^{2(N-J)}\frac{(2N+1)(1\mp2k)}{4J(2J+1)}\left\{(N\pm k)(N\mp k+1)\right\}^{1/2}\qquad(2.2.54)
\end{aligned}
$$

и

$$(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\left(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\right)^2_{\pm1}(|J\rangle\otimes|S\rangle)^{(N+\Delta N)}_{\widetilde{k}=k\mp1}$$
$$=\frac{\Delta N(k-\widetilde{k})(N\mp2k+1)}{4}\left\{\frac{(N\mp k+1)[N+\Delta N(2\mp k)]}{(2J+1)(2J+2+\Delta N)}\right\}^{1/2} \quad (2.2.55)$$

2.2.6 Перпендикулярные колебательно-вращательные полосы

Как обсуждалось выше, для перпендикулярной колебательно-вращательной полосы индекс γ в уравнении (2.2.35) равен B_2. Это означает, что аналог уравнения (2.2.45) для перпендикулярной полосы должен быть записан в виде:

$$\frac{1}{2}\left\{\sum_\alpha k^\Gamma_{Z\alpha},\ \mu^{\widetilde{\Gamma}}_{\text{спин-вращ}}\right\}^{B_2}_+ = \frac{1}{2}\Big\{k_{Zz},\ \widetilde{\mu}^{(v-\widetilde{v})}_1(R\cdot S)+\widetilde{\mu}^{(v-\widetilde{v})}_2(R_zS_z)$$
$$+\widetilde{\mu}^{(v-\widetilde{v})}_3(R_xS_x-R_yS_y)\Big\}_+$$
$$+\frac{1}{2}\Big\{k_{Zy},\ \widetilde{\mu}^{(v-\widetilde{v})}_4(R_yS_z+R_zS_y)\Big\}_+$$
$$+\frac{1}{2}\Big\{k_{Zx},\ \widetilde{\mu}^{(v-\widetilde{v})}_5(R_xS_z+R_zS_x)\Big\}_+. \quad (2.2.56)$$

Тем же способом, что и в разделе 2.2.5, можно показать, что для первых двух операторов в (2.2.56) соответствующие матричные элементы имеют ту же форму, что и (2.2.46)-(2.2.47), если заменить в них значения $\langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle$ на $\langle Jk|k_{Zz}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle$, то получим:

$$(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zz},\ \widetilde{\mu}^{(v-\widetilde{v})}_1(R\cdot S)\Big\}_+\left(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\right)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}$$
$$=\mu^{(v-\widetilde{v})}_1\sqrt{\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \langle Jk|k_{Zz}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle \quad (2.2.57)$$
$$\times\left[\widetilde{J}(\widetilde{J}+1)-\widetilde{N}(\widetilde{N}+1)+J(J+1)-N(N+1)-2S(S+1)\right]$$

и

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^{N}_{k}\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zz},\;\widetilde{\mu}_{2}^{(v-\widetilde{v})}(R_zS_z)\Big\}_{+}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\\
&=\mu_{2}^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\;\langle Jk|k_{Zz}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle\\
&\times\Big\{\frac{k^2}{N(N+1)}\big[J(J+1)-N(N+1)-S(S+1)\big]\\
&\quad+\frac{\widetilde{k}^2}{\widetilde{N}(\widetilde{N}+1)}\big[\widetilde{J}(\widetilde{J}+1)-\widetilde{N}(\widetilde{N}+1)-S(S+1)\big]\Big\}. \qquad (2.2.58)
\end{aligned}
$$

Здесь, конечно, следует учитывать, что $(\widetilde{k}=k)$.

Для третьего члена в (2.2.56) использование схемы из раздела 2.2.5 даёт следующий результат:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^{N}_{k}\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zz},\;\widetilde{\mu}_{3}^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_x-R_yS_y)\Big\}_{+}\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\\
&=\mu_{3}^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,L\widetilde{J})}\;\langle Jk|k_{Zz}|\widetilde{J}\,k\rangle\\
&\times\Big\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)^{L}_{l=k}\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^{2}_{2}+\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^{2}_{-2}\Big]\Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Big\}\\
&+\mu_{3}^{(v-\widetilde{v})}\Big\{(\langle J|\otimes\langle S|)^{N}_{k}\Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^{2}_{2}+\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^{2}_{-2}\Big](|J\rangle\otimes|S\rangle)^{M}_{m=\widetilde{k}}\Big\}\\
&\times\sqrt{\widetilde{g}(MJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\;\langle J\widetilde{k}|k_{Zz}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle, \qquad (2.2.59)
\end{aligned}
$$

где $\widetilde{k}=k\pm2$, $\widetilde{N}=N+\Delta N$ $(\Delta N=0,\pm1,\pm2)$; $\widetilde{J}=J+\Delta J$ $(\Delta J=0,\pm1)$; $L=N+\Delta J$, $M=\widetilde{N}-\Delta J$. Возможные комбинации индексов для ненулевых значений матричных элементов те же, что и в таблице 2.2.4 (при этом не следует учитывать примечание к таблице 2.2.4; возможные значения индексов l и m даны непосредственно в уравнении (2.2.59). Ненулевые матричные элементы операторов $(R^{(1)}\otimes S^{(1)})^{2}_{\pm2}$ представлены в (2.2.49) и (2.2.50).

Нетрудно показать, что ненулевые матричные элементы четвёртого и пятого чле-

нов (2.2.56) имеют следующий вид:

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zy},\ \widetilde{\mu}_4^{(v-\widetilde{v})}(R_yS_z+R_zS_y)\Big\}_+\ \Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\\
&=\mu_4^{(v-\widetilde{v})}(l-k)\sqrt{\widetilde{g}(NJ,L\widetilde{J})}\ \langle Jk|k_{Zx}|\widetilde{J}\,l\rangle\\
&\times\Big\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)^L_l\ \Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{-1}+\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{1}\Big]\ \Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Big\}\\
&+\mu_4^{(v-\widetilde{v})}(\widetilde{k}-m)\Big\{(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\ \Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{-1}+\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{1}\Big]\ (|J\rangle\otimes|S\rangle)^M_m\Big\}\\
&\times\sqrt{\widetilde{g}(MJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \langle Jm|k_{Zx}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle
\end{aligned}
\tag{2.2.60}
$$

и

$$
\begin{aligned}
&(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\,\frac{1}{2}\Big\{k_{Zy},\ \widetilde{\mu}_5^{(v-\widetilde{v})}(R_xS_z+R_zS_x)\Big\}_+\ \Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\\
&=\mu_5^{(v-\widetilde{v})}\sqrt{\widetilde{g}(NJ,L\widetilde{J})}\ \langle Jk|k_{Zy}|\widetilde{J}\,l\rangle\\
&\times\Big\{\Big(\langle\widetilde{J}|\otimes\langle S|\Big)^L_l\ \Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{-1}-\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{1}\Big]\ \Big(|\widetilde{J}\rangle\otimes|S\rangle\Big)^{\widetilde{N}}_{\widetilde{k}}\Big\}\\
&+\mu_5^{(v-\widetilde{v})}\Big\{(\langle J|\otimes\langle S|)^N_k\ \Big[\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{-1}-\Big(R^{(1)}\otimes S^{(1)}\Big)^2_{1}\Big]\ (|J\rangle\otimes|S\rangle)^M_m\Big\}\\
&\times\sqrt{\widetilde{g}(MJ,\widetilde{N}\widetilde{J})}\ \langle Jm|k_{Zy}|\widetilde{J}\,\widetilde{k}\rangle.
\end{aligned}
\tag{2.2.61}
$$

Значения индексов $\widetilde{N},\widetilde{J},L,M$в (2.2.60)-(2.2.61) те же, что и в (2.2.48), (2.2.53) и (2.2.59). $\widetilde{k}=k$ or $\pm k$; $l=k\pm1$; $m=k\pm1$. Ненулевые матричные элементы операторов $(R^{(1)}\otimes S^{(1)})^2_{\pm1}$ можно взять из (2.2.54) и (2.2.55).

2.2.7 Экспериментальная проверка модели эффективного дипольного момента на «запрещённых» переходах полосы ν_3 молекулы $^{35}ClO_2$

Материал настоящего подраздела основан на результатах работы [31], в которой предложенная модель эффективного дипольного момента была проверена на примере слабых спин-колебательно-вращательных переходов полосы ν_3 молекулы $^{35}ClO_2$.

Как было показано выше, традиционная схема описания интенсивностей переходов в молекулах типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии учитывает спин-вращательное взаимодействие через собственные функции эффективного гамильтониана, однако не включает соответствующие спин-вращательные центробежные поправки непосредственно в оператор эффективного дипольного момента. Такая модель удовлетворительно описывает основные разрешённые переходы, но оказывается недостаточной для описания слабых переходов, интенсивность которых определяется малыми поправками к оператору дипольного момента.

Наиболее чувствительной экспериментальной проверкой развитой модели являются переходы с $\Delta K_a = 2$ в полосе ν_3 молекулы $^{35}ClO_2$. В рамках простейших правил отбора такие переходы относятся к «запрещённым» или крайне слабым. В то же время включение спин-вращательных центробежных членов в оператор эффективного дипольного момента приводит к появлению дополнительных ненулевых вкладов в матричные элементы перехода. Поэтому наблюдение таких линий в спектре высокого разрешения является прямым указанием на необходимость расширенного описания оператора эффективного дипольного момента.

Для проверки модели были рассмотрены переходы вида$[N' = N+1,\ K'_a = 0,\ K'_c(\sigma')] - [N,\ K_a = 2,\ K_c(\sigma)]$, где знаки $(+)$ и $(-)$ соответствуют компонентам с $J = N + \frac{1}{2}$ и $J = N - \frac{1}{2}$, соответственно. Сопоставление рассчитанных и экспериментально наблюдаемых положений некоторых таких переходов приведено в табл. 2.2.5.

Как видно из табл. 2.2.5, рассчитанные положения «запрещённых» переходов хорошо согласуются с экспериментальными положениями линий. Для ряда переходов различие между расчётом и экспериментом составляет 1 – 2 $\times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Например, для перехода $[12\ 0\ 12(-)] - [11\ 2\ 9(-)]$ рассчитанное положение равно $1109,3568$ см$^{-1}$, тогда как экспериментальное значение составляет $1109,3563$ см$^{-1}$. Для перехода $[12\ 0\ 12(+)] - [11\ 2\ 9(+)]$ рассчитанное и экспериментальное положения совпадают в пределах приведённой точности и равны $1109,4050$ см$^{-1}$.

Следует подчеркнуть, что в данном случае речь идёт не о полном многопараметровом анализе абсолютных интенсивностей всех линий полосы, а об экспериментальном подтверждении одного из важных следствий развитой модели: модель предсказывает заметную интенсивность слабых переходов, которые

Таблица 2.2.5 – Примеры «запрещённых» переходов с $\Delta K_a = 2$ в полосе ν_3 молекулы $^{35}ClO_2$, использованных для проверки модели эффективного дипольного момента

Переход	$\nu_{\text{расч}}$, см$^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}}$, см$^{-1}$	Пропускание, %
$[4\ 0\ 4(-)] - [3\ 2\ 1(-)]$	1106.7267	1106.7262	92
$[4\ 0\ 4(+)] - [3\ 2\ 1(+)]$	1106.7824	1106.7828	92
$[6\ 0\ 6(-)] - [5\ 2\ 3(-)]$	1107.7978	1107.7976	95
$[6\ 0\ 6(+)] - [5\ 2\ 3(+)]$	1107.8319	1107.8315	89
$[8\ 0\ 8(-)] - [7\ 2\ 5(-)]$	1108.6547	1108.6546	86
$[8\ 0\ 8(+)] - [7\ 2\ 5(+)]$	1108.6882	перекрыта более интенсивной линией	62
$[10\ 0\ 10(-)] - [9\ 2\ 7(-)]$	1109.1992	1109.2000	80
$[10\ 0\ 10(+)] - [9\ 2\ 7(+)]$	1109.2575	перекрыта более интенсивной линией	61
$[12\ 0\ 12(-)] - [11\ 2\ 9(-)]$	1109.3568	1109.3563	85
$[12\ 0\ 12(+)] - [11\ 2\ 9(+)]$	1109.4050	1109.4050	80

в традиционном описании оказываются «запрещёнными» или практически ненаблюдаемыми. Значения пропускания, приведённые в табл. 2.2.5, показывают, что соответствующие линии достаточно хорошо проявляются в экспериментальном спектре и могут быть надёжно идентифицированы.

Таким образом, развитая модель эффективного дипольного момента получает экспериментальное подтверждение через наблюдение слабых переходов с $\Delta K_a = 2$. В традиционном описании такие переходы являются запрещёнными или практически ненаблюдаемыми, тогда как включение спин-вращательных центробежных членов в оператор эффективного дипольного момента приводит к появлению ненулевых матричных элементов. Наблюдение соответствующих линий в спектре высокого разрешения молекулы $^{35}ClO_2$ и согласие их рассчитанных положений с экспериментальными значениями подтверждают это предсказание модели. Это подтверждает необходимость учёта спин-вращательных центробежных эффектов непосредственно в операторе эффективного дипольного момента при описании слабых спин-колебательно-вращательных переходов молекул типа асимметричного волчка в дублетных электронных состояниях.

2.3 Эффективный спин-вращательный гамильтониан изолированного колебательного состояния

Как обсуждалось в [29], эффективный спин-вращательный гамильтониан изолированного колебательного состояния $|v\rangle$ может быть представлен в общем виде как (см., например, [29], [1]):

$$\begin{aligned} H^v_{\text{эфф}} &= H^v_{\text{вращ}} + H^v_{\text{спин-вращ}} + H^v_{\text{спин}} \\ &\equiv \frac{1}{2}\sum_{p,q,r,n}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\mu^v_{\alpha\beta\gamma\delta}\left(N^p_\alpha N^q_\beta N^r_\gamma N^n_\delta + N^n_\delta N^r_\gamma N^q_\beta N^p_\alpha\right) \\ &+\frac{1}{2}\sum_{p,q,r}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\nu^v_{\alpha\beta\gamma\delta}\left(N^p_\alpha N^q_\beta N^r_\gamma S_\delta + S_\delta N^r_\gamma N^q_\beta N^p_\alpha\right) \\ &+\frac{1}{2}\sum_{p,q,r,n}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\kappa^v_{\alpha\beta\gamma\delta}\left(S^p_\alpha S^q_\beta S^r_\gamma S^n_\delta + S^n_\delta S^r_\gamma S^q_\beta S^p_\alpha\right). \end{aligned} \tag{2.3.1}$$

Последний из трёх членов в этом выражении зависит только от спиновых операторов S_α и, по этой причине, даёт добавку только к колебательной энергии. Первый член представляет собой гамильтониан Ватсона (см., например, [63, 76]) для асимметричной молекулы-волчка:

$$\begin{aligned} H^v_{\text{вращ}} &= E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]N_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)N^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)N_{xy}^2 \\ &-\Delta^v_K N_z^4 - \Delta^v_{NK} N_z^2 N^2 - \Delta^v_N N^4 - \delta^v_K [N_z^2, N_{xy}^2] - 2\delta^v_N N^2 N_{xy}^2 \\ &+H^v_K N_z^6 + H^v_{KN} N_z^4 N^2 + H^v_{NK} N_z^2 N^4 + H^v_N N^6 \\ &+[N_{xy}^2, h^v_K N_z^4 + h^v_{NK} N^2 N_z^2 + h^v_N N^4] \\ &+L^v_K N_z^8 + L^v_{KKN} N_z^6 N^2 + L^v_{NK} N_z^4 N^4 + L^v_{KNN} N_z^2 N^6 + L^v_N N^8 \\ &+[N_{xy}^2, l^v_K N_z^6 + l^v_{KN} N^2 N_z^4 + l^v_{NK} N^4 N_z^2 + l^v_N N^6]_+ \\ &+P^v_K N_z^{10} + P^v_{KKN} N_z^8 N^2 + P^v_{KN} N_z^6 N^4 + P^v_{NK} N_z^4 N^6 \\ &+P^v_{NNK} N_z^2 N^8 + [N_{xy}^2, p^v_K N_z^8 + p^v_{KKN} N^2 N_z^6 + p^v_{NK} N^2 N_z^6]_+ \\ &+Q^v_K N_z^{12} + Q^v_{KKKN} N_z^{10} N^2 + R^v_K N_z^{14} + R^v_{KKKN} N_z^{12} N^2 + \ldots \end{aligned} \tag{2.3.2}$$

Второй член в уравнении (2.3.1) является наиболее важным и интересным для целей нашего исследования, поскольку именно он описывает спин-вращательные взаимодействия. Он может быть записан как сумма членов различ-

ного порядка величины (см. [1, 29]):

$$H^{v}_{\text{спин-вращ}} = {}^{(2)}H^{v}_{\text{спин-вращ}} + {}^{(4)}H^{v}_{\text{спин-вращ}} + {}^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}} + ..., \tag{2.3.3}$$

где

$${}^{(2)}H^{v}_{\text{спин-вращ}} = a_0(N\cdot S) + aN_zS_z + b(N_xS_x - N_yS_y), \tag{2.3.4}$$

$$\begin{aligned} {}^{(4)}H^{v}_{\text{спин-вращ}} &= \Delta^s_N N^2(N\cdot S) + \frac{1}{2}\Delta^s_{NK}\left(N^2N_zS_z + N_zS_zN^2\right) \\ &+\Delta^s_{KN}N_z^2(N\cdot S) + \Delta^s_K N_z^3S_z + \delta^s_N\left(N_+^2 + N_-^2\right)(N\cdot S) \\ &+\frac{1}{2}\delta^s_K\left[(N_+^2+N_-^2), N_zS_z\right]_+, \end{aligned} \tag{2.3.5}$$

(здесь и далее, $N_+ = (N_x - N_y)/\sqrt{2}$ и $N_- = (N_x + N_y)/\sqrt{2}$ - повышающий и понижающий вращательные операторы, см., например, [62, 77]), и

$$\begin{aligned} &{}^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}} = H^s_N N^4(N\cdot S) + \frac{1}{2}H^s_{NNK}[N^4, N_zS_z]_+ + H^s_{KNN}N_z^2N^2(N\cdot S) \\ &+\frac{1}{2}H^s_{NKK}[N^2N_z^2, N_zS_z]_+ + H^s_{KKN}N_z^4(N\cdot S) + H^s_K N_z^4N_zS_z \\ &+\frac{1}{2}h^s_{KN}[(N_+^2+N_-^2), N_z^2(N\cdot S)]_+ + \frac{1}{2}h^s_{NK}\left[(N_+^2+N_-^2)N^2, N_zS_z\right]_+ \\ &+h^s_{NN}(N_+^2+N_-^2)N^2(N\cdot S). \end{aligned} \tag{2.3.6}$$

использование формул (2.3.3)-(2.3.6) при анализе «экспериментальных» энергий (спинов-вращательной структуры отдельного колебательного состояния) требует знания матричных элементов всех операторов на базисных функциях $|Nk, SJ\rangle$, или симметризованных спинов-вращательных функциях $|NK\gamma, SJ\rangle$. Такие ненулевые матричные элементы оператора $H^{v}_{\text{спин-вращ}}$ приведены в Дополнительных материалах 1–3. На этой основе был создан компьютерный код ROVDES, который использовался для анализа зарегистрированных экспериментальных данных.

Глава 3
Экспериментальное и теоретическое исследование спектров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2

В настоящей 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 условия получения газообразного диоксида хлора, параметры регистрации спектров на Фурье-спектрометре высокого разрешения и процедура калибровки спектральной шкалы. Для обеих полос выполнена идентификация спин-вращательных переходов методом комбинационных разностей, определены экспериментальные энергии верхних колебательных состояний и проведена подгонка параметров эффективного спин-вращательного гамильтониана. Полученные результаты позволяют существенно расширить объём экспериментальных данных по сравнению с предшествующими исследованиями и обеспечить воспроизведение положений линий с точностью, близкой к экспериментальной. Для полосы ν_3 дополнительно рассмотрены возмущения уровней, обусловленные кориолисовым резонансным взаимодействием состояний (001) и (100).

3.1 Эксперимент

Газообразный диоксид хлора был получен путем активации хлорита натрия соляной кислотой в соответствии со следующей ожидаемой реакцией [78]:

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl \rightarrow 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O. \qquad (3.1.1)$$

Для реализации данного процесса водные растворы $NaClO_2$ (25%) и HCl (4%) смешивали, замораживали жидким азотом, а затем медленно нагревали при откачке до появления желтоватого газа ClO_2 в свободном пространстве стеклянной трубки. При использовании этой простой процедуры небольшие количества H_2O и HCl попадали в оптическую кювету. Оба эти вещества видны в инфракрасных спектрах и могут использоваться для калибровки спектральных линий [29].

Спектры высокого разрешения были зарегистрированы в Институте физической и теоретической химии Технического университета Брауншвейга с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (прототип Zürich ZP2001 [79]). В ходе экспериментов применялся источник излучения глобар, светоделитель и окна из KBr, а также окна из CsI. Для регистрации сигнала использовались детекторы на основе антимонида индия (InSb) и MCT313, выбор которых определялся исследуемым спектральным диапазоном. Измерения проводились с использованием многоходовой оптической кюветы Уайта. Поскольку ClO_2 чувствителен к фотолитическому разложению, стеклянная кювета была защищена от воздействия внешнего света. Кроме того, во избежание взрывоопасного разложения диоксида хлора на хлор и кислород при парциальных давлениях выше 10 кПа [80]– [81], обращение с газом требовало особой осторожности. Период полураспада ClO_2 в условиях эксперимента превышал 100 часов. Температура в лаборатории поддерживалась на уровне (22,0±0,5)°C и контролировалась с помощью термометра сопротивления PT100 (Ahlborn Almemo 2590). Для мониторинга давления использовались термокомпенсированные емкостные датчики Pfeiffer CMR на основе керамической технологии, нечувствительные к типу газа и устойчивые к агрессивным газовым средам. Калибровка волновых чисел осуществлялась по линиям эталонных газов CO_2, H_2O, OCS и CO, присутствовавших в кювете. Для анализа полосы $\nu_1 + \nu_3$ был записан один инфракрасный спектр в спектральной области 1700 - 3000 см$^{-1}$. Оптическая длина пути составляла 6.4 м, давление образца - 250 Па. Оптическое разрешение при записи спектра составляло 0,003 см$^{-1}$, что в сочетании с самоаподизацией типа «прямоугольная функция» (Boxcar) приводит к инструментальной ширине линии 0,002 см$^{-1}$. Полная ширина линии составляла 0,0038 см$^{-1}$ при 250 Па вблизи центра полосы $\nu_1 + \nu_3$ (около 2040 см$^{-1}$). Для исследования полосы ν_3 были использованы два инфракрасных спектра в области 700 – 1650 см$^{-1}$. Оптическая длина пути 0,23 м [3,2 м](параметры для второго спектра указаны в квадратных скобках), давление образца - 100 Па [40 Па]. Оптическое разрешение составляло 0,0015 см$^{-1}$ при апертуре 1,15 мм для обоих спектров, инструментальная ширина линии составляла 0,001 см$^{-1}$. Полная ширина линии составляла 0,0018 см$^{-1}$ при давлении образца 100 Па вблизи центра полосы в районе 950 см$^{-1}$.

3.2 Анализ спектра полосы $\nu_1 + \nu_3$

Анализ комбинационной полосы $\nu_1 + \nu_3$ выполнен на основе подхода, подробно изложенного в работе [30]. Обзорный спектр полосы $\nu_1 + \nu_3$ в диапазоне 1970–2100 см$^{-1}$ приведён на рис. 3.2.1. На нём отчётливо видны P-, Q- и R-ветви. Сильные линии в интервале 2040–2090 см$^{-1}$ принадлежат полосе ν_3 молекулы OCS (а также её «горячей» полосе $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ в области 2060–2080 см$^{-1}$). Шесть интенсивных изолированных линий между 2080 и 2100 см$^{-1}$ относятся к фундаментальной полосе CO. Примеси H_2O дают характерные линии в левой и центральной частях спектра.

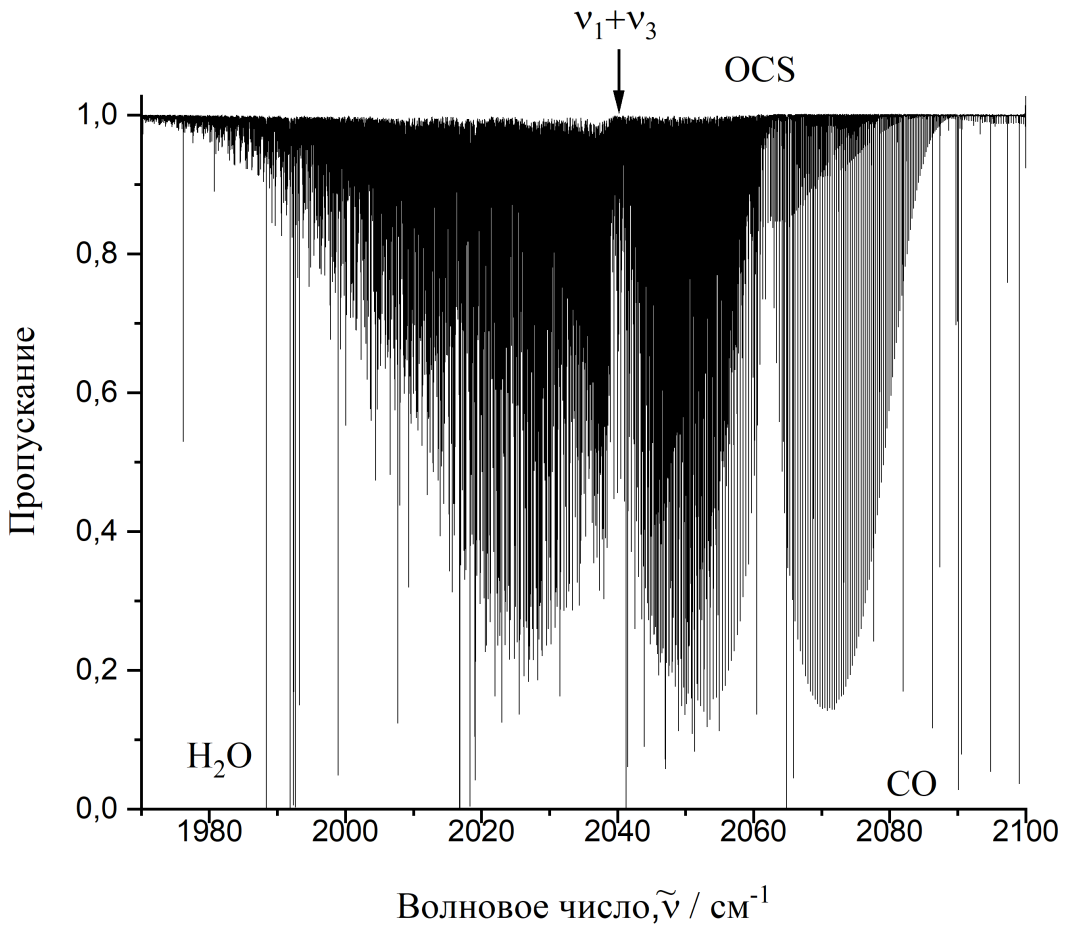


Рисунок 3.2.1 – Исследуемый спектр полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2.

Идентификация переходов выполнена методом комбинационных разностей с использованием вращательных энергий основного состояния из работы [29] (они воспроизведены в табл. 3.2.1, колонка 2). Всего удалось отнести к полосе $\nu_1 + \nu_3$ около 2600 (таблица Г.1 в приложении Г.) переходов с максимальными значениями квантовых чисел $N_{\max} = 59$ и $K_a^{\max} = 17$. Для сравнения, в предшествующем

исследовании [59] было проанализировано лишь около 1100 переходов ($N_{\max} = 41$, $K_a^{\max} = 14$).

Зарегистрированные спектры характеризуются высокой плотностью линий. Во многих участках спектра отдельные переходы частично накладываются друг на друга, что обусловлено, в частности, присутствием неразрешённых или лишь частично разрешённых спин-вращательных дублетов (см. рис. 3.2.2). В связи с этим при определении энергий верхних колебательно-вращательных состояний в анализ включались только те переходы, которые имели достаточно высокое отношение сигнал/шум, не были насыщены и не испытывали заметного перекрывания с соседними линиями. Всего было отобрано около 1500 таких переходов. Для каждого верхнего уровня энергия вычислялась как среднее по нескольким переходам, сходящимся на данном уровне.

В результате получено 1049 экспериментальных значений спин-колебательно-вращательных энергий состояния (101). Экспериментальные неопределённости, оценённые по разбросу значений от разных переходов, составляют величину порядка 10^{-4} см$^{-1}$. Полученный массив данных лёг в основу решения обратной спектроскопической задачи.

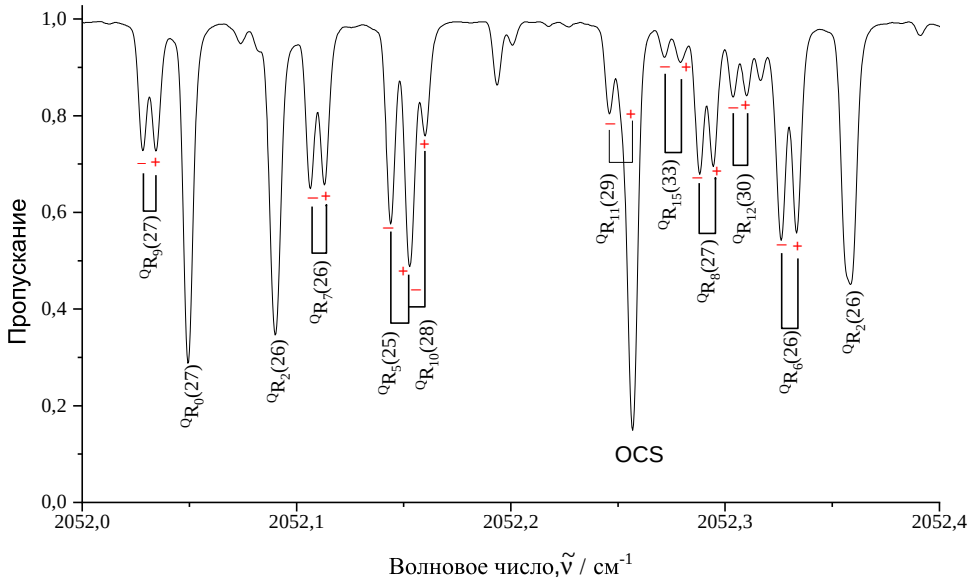


Рисунок 3.2.2 – Иллюстрация спин-вращательных расщеплений в области $R-$ветви. Знаки «$\pm$» обозначают компоненты дублетов $J = N \pm 1/2$.

Подгонка параметров эффективного спин-вращательного гамильтониана (см. раздел 2.3, формулы (2.3.1)-(2.3.6)) выполнялась методом взвешенных наи-

меньших квадратов с использованием программы ROVDES. В варьируемый набор вошли 30 эффективных параметров: колебательная энергия, 17 вращательных параметров и параметров центробежного искажения различных порядков, 12 параметров спин-вращательного взаимодействия

Оставшиеся пять параметров центробежного искажения высокого порядка были зафиксированы на значениях, полученных для основного колебательного состояния (см. табл. 3.2.1, колонка 2).

Полученные параметры представлены в колонке 3 табл. 3.2.1. Приведённые в скобках величины - это односигмовые статистические интервалы (1σ). Качество воспроизведения исходных данных характеризуется среднеквадратичным отклонением $d_{\rm rms} = 2.5 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что находится на уровне экспериментальной погрешности (см. также графики на рис. 3.2.3, где показаны разности $E^{\rm эксп} - E^{\rm расч}$ в зависимости от квантового числа N).

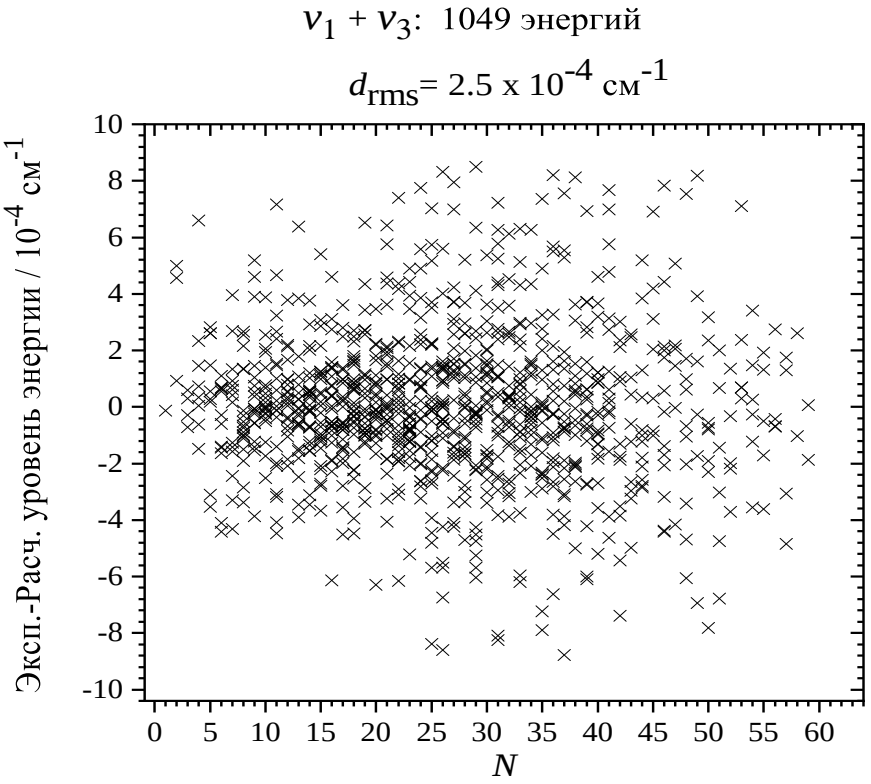


Рисунок 3.2.3 – Расхождение в положении экспериментальных и теоретически рассчитанных линий колебательного состояния (101) молекулы ^{16}O^{35}Cl^{16}O.

В работе [59] (колонка 4 табл. 3.2.1) были получены параметры состояния (101) на основе меньшего объёма экспериментального материала (около 1100 переходов, $N_{\max} = 41$, $K_a^{\max} = 14$). Если использовать набор параметров из [59] для

расчёта полученных 1049 экспериментальных энергий, величина d_{rms} возрастает до $177,8 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что более чем в 70 раз хуже достигнутой в работе [31] точности. Особенно заметные различия наблюдаются для параметров центробежного искажения высших порядков (H_K, H_{KN}, h_K, h_{NK} и др.) и для спин-вращательных параметров Δ_K^s, Δ_{NK}^s, δ_K^s (сравните колонки 3 и 4). При этом ротационные постоянные A, B, C и главные спин-вращательные параметры a_0, a, b демонстрируют гораздо лучшую согласованность.

В табл. 3.2.1 представлены эффективные параметры основного колебательного состояния и состояния (101). В таблице часть параметров приведена без доверительных интервалов. Это означает, что при решении обратной спектроскопической задачи они не уточнялись независимо, а использовались как фиксированные константы. Их численные значения были выбраны равными соответствующим параметрам основного состояния, представленным в колонке 2. Такой подход позволяет уменьшить число свободных параметров и избежать неустойчивости подгонки для слабо определяемых величин. Отдельно следует оговорить соответствие обозначений с работой [59]. Используемые в настоящей работе параметры a_0 и a не совпадают напрямую с обозначениями указанной статьи: величина a_0 соответствует комбинации $(a - a_0)$, а величина a — параметру $(-3a)$ в обозначениях работы [59].

Таблица 3.2.1 – Эффективные параметры основного и (101) колебательных состояний молекулы $^{35}ClO_2$ (см$^{-1}$)

Параметр	Основное состояние [29]	(101)	(101) [59]
1	2	3	4
E		2038,933801(30)	2038,93378(5)
A	1,7372567	1,7191685(18)	1,7191579(20)
B	0,33199040	0,32817231(29)	0,32815713(31)
C	0,27800048	0,27474737(23)	0,27472548(33)
$\Delta_K/10^{-5}$	6,8595	6,9327(29)	6,92384(231)
$\Delta_{NK}/10^{-5}$	-0,38059	-0,40123(22)	-0,401971(320)
$\Delta_N/10^{-5}$	0,029849	0,030229(21)	0,029640(13)
$\delta_K/10^{-5}$	0,10246	0,10185(13)	0,09891(74)
$\delta_N/10^{-5}$	0,0078264	0,0078647(19)	0,0077749(101)
$H_K/10^{-9}$	9,450	10,290(92)	9,316(80)
$H_{KN}/10^{-9}$	-0,5833	-0,6223(28)	-0,3844(113)
$H_{NK}/10^{-9}$			-0,03354(157)
$H_N/10^{-9}$	0,00347	0,003534(87)	0,0007336
$h_K/10^{-9}$	0,395	0,395	0,29
$h_{NK}/10^{-9}$	0,0432	0,0432	0,0363
$h_N/10^{-9}$	0,001417	0,001140(81)	-0,0000600
$L_K/10^{-13}$	-22,14	-24,9(33)	
$l_{KN}/10^{-13}$		5,24(88)	
$L_N/10^{-13}$	-0,00648	-0,00622(20)	
$l_{NK}/10^{-13}$	-0,143	-0,143	
$l_N/10^{-13}$	-0,00294	-0,00237(16)	
$P_{KKKN}/10^{-15}$	0,913	0,913	
$P_{KKN}/10^{-15}$	-0,326	-0,299(13)	
$p_K/10^{-15}$	-4,22	-4,22	
$a_0/10^{-2}$	-0,35217	-0,36125(27)	-0,364636(243)
$a/10^{-2}$	-4,27725	-4,3890(15)	-4,38254(28)
$b/10^{-2}$	0,369559	0,38215(15)	0,38264(43)
$\Delta^s_K/10^{-5}$	0,3937	0,490(18)	-0,0237
$\Delta^s_{NK}/10^{-5}$	-5,768	-6,683(93)	-0,244(32)
$\Delta^s_{KN}/10^{-5}$	5,368	6,194(82)	
$\Delta^s_N/10^{-5}$	-0,00217	-0,003272(76)	
$\delta^s_K/10^{-5}$	-0,0978	-0,2739(84)	-0,106(24)
$\delta^s_N/10^{-5}$			-0,000587
$H^s_{KKN}/10^{-8}$	-0,246	-0,281(30)	
$H^s_{KNN}/10^{-8}$	0,246	0,3325(79)	
$h^s_{KN}/10^{-8}$	-0,582	-0,797(37)	
$h^s_{NK}/10^{-8}$	-0,540	0,922(52)	
$d_{rms}/10^{-4}$		2,5	177,8

3.3 Анализ спектра полосы ν_3

Анализ фундаментальной полосы ν_3 выполнен на основе спектроскопических данных и модели, представленных в работе [31]. Обзорный спектр полосы ν_3 в диапазоне 1050–1150 см$^{-1}$ приведён на рис. 3.3.1. На нём хорошо видны P-, Q- и R-ветви. Фрагменты спектра высокого разрешения с отмеченными спин-вращательными дублетами показаны на рис. 3.3.2. Идентификация переходов вы-

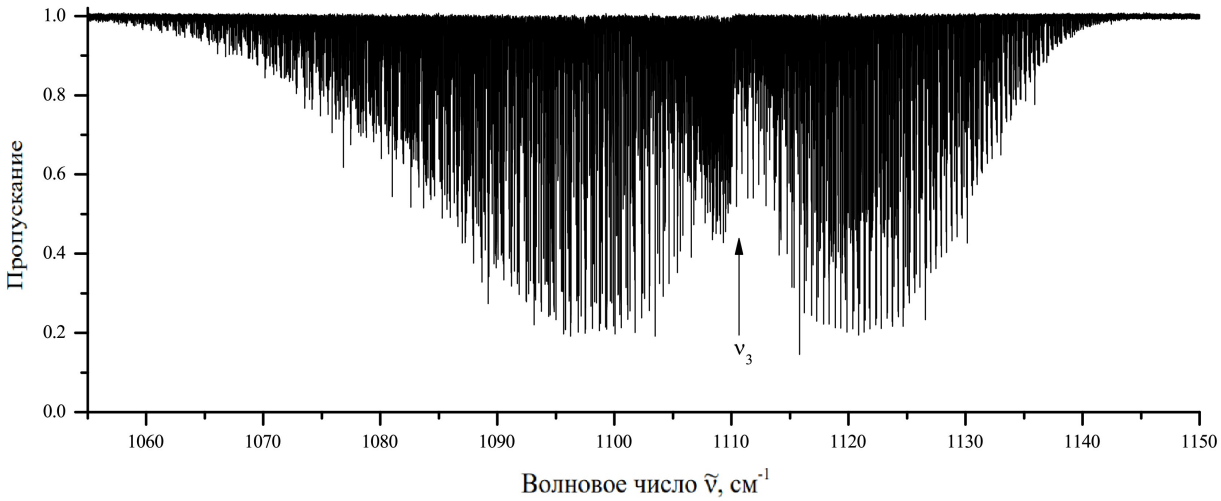


Рисунок 3.3.1 – Исследуемый спектр полосы ν_3 молекулы ClO_2.

полнена методом комбинационных разностей с использованием вращательных энергий основного состояния из работы [29] (они воспроизведены в табл. 3.3.1, колонка 2). В полосе ν_3 разрешены переходы a-типа. Из-за нулевого спина ядер ^{16}O реализуется только половина переходов, формально разрешённых правилами отбора.

В результате анализа около 5200 спин-вращательных переходов (таблица Д.1 в приложении Д.) были отнесены к полосе ν_3. Максимальные значения квантовых чисел составили $N_{\max} = 80$ и $K_a^{\max} = 31$. Для сравнения, в предшествующем исследовании [58] было идентифицировано лишь около 2200 переходов с $N_{\max} = 60$ и $K_a^{\max} = 17$.

Отбор линий для полосы ν_3 проводился по тем же критериям, что и при анализе полосы $\nu_1 + \nu_3$: из дальнейшего рассмотрения исключались переходы, искажённые насыщением, заметным перекрыванием или недостаточным отношением сигнал/шум. В результате для последующего определения энергий верхнего состояния было использовано около 3500 наиболее надёжно идентифицирован-

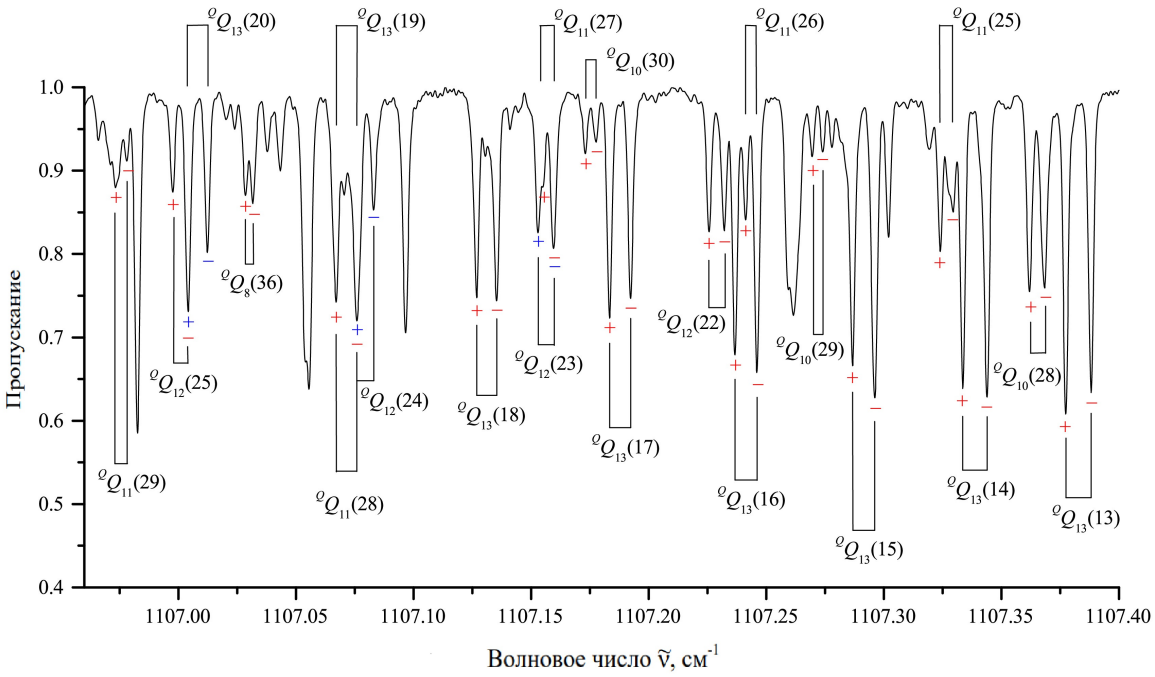


Рисунок 3.3.2 – Часть зарегистрированного спектра высокого разрешения $^{16}O^{35}Cl^{16}O$ в области $P-$ветви полосы ν_3. Переходы ${}^QP_0(N)$ и ${}^QP_1(N)$ отмечены: чёрные и открытые точки представляют наборы переходов ${}^QP_0(N)$ с нечётными и чётными значениями квантового числа N, соответственно.

ных переходов. Для каждого верхнего уровня энергия $E(001)$ вычислялась как среднее по нескольким переходам, сходящимся на данном уровне. В итоге получено 2220 экспериментальных значений спин-колебательно-вращательных энергий состояния (001). Экспериментальные неопределённости, оценённые по разбросу значений от разных переходов, имеют порядок 10^{-4} см$^{-1}$.

При обработке экспериментальных данных было отмечено, что с ростом квантовых чисел N и K_a расхождения между значениями энергий одних и тех же верхних уровней, полученными из переходов P-, Q- и R-ветвей, увеличиваются. Это свидетельствует о том, что спин-вращательные параметры основного колебательного состояния требуют уточнения. В связи с этим мы выполнили повторную подгонку параметров основного состояния, используя ту же совокупность экспериментальных данных, что и в работе [29], а также дополнительные комбинационные разности, извлечённые из спектра полосы ν_3, и высокоточные СВЧ-измерения из работы [45]. Полученные в результате параметры приведены в колонке 2 табл. 3.3.1 (в скобках указаны 1σ доверительные интервалы). Важно подчеркнуть, что найденные значения являются физически обоснованными: в частности, величины параметров высших порядков L_K и L_{KKN} хорошо согласу-

ются с соответствующими значениями из прецизионного СВЧ-анализа [45].

На основе полученного массива верхних энергий решалась обратная спектроскопическая задача с использованием программы ROVDES. В процессе подгонки варьировались 47 параметров: колебательная энергия, 3 ротационные постоянные A, B, C, 29 параметров центробежного искажения, 14 параметров спин-вращательного взаимодействия. Пять параметров центробежного искажения высших порядков были зафиксированы на значениях, полученных для основного колебательного состояния (табл. 3.3.1, колонка 2). Пояснения к представленным в табл. 3.3.1 параметрам аналогичны приведённым в разделе 3.2 для состояния (101).

Полученные параметры представлены в колонке 3 табл. 3.3.1. Качество подгонки характеризуется среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 1,4 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что соответствует экспериментальной точности. Распределение отклонений $\delta = E^{\text{эксп}} - E^{\text{расч}}$ следующее: 81,2% уровней имеют $\delta \leq 1 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, 10,3% — $1 \times 10^{-4} < \delta \leq 2 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, и 8,5% — $\delta > 2 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Распределение расхождений между экспериментальными и рассчитанными положениями линий представлено на рис. 3.3.3.

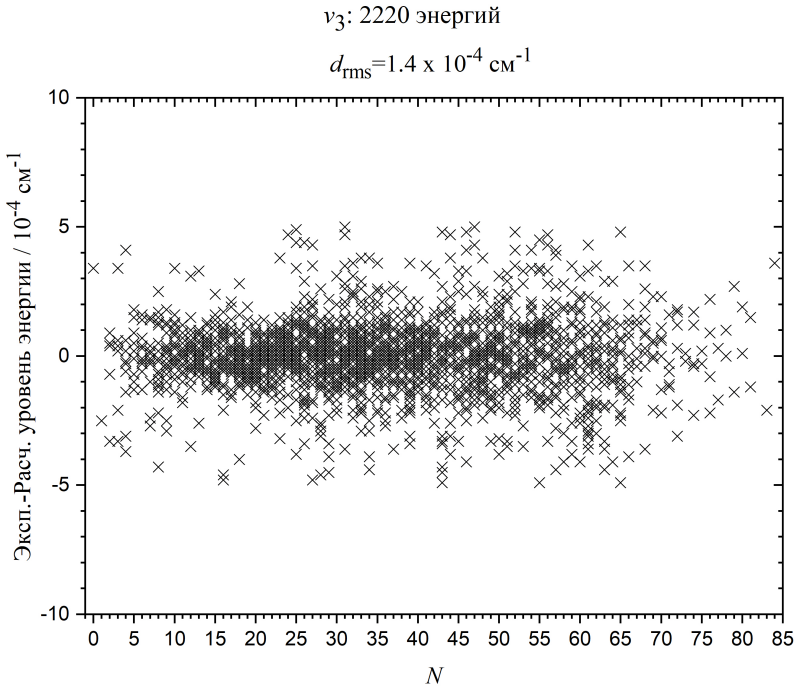


Рисунок 3.3.3 – Расхождение в положении экспериментальных и теоретически рассчитанных линий колебательного состояния (001) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$.

В работе [58] (колонка 4 табл. 3.3.1) параметры состояния (001) были получены на основе меньшего объёма экспериментального материала. Если исполь-

Таблица 3.3.1 – Эффективные параметры основного и (001) колебательных состояний молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$ (в см$^{-1}$)

Параметр	Основное состояние [29]	(001)	(001) [58]
1	2	3	4
E		1110, 106662(14)	1110, 106420
A	1, 7372567	1, 72118790(61)	1, 7211775
B	0, 33199040	0, 330169495(98)	0, 33016431
C	0, 27800048	0, 276570518(65)	0, 27656761
$\Delta_K/10^{-4}$	0, 68595	0, 684525(65)	0, 684147
$\Delta_{NK}/10^{-4}$	-0, 038059	-0, 041316(15)	-0, 0414320
$\Delta_N/10^{-4}$	0, 0029849	0, 00302458(65)	0, 0029673
$\delta_K/10^{-4}$	0, 010246	0, 009136(26)	0, 009043
$\delta_N/10^{-4}$	0, 00078264	0, 00079399(34)	0, 000778472
$H_K/10^{-8}$	0, 9450	0, 9065(27)	0, 84182
$H_{KN}/10^{-8}$	-0, 05833	-0, 05985(91)	-0, 041402
$H_{NK}/10^{-8}$		-0, 000897(89)	-0, 00314
$H_N/10^{-8}$	0, 000347	0, 0003501(26)	0, 00007402
$h_K/10^{-8}$	0, 0395	0, 0592(15)	-0, 029
$h_{NK}/10^{-8}$	0, 00432	0, 00294(17)	0, 003636
$h_N/10^{-8}$	0, 0001417	0, 0001475(13)	0, 00000610
$L_K/10^{-12}$	-2, 214	-3, 339(84)	
$L_{KKN}/10^{-12}$		3, 151(92)	
$L_{NK}/10^{-12}$		-0, 855(50)	
$L_{KNN}/10^{-12}$		0, 00323(30)	
$L_N/10^{-12}$	-0, 000648	-0, 0006189(34)	
$l_K/10^{-12}$		-19, 41(93)	
$l_{KN}/10^{-12}$			
$l_{NK}/10^{-12}$	-0, 0143	-0, 01105(27)	
$l_N/10^{-12}$	-0, 000294	-0, 0002846(17)	
$P_K/10^{-15}$		1, 987(90)	
$P_{KKN}/10^{-15}$	0, 913	-4, 065(94)	
$P_{KN}/10^{-15}$	-0, 326	0, 598(57)	
$P_{NK}/10^{-15}$		0, 1834(86)	
$P_{NNK}/10^{-15}$		-0, 000271(35)	
$p_K/10^{-15}$	-4, 22	18, 26(93)	
$p_{KKN}/10^{-15}$		3, 94(24)	
$Q_{KKKN}/10^{-18}$		1, 518(13)	
$R_{KKKN}/10^{-21}$		-0, 487(49)	
$a_0/10^{-2}$	-0, 35217	-0, 355961(88)	-0, 358785
$a/10^{-2}$	-4, 27725	-4, 36137(38)	-4, 358255
$b/10^{-2}$	0, 369559	0, 375277(46)	0, 373759
$\Delta^s_K/10^{-5}$	0, 3937	0, 3916(21)	-0, 0237
$\Delta^s_{KN}/10^{-5}$	-5, 768	-5, 482(27)	0, 124
$\Delta^s_{NK}/10^{-5}$	5, 768	5, 099(26)	-0, 124
$\Delta^s_N/10^{-5}$	-0, 00217	-0, 003419(85)	
$\delta^s_K/10^{-5}$	-0, 0978	-0, 2142(80)	-0, 0457
$\delta^s_N/10^{-5}$			-0, 000587
$H^s_K/10^{-8}$			
$H^s_{KKN}/10^{-8}$	-0, 246		
$H^s_{NKK}/10^{-8}$		-0, 2315(24)	
$H^s_{KNN}/10^{-8}$	0, 246	0, 2045(33)	
$H^s_{NNK}/10^{-8}$		0, 0181(24)	
$H^s_N/10^{-8}$		0, 000171(17)	
$h^s_{KN}/10^{-8}$	-0, 582	-0, 5862(49)	
$h^s_{NK}/10^{-8}$	-0, 540	0, 5399(30)	
$d_{rms}/10^{-4}$		1, 4	1220, 7

зовать набор параметров из [58] для расчёта полученных 2220 энергий, среднеквадратичное отклонение возрастает до $1220,7 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что более чем в 800 раз хуже результата, достигнутого в настоящем исследовании. Особенно заметные различия наблюдаются для центробежных параметров высших порядков (H_K, H_{KN}, h_K, h_{NK}) и спин-вращательных параметров Δ_K^s, Δ_{NK}^s, δ_K^s (сравните колонки 3 и 4 табл. 3.3.1). При этом ротационные постоянные A, B, C и главные спин-вращательные параметры a_0, a, b согласуются хорошо. Таким образом, основное улучшение описания спектра связано не с изменением базовых вращательных характеристик состояния, а с учётом центробежных и спин-вращательных вкладов более высокого порядка. Это наглядно демонстрируют зависимости разностей между экспериментальными и рассчитанными энергиями $\Delta_{[NK_aK_c,JS]}$ от квантового числа N, приведённые на рис. 3.3.4. При анализе энергий состояния

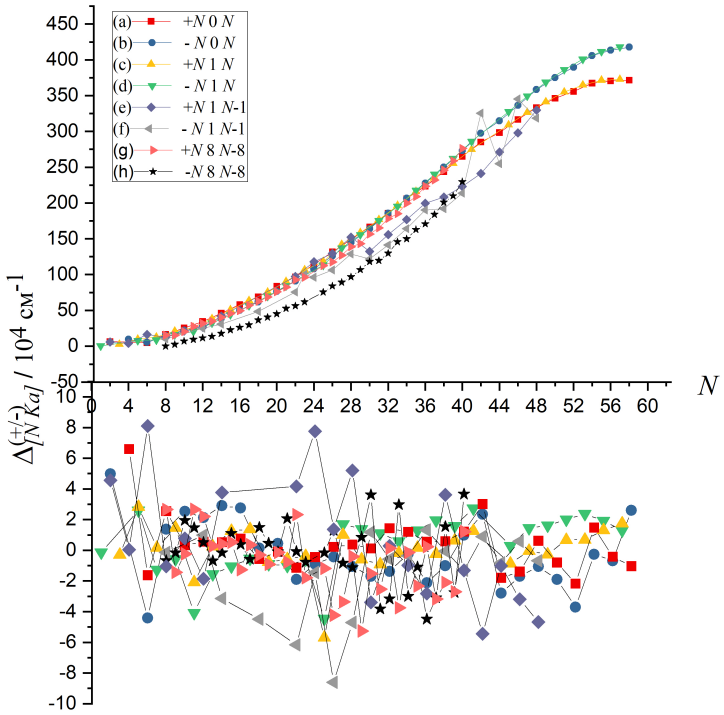


Рисунок 3.3.4 – Графики зависимости разностей $\Delta_{[NK_aK_c,JS]} = (E^{\text{эксп}}_{[NK_aK_c,JS]} - E^{\text{расч}}_{[NK_aK_c,JS]})$ между экспериментальными и рассчитанными энергиями от значения квантового числа N. Кривые разного цвета соответствуют различным значениям квантовых чисел K_a, K_c и N.

(001) обнаружены систематические аномалии для уровней с $K_a = 9, 17, 18, 19$ (см. рис. 3.3.5). Эти возмущения объяснены резонансным взаимодействием с состоянием (100) через кориолисов оператор. Наличие резонанса проявляется в

характерных сдвигах уровней, которые не описываются изолированным гамильтонианом. В настоящей работе сильно возмущённые уровни были исключены из подгонки.

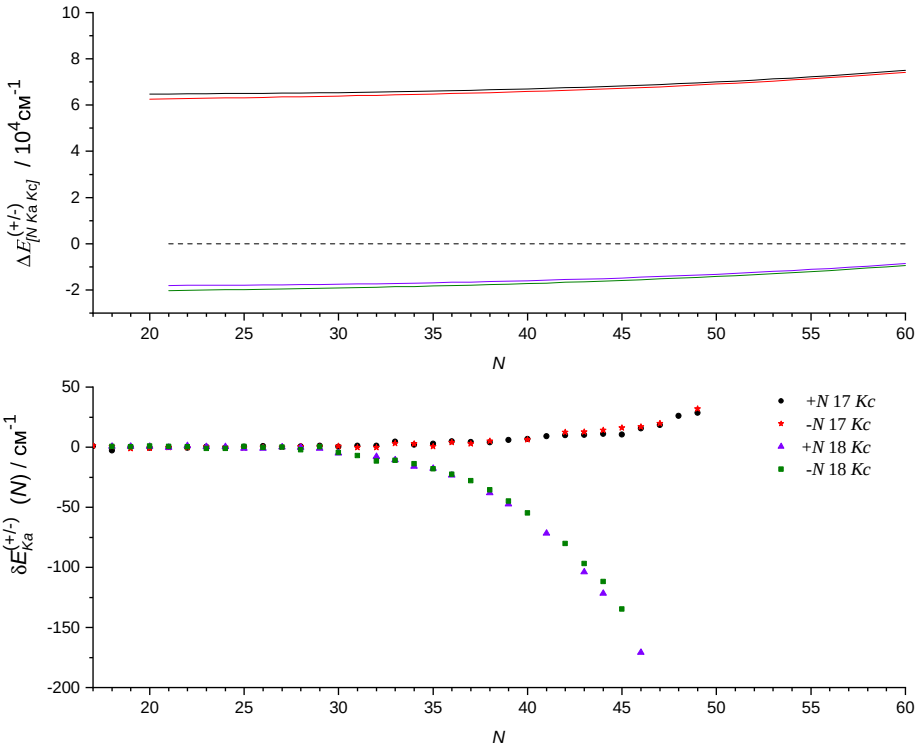


Рисунок 3.3.5 – Иллюстрация сильного случайного кориолисова резонансного взаимодействия между парами спинов-вращательно-колебательных состояний (001) и (100).

Заключение

В диссертационной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекулы диоксида хлора (ClO_2). Разработана усовершенствованная модель эффективного спин-вращательного гамильтониана, включающая спин-вращательные операторы до шестого порядка. Предложена модель эффективного дипольного момента, непосредственно учитывающая спин-вращательные центробежные эффекты. На основе анализа Фурье-спектров высокого разрешения получены прецизионные спектроскопические данные для колебательных состояний (001) и (101).
В ходе выполнения работы решены следующие задачи:

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 кориолисово 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_{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

Тезисы на конференции:

1. 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.

2. **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, г. Томск, 27–30 апреля 2021 г. : в 7 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) ; под ред. И. А. Курзиной, Г. А. Вороновой. – Томск : Изд-во ТПУ, 2021. – Т. 1 : Физика. – С. 151–153.

Статьи:

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.

Список использованной литературы

[1] Brown J. M., Sears T. J. A reduced form of the spin-rotational Hamiltonian for asymmetric-top molecules, with applications to HO_2 and NH_2 // *J. Mol. Spectrosc.* – 1979. – T. 75. – C. 111–133. – DOI: 10.1016/0022-2852(79)90153-X.

[2] Brown J. M., Carrington A. Rotational spectroscopy of diatomic molecules. – Cambridge : Cambridge University Press, 2003. – 1013 c.

[3] Pickett H. M. The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions // *J. Mol. Spectrosc.* – 1991. – T. 148. – C. 371–377. – DOI: 10.1016/0022-2852(91)90378-O.

[4] Raynes W. T. Spin splittings and rotational structure of nonlinear molecules in doublet and triplet electronic states // *J. Chem. Phys.* – 1964. – T. 41. – C. 3020–3032. – DOI: 10.1063/1.1725668.

[5] Tung K.-K., Malcolm K. W. K., Rodriguez J. M., Sze N. D. Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry // *Nature.* – 1986. – T. 322. – C. 811–814. – DOI: 10.1038/322811a0.

[6] Solomon S., Mount G. H., Sanders R. W., Schmeltekopf A. L. Visible spectroscopy at McMurdo station, Antarctica: 2. Observations of OClO // *J. Geophys. Res.* – 1987. – T. 92. – C. 8329–8338. – DOI: 10.1029/JD092iD07p08329.

[7] Solomon S. The mystery of the Antarctic ozone “hole” // *Rev. Geophys.* – 1988. – T. 26. – C. 131–148. – DOI: 10.1029/RG026i001p00131.

[8] Vaida V., Solomon S., Richard E. C., Ruhl E., Jefferson A. Photoisomerization of OClO: a possible mechanism for polar ozone depletion // *Nature.* – 1989. – T. 342. – C. 405–408. – DOI: 10.1038/342405a0.

[9] Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion // *Nature.* – 1990. – T. 347. – C. 347–354. – DOI: 10.1038/347347a0.

[10] Solomon S., Sanders R. W., Garsia R. R., Keys J. G. Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Mount Pinatubo // *Nature.* – 1993. – T. 352. – C. 134–137. – DOI: 10.1038/363245a0.

[11] Molina L. T., Molina M. J. Production of chlorine oxide (Cl_2O_2) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical // *J. Phys. Chem.* – 1987. – T. 91. – C. 433–436. – DOI: 10.1021/j100286a035.

[12] Lin J. J., Chen A. F., Lee Y. T. UV photolysis of ClOOCl and the ozone hole // *Chem. Asian J.* – 2011. – T. 6. – C. 1664–1678. – DOI: 10.1002/asia.201100151.

[13] Burkholder J. B., Cox R. A., Ravishankara A. R. Atmospheric degradation of ozone depleting substances, their substitutes, and related species // *Chem. Rev.* – 2015. – T. 115. – C. 3704–3759. – DOI: 10.1021/cr5006759.

[14] Hume K. L., Bayes K. D., Sander S. P. Equilibrium constant for the reaction ClO + ClO $\longleftrightarrow$ ClOOCl between 250 and 206 K // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – T. 119. – C. 4473–4481. – DOI: 10.1021/jp510100n.

[15] Horny L., Quack M., Schaefer III H. F., Willeke M. Chlorine peroxide (Cl_2O_2) and its isomers: structures, spectroscopy, formation and thermochemistry // *Mol. Phys.* – 2016. – T. 114. – C. 1135–1147. – DOI: 10.1080/00268976.2016.1143984.

[16] Quack M., Willeke M. Stereomutation tunneling switching dynamics and parity violation in chlorineperoxide Cl–O–O–Cl // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – T. 110. – C. 3338–3348. – DOI: 10.1021/jp055770h.

[17] Matus M. H., Nguyen M. T., Dixon D. A., Peterson K. A., Francisco J. S. $ClClO_2$ is the most stable isomer of Cl_2O_2. Accurate coupled cluster energetics and electronic spectra of Cl_2O_2 isomers // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – T. 112. – C. 9623–9627. – DOI: 10.1021/jp806220r.

[18] Prentner R., Quack M., Stohner J., Willeke M. Wavepacket dynamics of the axially chiral molecule Cl–O–O–Cl under coherent radiative excitation and including electroweak parity violation // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – T. 119. – C. 12805–12822. – DOI: 10.1021/acs.jpca.5b08958.

[19] Birk M., Friedl R. R., Cohen E. A., Pickett H. M., Sander S. P. The rotational spectrum and structure of chlorine peroxide // *J. Chem. Phys.* – 1989. – T. 91. – C. 6588–6597. – DOI: 10.1063/1.457377.

[20] Richard E. C., Vaida V. The direct near ultraviolet absorption spectrum of the $\widetilde{A}^2A_2 \leftarrow \widetilde{X}^2B_1$ transition of jet-cooled chlorine dioxide // *J. Chem. Phys.* – 1991. – T. 94. – C. 153–162. – DOI: 10.1063/1.460389.

[21] Baer S., Hippler H., Rahn R., Siefke M., Seitzinger N., Troe J. Thermodynamic and kinetic properties of the reaction Cl+O_2+M=ClOO+M in the range 160-300 K and 1-1000 bar // *J. Chem. Phys.* – 1991. – T. 95. – C. 6463–6470. – DOI: 10.1063/1.461543.

[22] Richard E. C., Wickham-Jones C. T., Vaida V. Fourier transform ultraviolet absorption spectroscopy of jet-cooled chlorine dioxide // *J. Phys. Chem.* – 1989. – T. 93. – C. 6346–6350. – DOI: 10.1021/j100354a016.

[23] Vaida V., Richard E. C., Jefferson A., Cooper L. A., Flesch R., Rühl E. Spectroscopy and photochemistry of chlorine dioxide // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* – 1992. – T. 96. – C. 391–394. – DOI: 10.1002/bbpc.19920960329.

[24] Abbott A. S., Schaefer H. F. The structure and Cl-O dissociation energy of the ClOO radical: finally, the right answers for the right reason // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – T. 122. – C. 2604–2610. – DOI: 10.1021/acs.jpca.8b00394.

[25] Canty T. и др. Nighttime OClO in the winter Arctic vortex // *J. Geophys. Res.* – 2005. – T. 110. – C. D01301. – DOI: 10.1029/2004JD005035.

[26] Molina M. J., Rowland F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone // *Nature.* – 1974. – T. 249. – C. 810–812. – DOI: 10.1038/249810a0.

[27] Molina M. J. Polar ozone depletion (Nobel lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – T. 35. – C. 1778–1785. – DOI: 10.1002/anie.199617781.

[28] Rowland F. S. Stratospheric ozone depletion by chlorofluorocarbons (Nobel lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – T. 35. – C. 1786–1798. – DOI: 10.1002/anie.199617861.

[29] Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Quack M., Berezkin K. B., Sydow C., Bauerecker S. High resolution ro-vibrational analysis of molecules in doublet electronic states: the ν_1 fundamental of chlorine dioxide ($^{16}O^{35}Cl^{16}O$) in the X^2B_1 electronic ground state // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Т. 23. – С. 4580–4596. – DOI: 10.1039/D0CP05515H.

[30] Ulenikov O. N. и др. High resolution spectroscopy of the $\nu_1 + \nu_3$ band of the $^{35}Cl^{16}O_2$ free radical: spin-rotation-vibration interactions // *Spectrochim. Acta A.* – 2022. – Т. 278. – С. 121379. – DOI: 10.1016/j.saa.2022.121379.

[31] Ulenikov O. и др. High resolution spectroscopy of asymmetric top molecules in nonsinglet electronic states: the ν_3 fundamental of chlorine dioxide ($^{16}O^{35}Cl^{16}O$) free radical in the X^2B_1 electronic ground state // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2023. – Т. 25. – С. 6270–6287. – DOI: 10.1039/d2cp05604f.

[32] Ortigoso J., Escribano R., Burkholder J. B., Lafferty W. J. Intensities and dipole moment derivatives of the fundamental bands of $^{35}ClO_2$ and an intensity analysis of the ν_1 band // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – Т. 156. – С. 89–97. – DOI: 10.1016/0022-2852(92)90095-6.

[33] Flaud J. M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H_2O-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1, ν_3 band of $H_2{}^{16}O$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1975. – Т. 55. – С. 278–310. – DOI: 10.1016/0022-2852(75)90270-2.

[34] Malathy Devi V. и др. Diode laser measurements of intensities, N_2-broadening, and self-broadening coefficients of lines of the ν_2 band of $^{14}N^{16}O_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Т. 88. – С. 251–258. – DOI: 10.1016/0022-2852(81)90176-4.

[35] Perrin A. и др. The far infrared spectrum of $^{14}N^{16}O_2$ electron spin-rotation and hyperfine fermi contact resonances in the ground state // *Mol. Phys.* – 1988. – Т. 63. – С. 791–810. – DOI: 10.1080/00268978800100571.

[36] Perrin A. и др. The ν_1, $2\nu_2$, and ν_3 interacting bands of $^{14}N^{16}O_2$: line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – Т. 154. – С. 391–406. – DOI: 10.1016/0022-2852(92)90217-C.

[37] Curl Jr. R. F. и др. Microwave spectrum of chlorine dioxide. I. Rotational assignment // *Phys. Rev.* – 1961. – Т. 121. – С. 1119–1123. – DOI: 10.1103/PhysRev.121.1119.

[38] Curl Jr. R. F., Heidelberg R. F., Kinsey J. L. Microwave spectrum of chlorine dioxide. II. Analysis of hyperfine structure and the spectrum of $Cl^{35}O^{16}O^{18}$ // *Phys. Rev.* – 1962. – Т. 125. – С. 1993–1999. – DOI: 10.1103/PhysRev.125.1993.

[39] Curl Jr. R. F. Microwave spectrum of chlorine dioxide. III. Interpretation of the hyperfine coupling constants obtained in terms of the electronic structure // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Т. 37. – С. 779–784. – DOI: 10.1063/1.1733160.

[40] Krishna Pillai M. G., Curl Jr. R. F. Microwave spectrum of chlorine dioxide. IV. Determination of centrifugal distortion effects and potential constants // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Т. 37. – С. 2921–2926. – DOI: 10.1063/1.1733118.

[41] Tolles W. M., Kinsey J. L., Curl R. F., Heidelberg R. F. Microwave spectrum of chlorine dioxide. V. The Stark and Zeeman effects // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Т. 37. – С. 927–930. – DOI: 10.1063/1.1733247.

[42] Mariella Jr. R. P., Curl Jr. R. F. Microwave spectrum of chlorine dioxide. VI. $v_2 = 1$ state // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Т. 52. – С. 757–763. – URL: http://hdl.handle.net/1811/9449.

[43] Tanoura M., Chiba K., Tanaka K., Tanaka T. Microwave spectroscopy of chlorine dioxide. Centrifugal distortion, spin-rotation interaction, and hyperfine interaction constants of $^{35}ClO_2$ and $^{37}ClO_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1982. – Т. 95. – С. 157–181. – DOI: 10.1016/0022-2852(82)90245-4.

[44] Miyazaki K., Tanoura M., Tanaka K., Tanaka T. Microwave spectrum of chlorine dioxide in excited vibrational states // *J. Mol. Spectrosc.* – 1986. – Т. 116. – С. 435–449. – DOI: 10.1016/0022-2852(86)90138-4.

[45] Müller H. S. P., Sorensen G. O., Birk M., Friedl R. R. The rotational spectrum and anharmonic force field of chlorine dioxide, OClO // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Т. 186. – С. 177–188. – DOI: 10.1006/jmsp.1997.7435.

[46] Coon J. B., Ortiz E. The vibrational analysis of the 2700-4800 Å absorption system of ClO_2 and the vibrational constants of the associated electronic states // *J.*

Mol. Spectrosc. – 1957. – T. 1. – C. 81–94. – DOI: 10.1016/0022-2852(57)90012-7.

[47] Richardson A. W., Redding R. W., Brand J. C. D. The 4750 Å band system of chlorine dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* – 1969. – T. 29. – C. 93–108. – DOI: 10.1016/0022-2852(69)90086-1.

[48] Brand J. C. D., Redding R. W., Richardson A. W. The 4750 Å band system of chlorine dioxide. Rotational analysis, force field and intensity calculations // *J. Mol. Spectrosc.* – 1970. – T. 34. – C. 399–414. – DOI: 10.1016/0022-2852(70)90023-8.

[49] Curl R. F., Abe K., Bissinger J., Bennett C., Tittel F. K. Fluorescence spectrum of chlorine dioxide induced by the 4765 Å argon-ion laser line // *J. Mol. Spectrosc.* – 1973. – T. 48. – C. 72–85. – DOI: 10.1016/0022-2852(73)90136-7.

[50] Bailey C. P., Cassie A. B. D. Investigations in the infrared region of the spectrum. Part VI. The absorption spectra of the dioxides of chlorine and sulphur // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1932. – T. 137. – C. 622–640. – DOI: 10.1098/rspa.1932.0160.

[51] Hedberg K. The infrared spectra of Cl_2O and ClO_2 // *J. Chem. Phys.* – 1951. – T. 19. – C. 509. – DOI: 10.1063/1.1748266.

[52] Nielsen A. H., Woltz P. J. H. The infrared spectrum of chlorine dioxide // *J. Chem. Phys.* – 1952. – T. 20. – C. 1878–1883. – DOI: 10.1063/1.1700331.

[53] Benner D. C., Rinsland C. P. Identification and intensities of the “forbidden” $3\nu_2$ band of $^{12}C^{16}O_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – T. 112. – C. 18–25. – DOI: 10.1016/0022-2852(85)90187-0.

[54] Hamada Y., Tsuboi M. High resolution infrared spectrum of chlorine dioxide: The ν_2 fundamental band // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1979. – T. 52. – C. 383–385. – DOI: 10.1246/bcsj.52.383.

[55] Hamada Y., Tsuboi M. High-resolution infrared spectrum of chlorine dioxide: The ν_1 fundamental band // *J. Mol. Spectrosc.* – 1980. – T. 83. – C. 373–390. – DOI: 10.1016/0022-2852(80)90062-4.

[56] Tanaka K., Tanaka T. CO_2 and N_2O laser Stark spectroscopy of the ν_1 band of the ClO_2 radical // *J. Mol. Spectrosc.* – 1983. – T. 98. – C. 425–452. – DOI: 10.1016/0022-2852(83)90253-9.

[57] Ortigoso J., Escribano R., Burkholder J. B., Howard C. J., Lafferty W. J. High resolution infrared spectrum of the ν_1 band of OClO // *J. Mol. Spectrosc.* – 1991. – T. 148. – C. 346–370. – DOI: 10.1016/0022-2852(91)90392-N.

[58] Ortigoso J., Escribano R., Burkholder J. B., Lafferty W. J. The ν_2 and ν_3 bands and ground state constants of OClO // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – T. 155. – C. 25–43. – DOI: 10.1016/0022-2852(92)90546-Z.

[59] Ortigoso J., Escribano R., Burkholder J. B., Lafferty W. J. Infrared spectrum of OClO in the 2000 cm^{-1} region: The $2\nu_1$ and $\nu_1 + \nu_3$ bands // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – T. 158. – C. 347–356. – DOI: 10.1006/jmsp.1993.1079.

[60] Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik.* – 1927. – T. 389. – C. 457–484.

[61] Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. – Oxford : Clarendon Press, 1954. – 420 c.

[62] Papousek D., Aliev M. R. Molecular vibrational-rotational spectra. – Amsterdam : Elsevier, 1982. – 323 c.

[63] Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* – 1967. – T. 46. – C. 1935–1949. – DOI: 10.1063/1.1840957.

[64] Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул : в 2 ч. Ч. 2. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1990. – 210 с.

[65] Makushkin Yu. S., Ulenikov O. N. On the transformation of the complete electron-nuclear Hamiltonian of a polyatomic molecule to the intramolecular coordinates // *J. Mol. Spectrosc.* – 1977. – T. 68. – C. 1–20. – DOI: 10.1016/0022-2852(77)90220-X.

[66] Ulenikov O., Bekhtereva E., Gromova O., Kakaulin A., 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 // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – Т. 24. – С. 12734. – DOI: 10.3390/ijms241612734.

[67] Longuet-Higgins H. C. The symmetry groups of non-rigid molecules // *Mol. Phys.* – 1963. – Т. 6. – С. 445–460. – DOI: 10.1080/00268976300100501.

[68] Griffiths D. J. Introduction to quantum mechanics. – 1st ed. – Englewood Cliffs : Prentice Hall, 1995. – 394 с.

[69] Schmitt M., Meerts L. Structures and dipole moments of molecules in their electronically excited states // Handbook of high-resolution spectroscopy / под ред. M. Quack, F. Merkt. – Chichester : Wiley, 2011. – С. 143–193. – DOI: 10.1016/B978-0-12-811220-5.00005-8.

[70] Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K. Quantum theory of angular momentum. – Singapore : World Scientific, 1988. – 514 с.

[71] Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules // *Rev. Mod. Phys.* – 1951. – Т. 23. – С. 90–136. – DOI: 10.1103/RevModPhys.23.90.

[72] Van Vleck J. The coupling of angular momentum vectors in molecules // *Rev. Mod. Phys.* – 1951. – Т. 23. – С. 213–227. – DOI: 10.1103/RevModPhys.23.213.

[73] Fano U., Racah G. Irreducible tensorial sets. – New York : Academic Press, 1959. – 171 с.

[74] Wigner E. P. Quantum theory of angular momentum. – New York : Academic Press, 1965. – 243 с.

[75] Cheglokov A., Ulenikov O., Zhilyakov A., Cherepanov V., Makushkin Y., Malikova A. On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1989. – Т. 22. – С. 997–1015. – DOI: 10.1088/0953-4075/22/7/009.

[76] Bykov A. D. и др. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor in the 9160-9390 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* – 1982. – Т. 94. – С. 1–27. – DOI: 10.1016/0022-2852(82)90290-9.

[77] Kwan Y. Y. The interacting states of an asymmetric top molecule XY_2 of the group C_{2v}. Application to five interacting states (101),(021),(120),(200), and (002) of $H_2{}^{16}O$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – T. 71. – C. 260–280. – DOI: 10.1016/0022-2852(78)90085-1.

[78] Corp B. V. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. – 5th ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2010. – 1692 c.

[79] Albert S., Albert K. K., Quack M. High-resolution Fourier transform infrared spectroscopy // Handbook of high-resolution spectroscopy / под ред. M. Quack, F. Merkt. – Chichester : Wiley, 2011. – T. 2. – C. 965–1019.

[80] Gates D. The chlorine dioxide handbook. – Denver : American Water Works Association, 1998. – 183 c.

[81] Vogt H. и др. Chlorine oxides and chlorine oxygen acids // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2016. – DOI: 10.1002/14356007.a06_483.pub2.

Приложение А.
Ненулевые матричные элементы оператора $^{(2)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}$

$$\left\langle NK\gamma, SJ|^{(2)}H^{v}_{sp-rot}|NK\gamma, SJ\right\rangle = \{\frac{a_0}{2} + \frac{a}{2}\frac{K^2}{N(N+1)} - \delta_{K,1}\frac{b}{4}(-1)^{\gamma}\}$$
$$\times\{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}, \tag{A.1}$$

$$\left\langle NK\gamma, SJ|^{(2)}H^{v}_{sp-rot}|NK \pm 2\gamma, SJ\right\rangle = -b[(1-\delta_{K,0})(1-\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})$$
$$+\sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})]\frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{4N(N+1)}$$
$$\cdot\{(N \mp K)(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K + 2)\}^{1/2}, \tag{A.2}$$

$$\left\langle N-1K\gamma, SJ|^{(2)}H^{v}_{sp-rot}|NK\gamma' \neq \gamma, SJ\right\rangle = -a\frac{K}{2N} \tag{A.3}$$
$$\cdot\left\{\frac{(N^2-K^2)(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J-S)}{(2N-1)(2N+1)}\right\}^{1/2},$$

Приложение Б.
Ненулевые матричные элементы оператора ${}^{(4)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}$

$$\left\langle NK\gamma, SJ|{}^{(4)}H^{v}_{sp-rot}|NK\gamma, SJ\right\rangle = \{\Delta^{s}_{N}N^2(N+1)^2 + \Delta^{s}_{K}K^4$$
$$+(\Delta^{s}_{KN}+\Delta^{s}_{NK})K^2N(N+1) + \delta_{K,1}\left[\delta^{s}_{N}N^2(N+1)^2 + \delta^{s}_{K}N(N+1)\right](-1)^{\gamma}\}$$
$$\cdot\frac{J(J+1)-N(N+1)-S(S+1)}{2N(N+1)}, \qquad \text{(Б.1)}$$

$$\begin{aligned}&\left\langle NK\gamma, SJ|{}^{(4)}H^{v}_{sp-rot}|NK\pm 2\gamma, SJ\right\rangle\\ &= \left\{2\delta^{s}_{N}N(N+1) + \delta^{s}_{K}[K^2+(K\pm 2)^2]\right\}\\ &\cdot[(1-\delta_{K,0})(1-\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0}+\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})]\\ &\frac{J(J+1)-N(N+1)-S(S+1)}{4N(N+1)}\\ &\cdot\{(N\mp K)(N\pm K+1)(N\mp K-1)(N\pm K+2)\}^{1/2},\end{aligned} \qquad \text{(Б.2)}$$

$$\left\langle N-1K\gamma, SJ|{}^{(4)}H^{v}_{sp-rot}|NK\gamma'\neq\gamma, SJ\right\rangle =$$
$$-\left(\Delta^{s}_{K}K^2 + \Delta^{s}_{NK}N^2 - \delta_{K,1}(-1)^{\gamma}\delta^{s}_{K}N\right)\cdot\frac{K}{2N}$$
$$\left\{\frac{(N^2-K^2)(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J-S)}{(2N-1)(2N+1)}\right\}^{1/2}, \qquad \text{(Б.3)}$$

$$\begin{aligned}&\left\langle N-1K\gamma, SJ|{}^{(4)}H^{v}_{sp-rot}|NK\pm 2\gamma'\neq\gamma, SJ\right\rangle\\ &= -\frac{\delta^{s}_{K}}{4N}\{(K\pm 2)(N\mp K-2) + K(N\mp K)\}\\ &\times[(1-\delta_{K,0})(1-\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0}+\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})]\\ &\times\left\{\frac{(N\pm K+1)(N\mp K-1)(N\pm K)(N\pm K+2)}{(2N-1)(2N+1)}\right\}^{1/2}\\ &\cdot\{(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J-S)\}^{1/2}.\end{aligned} \qquad \text{(Б.4)}$$

Приложение В.
Ненулевые матричные элементы оператора $^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}$

$$\Big\langle NK\gamma, SJ|^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}|NK\gamma, SJ\Big\rangle = \{(H^{s}_{NNK}+H^{s}_{KNN})N^2(N+1)^2K^2$$
$$+(H^{s}_{NKK}+H^{s}_{KKN})K^4N(N+1)+H^{s}_{K}K^6+H^{s}_{N}N^3(N+1)^3$$
$$+\delta_{K,1}[(h^{s}_{KN}+h^{s}_{NK})+h^{s}_{NN}N(N+1)]N^2(N+1)^2(-1)^{\gamma}\}$$
$$\cdot\frac{N(N+1)-J(J+1)+S(S+1)}{2N(N+1)}, \tag{B.1}$$

$$\Big\langle NK\gamma, SJ|^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}|NK\pm2\gamma, SJ\Big\rangle = \frac{1}{4}\{(h^{s}_{KN}+h^{s}_{NK})[K^2+(K\pm2)^2]$$
$$+2h^{s}_{NN}N(N+1)\}\{(1-\delta_{K,0})(1-\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})+\sqrt{2}(\delta_{K,0}+\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})\}$$
$$\cdot\{J(J+1)-N(N+1)-S(S+1)\}$$
$$\cdot\{(N\mp K)(N\pm K+1)(N\mp K-1)(N\pm K+2)\}^{1/2}, \tag{B.2}$$

$$\Big\langle N-1K\gamma, SJ|^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}|NK\gamma'\neq\gamma, SJ\Big\rangle = -[H^{s}_{K}K^4+H^{s}_{NKK}K^2N^2$$
$$+H^{s}_{NNK}N^2(N+1)^2-2\delta_{K,1}(-1)^{\gamma}h^{s}_{NK}N^3]\frac{K}{2N} \tag{B.3}$$
$$\cdot\left\{\frac{(N^2-K^2)(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J-S)}{(2N-1)(2N+1)}\right\}^{1/2},$$

$$\Big\langle N-1K\gamma, SJ|^{(6)}H^{v}_{\text{спин-вращ}}|NK\pm2\gamma'\neq\gamma, SJ\Big\rangle$$
$$=-\frac{h^{s}_{Nk}}{4N}\{(K\pm2)N(N-1)(N\mp K-2)+KN(N+1)(N\mp K)\}$$
$$\cdot[(1-\delta_{K,0})(1-\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})+\sqrt{2}(\delta_{K,0}+\delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \tag{B.4}$$
$$\cdot\left\{\frac{(N\pm K+1)(N\mp K-1)(N\pm K)(N\pm K+2)}{(2N-1)(2N+1)}\right\}^{1/2}$$
$$\cdot\{(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J-S)\}^{1/2}.$$

Приложение Г.
Экспериментальные энергии колебательно-вращательных уровней состояния (101) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$

Таблица Г.1 – Экспериментальные энергии колебательно-вращательных уровней состояния (101) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$, см$^{-1}$

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
1	1	1	–	2040,9514	4	1	9	2	8	–	2071,6927		-1	12	10	2	+	2226,9269	4	2	15	12	4	–	2314,4159	1	0
2	0	2	+	2040,7380	2	4	9	3	7	+	2078,8444		5	12	10	2	–	2227,3284	3	0	15	13	3	+	2348,8443	1	-1
2	1	1	+	2042,2276	2	3	9	3	7	–	2078,9224		-4	12	11	1	+	2256,3557	1	0	15	13	3	–	2349,3849	3	0
2	2	0	–	2046,4634		1	9	4	6	+	2088,7234	3	2	12	12	1	–	2289,0749	2	0	15	14	2	+	2386,4462	2	0
3	1	3	+	2043,7996	3	0	9	4	6	–	2088,8354		4	13	1	13	+	2092,3691	1	0	15	14	2	–	2387,0613	2	-1
3	2	2	+	2048,1933	1	0	9	5	5	+	2101,4262	3	0	13	1	13	–	2092,3885	2	-1	15	15	1	+	2426,7306	2	-1
3	2	2	–	2048,2582	4	-1	9	5	5	–	2101,5802	2	1	13	2	12	+	2099,1261	3	2	15	15	1	–	2427,4256	3	0
3	3	1	–	2055,3796		1	9	6	4	+	2116,9456	1	0	13	2	12	–	2099,1827		1	16	0	16	+	2117,7637	3	1
4	0	4	–	2044,9493	3	7	9	6	4	–	2117,1507	2	-1	13	3	11	+	2106,6966	4	5	16	0	16	–	2117,7850	2	1
4	1	3	+	2046,6281	1	0	9	7	3	+	2135,2696	2	0	13	3	11	–	2106,7777	4	-2	16	2	14	+	2128,9208	4	0
4	2	2	+	2050,6287	4	2	9	7	3	–	2135,5348	2	-1	13	5	9	+	2129,2468		-3	16	2	14	–	2129,0180		-1
4	2	2	–	2050,6862	5	-4	9	8	2	+	2156,3864		-1	13	5	9	–	2129,3820	2	0	16	3	13	+	2134,5589		-1
4	3	1	+	2057,6738	2	1	9	8	2	–	2156,7205	1	0	13	6	8	+	2144,7570		0	16	3	13	–	2134,6594		0
4	3	1	–	2057,7806	2	-1	9	9	1	+	2180,2839	2	0	13	6	8	–	2144,9280	3	0	16	4	12	+	2143,9059	3	0
4	4	0	+	2067,5528		1	9	9	1	–	2180,6948	2	0	13	7	7	+	2163,0815	1	0	16	4	12	–	2144,0159	3	2
4	4	0	–	2067,7278	3	-1	10	0	10	+	2071,4051	1	2	13	7	7	–	2163,2952	1	-1	16	6	10	+	2171,9777		-1
5	1	5	+	2048,9766	2	1	10	0	10	–	2071,4270		0	13	8	6	+	2184,2050	3	0	16	6	10	–	2172,1389		-1
5	1	5	–	2048,9939	3	2	10	1	9	+	2074,7502	2	1	13	8	6	–	2184,4679	2	-1	16	7	9	+	2190,2906	2	0
5	2	4	+	2053,6183	4	-7	10	2	8	+	2078,2976		0	13	9	5	+	2208,1130	1	0	16	7	9	–	2190,4868		0
5	2	4	–	2053,6721		3	10	2	8	–	2078,3655		0	13	9	5	–	2208,4315	2	0	16	8	8	+	2211,4110	6	2
5	3	3	+	2060,6980	1	0	10	3	7	+	2084,9409		4	13	10	4	–	2235,1711	1	0	16	8	8	–	2211,6474	1	0
5	3	3	–	2060,7925	1	0	10	3	7	–	2085,0206		-2	13	11	3	+	2264,2235	5	1	16	9	7	+	2235,3207		-1
5	4	2	+	2070,5808	18	1	10	4	6	+	2094,7739	2	0	13	11	3	–	2264,6711	3	-1	16	9	7	–	2235,6030		-1
5	4	2	–	2070,7313	3	-2	10	4	6	–	2094,8825	2	0	13	12	2	+	2296,3936	3	-2	16	10	6	+	2262,0045		2
5	5	1	+	2083,2801	6	2	10	5	5	+	2107,4722		0	13	12	2	–	2296,9154	3	4	16	10	6	–	2262,3376		1
5	5	1	–	2083,5016		-3	10	5	5	–	2107,6191		2	13	13	1	+	2331,2845		-1	16	11	5	+	2291,4449	4	-1
6	0	6	+	2051,4813		-4	10	6	4	+	2122,9914	1	0	13	13	1	–	2331,8849	2	0	16	11	5	–	2291,8344	3	1
6	0	6	–	2051,5010	8	-2	10	6	4	–	2123,1846	3	0	14	0	14	+	2100,1346	2	2	16	12	4	+	2323,6257	3	-1
6	1	5	+	2053,5308		8	10	7	3	+	2141,3170	2	0	14	0	14	–	2100,1565	2	0	16	12	4	–	2324,0761	3	-1
6	2	4	+	2057,3322	5	1	10	7	3	–	2141,5648	1	0	14	1	13	+	2105,5902	1	3	16	13	3	+	2358,5286	3	-1
6	2	4	–	2057,3872	6	-1	10	8	2	+	2162,4366	1	0	14	1	13	–	2105,6575	2	1	16	13	3	–	2359,0450	2	0
6	3	3	+	2064,3281	1	-1	10	8	2	–	2162,7471	2	1	14	2	12	+	2109,5081		-1	16	14	2	+	2396,1349	4	0
6	3	3	–	2064,4154	2	1	10	9	1	+	2186,3375		0	14	2	12	–	2109,5960		0	16	14	2	–	2396,7220	3	1
6	4	2	+	2074,2103	7	1	10	9	1	–	2186,7181	1	0	14	3	11	+	2115,4733	6	0	16	15	1	–	2437,0862	4	-4
6	4	2	–	2074,3450		-1	10	10	0	+	2213,0060	1	0	14	3	11	–	2115,5645	9	2	17	1	17	+	2127,4732	1	1

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Г.1

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
6	5	1	+	2086,9127	3	-2	10	10	0	−	2213,4641	4	0	14	5	9	+	2137,7209		1	17	1	17	−	2127,4929	1	0
6	5	1	−	2087,1088	2	0	11	1	11	+	2078,1488	3	-1	14	5	10	−	2137,8532	3	-2	17	2	16	+	2135,9079		3
6	6	0	+	2102,4258		1	11	1	11	−	2078,1675	3	-4	14	6	8	+	2153,2236	3	0	17	2	16	−	2135,9686		-1
6	6	0	−	2102,6948		-1	11	2	10	+	2084,2101		2	14	6	8	−	2153,3903	1	0	17	3	15	+	2144,2251	2	0
7	1	7	+	2056,4370	2	0	11	3	9	+	2091,5569	2	5	14	7	7	+	2171,5456		0	17	3	15	−	2144,3150	2	0
7	1	7	−	2056,4544	2	-1	11	3	9	−	2091,6354		-3	14	7	7	−	2171,7522	4	1	17	4	14	+	2154,1795	3	0
7	2	6	+	2061,4391	3	4	11	4	8	+	2101,4302		4	14	8	6	+	2192,6689	4	0	17	4	14	−	2154,2897	3	-1
7	2	6	−	2061,4888	2	-4	11	4	8	−	2101,5361	1	-3	14	8	6	−	2192,9213	4	0	17	5	13	+	2166,7963		4
7	3	5	+	2068,5591	4	-1	11	5	7	+	2114,1239		0	14	9	5	+	2216,5781	1	0	17	5	13	−	2166,9278		-4
7	3	5	−	2068,6415		-2	11	5	7	−	2114,2653		1	14	9	5	−	2216,8825	0	0	17	6	12	+	2182,2664		0
7	4	4	+	2078,4430	1	0	11	6	6	+	2129,6414	3	-1	14	10	4	+	2243,2584	2	0	17	6	12	−	2182,4261		0
7	4	4	−	2078,5670	5	-1	11	6	6	−	2129,8253	2	0	14	10	4	−	2243,6202	2	-2	17	7	11	+	2200,5725		0
7	5	3	+	2091,1475	1	0	11	7	5	+	2147,9677	2	0	14	11	3	+	2272,6940	2	1	17	7	11	−	2200,7651		1
7	5	3	−	2091,3244	3	-3	11	7	5	−	2148,2013	2	-3	14	11	3	−	2273,1192	2	0	17	8	10	+	2221,6897	1	0
7	6	2	+	2106,6639	4	2	11	8	4	+	2169,0895	2	2	14	12	2	+	2304,8682	2	1	17	8	10	−	2221,9202	2	-1
7	6	2	−	2106,9053		1	11	8	4	−	2169,3807	2	0	14	12	2	−	2305,3621	2	0	17	9	9	+	2245,5988		-1
7	7	1	+	2124,9818	3	0	11	9	3	+	2192,9934		2	14	13	1	+	2339,7631		-1	17	9	9	−	2245,8728	4	1
7	7	1	−	2125,2984	4	3	11	9	3	−	2193,3491	2	0	14	13	1	−	2340,3312	5	-1	17	10	8	+	2272,2832		-1
8	0	8	+	2060,3250	4	2	11	10	2	+	2219,6652	3	0	14	14	0	+	2377,3604	2	0	17	10	8	−	2272,6055	2	2
8	0	8	−	2060,3465	5	-2	11	10	2	−	2220,0926		0	15	1	15	+	2108,8140	1	1	17	11	7	+	2301,7259	4	-2
8	1	7	+	2062,9140		-1	11	11	1	+	2249,0905		1	15	1	15	−	2108,8335	2	-1	17	11	7	−	2302,1009	4	-1
8	1	7	−	2062,9640	7	0	11	11	1	−	2249,5959		0	15	2	14	+	2116,3666		3	17	12	6	+	2333,9096	2	-1
8	2	6	+	2066,5406	3	-2	12	0	12	+	2084,6810	2	2	15	2	14	−	2116,4254	3	0	17	12	6	−	2334,3424	1	-1
8	2	6	−	2066,6007	7	2	12	0	12	−	2084,7037	4	1	15	3	13	+	2124,2563		5	17	13	5	+	2368,8164	2	0
8	3	5	+	2073,4100		-1	12	1	11	+	2088,9943	3	-2	15	3	13	−	2124,3418	3	-1	17	13	5	−	2369,3114	3	-1
8	3	5	−	2073,4902	6	-5	12	1	11	−	2089,0581	4	2	15	4	12	−	2134,2589	4	-2	17	14	4	+	2406,4266		-2
8	4	4	+	2083,2804	4	-1	12	2	10	−	2092,7006	3	-1	15	6	10	+	2162,2970	1	0	17	15	3	−	2447,3548	4	2
8	4	4	−	2083,3974	4	1	12	3	9	+	2098,9486	3	0	15	6	10	−	2162,4605	2	0	18	0	18	+	2137,5727	1	0
8	5	3	+	2095,9849	1	0	12	3	9	−	2099,0327	5	0	15	7	9	+	2180,6154	6	2	18	0	18	−	2137,5933	2	-1
8	5	3	−	2096,1488	3	1	12	4	8	+	2108,7007		4	15	7	9	−	2180,8160		1	18	1	17	−	2145,6421	3	-4
8	6	2	+	2111,5033	2	0	12	5	7	+	2121,3820	1	0	15	8	8	+	2201,7374	0	0	18	2	16	+	2150,8125	1	0
8	6	2	−	2111,7242	2	0	12	5	7	−	2121,5195	1	0	15	8	8	−	2201,9811	1	0	18	2	16	−	2150,9182	2	2
8	7	1	+	2129,8248	2	-1	12	6	6	+	2136,8964		-1	15	9	7	+	2225,6475	3	2	18	3	15	−	2156,3541		-4
8	7	1	−	2130,1124	4	0	12	7	5	+	2155,2223	2	-1	15	9	7	−	2225,9397	2	0	18	4	14	+	2165,2248	1	0
8	8	0	+	2150,9385	2	1	12	7	5	−	2155,4452	1	0	15	10	6	+	2252,3294	1	0	18	4	14	−	2165,3402	2	1
8	8	0	−	2151,3018		-1	12	8	4	+	2176,3448	3	1	15	10	6	−	2252,6757	3	-2	18	5	13	+	2177,7149	1	0
9	1	9	+	2066,1665	2	0	12	8	4	−	2176,6211	1	0	15	11	5	+	2281,7678	2	1	18	5	13	−	2177,8480		-2
9	1	9	−	2066,1847	2	-2	12	9	3	+	2200,2514	1	-1	15	11	5	−	2282,1734	3	-2	18	6	13	+	2193,1636		-2
9	2	8	+	2071,6422		5	12	9	3	−	2200,5868	2	-1	15	12	4	+	2313,9454	4	1	18	6	13	−	2193,3227		1
18	7	11	+	2211,4613	4	-1	21	1	21	+	2171,4071	2	0	23	8	16	+	2296,0962	4	2	25	16	10	−	2594,3690	2	0
18	7	11	−	2211,6508		-1	21	1	21	−	2171,4266	1	0	23	8	16	−	2296,3088	2	-1	25	17	9	+	2639,4666	1	-1
18	8	10	+	2232,5742		0	21	2	20	+	2181,8025	5	4	23	9	15	+	2319,9823		0	25	17	9	−	2640,0686		2
18	8	10	−	2232,7999	3	-1	21	2	20	−	2181,8657		-3	23	9	15	−	2320,2271	5	-1	26	0	26	+	2238,6846	1	0
18	9	9	+	2256,4821	1	0	21	3	19	+	2191,3134		5	23	10	14	+	2346,6590		-1	26	0	26	−	2238,7037	0	0
18	9	9	−	2256,7489	1	2	21	3	19	−	2191,4107		-2	23	10	14	−	2346,9398		0	26	1	25	+	2251,6068	2	1

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Г.1

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
18	10	8	+	2283,1668	4	0	21	4	18	+	2201,5751	4	1	23	11	13	+	2376,1052	4	
18	10	8	−	2283,4791		1	21	5	17	+	2214,1261	4	4	23	11	13	−	2376,4253	0	
18	11	7	+	2312,6113	1	1	21	5	17	−	2214,2634	4	-2	23	12	12	+	2408,2996	1	
18	11	7	−	2312,9738	1	2	21	6	16	+	2229,5146		0	23	12	12	−	2408,6634	4	-1
18	12	6	+	2344,7978	4	2	21	6	16	−	2229,6738		0	23	13	11	+	2443,2233	2	0
18	12	6	−	2345,2148	1	0	21	7	15	+	2247,7735	2	0	23	13	11	−	2443,6343	3	-2
18	13	5	+	2379,7077	2	1	21	7	15	−	2247,9589		0	23	14	10	+	2480,8560	0	
18	13	5	−	2380,1842	0	1	21	8	14	+	2268,8659	1	-1	23	14	10	−	2481,3179	3	-1
18	14	4	+	2417,3221	1	0	21	8	14	−	2269,0822	1	1	23	15	9	+	2521,1767	-1	
18	14	4	−	2417,8623	1	0	21	9	13	+	2292,7641	0	0	23	16	8	−	2564,7387	2	3
18	15	3	+	2457,6210	1	0	21	9	13	−	2293,0153	3	0	24	0	24	+	2210,1209	2	0
18	15	3	−	2458,2294	3	3	21	10	12	+	2319,4463		0	24	0	24	−	2210,1402	1	0
19	1	19	+	2148,3392	1	0	21	10	12	−	2319,7364	5	-4	24	1	23	−	2221,9319	-1	
19	1	19	−	2148,3588	1	-1	21	11	11	+	2348,8932	3	2	24	2	22	+	2230,7141	-1	
19	2	18	+	2157,7271		4	21	11	11	−	2349,2270	2	0	24	2	22	−	2230,8325	-3	
19	2	18	−	2157,7895	5	1	21	12	10	+	2381,0855	1	0	24	3	21	+	2236,8899	1	0
19	3	17	+	2166,5849	3	1	21	12	10	−	2381,4670	1	1	24	3	21	−	2237,0355	2	1
19	3	17	−	2166,6787	2	-1	21	13	9	+	2416,0044	2	-1	24	4	20	+	2244,4464	-1	
19	4	16	+	2176,6548	2	1	21	13	9	−	2416,4375	3	2	24	4	20	−	2244,5907	2	
19	4	16	−	2176,7694	3	0	21	14	8	+	2453,6307	2	2	24	5	19	+	2256,1616	1	0
19	6	14	+	2204,6705	3	1	21	15	7	+	2493,9434		6	24	5	19	−	2256,3086	-3	
19	6	14	−	2204,8286	2	-3	21	16	6	+	2536,9201	5	-1	24	6	18	+	2271,3744	1	
19	7	13	+	2222,9573	1	0	21	16	6	−	2537,5305	2	2	24	6	18	−	2271,5378	1	
19	7	13	−	2223,1450	2	0	22	0	22	+	2183,7484	2	-1	24	7	17	+	2289,5661	3	-2
19	8	12	+	2244,0649	1	0	22	0	22	−	2183,7682	1	0	24	7	17	−	2289,7520	5	2
19	8	12	−	2244,2867	0	0	22	1	21	+	2194,2807		4	24	9	15	+	2334,5013	2	0
19	9	11	+	2267,9708		3	22	1	21	−	2194,3490		-5	24	9	15	−	2334,7439	2	0
19	9	11	−	2268,2309	1	-1	22	2	20	+	2201,7820	5	-1	24	10	14	+	2361,1737	8	-3
19	10	10	+	2294,6549	1	-1	22	2	20	−	2201,8984	4	-3	24	10	14	−	2361,4511	5	1
19	10	10	−	2294,9590	3	2	22	3	19	+	2207,4362	2	-3	24	11	13	+	2390,6181	-3	
19	11	9	+	2324,1006	2	0	22	4	18	+	2215,4533	4	-2	24	12	12	−	2423,1709	11	5
19	11	9	−	2324,4523	4	1	22	4	18	−	2215,5859	4	0	24	12	12	+	2422,8141	6	
19	12	8	+	2356,2893	1	0	22	5	17	+	2227,5321	4	2	24	13	11	+	2457,7393	1	0
19	12	8	−	2356,6937		6	22	5	17	−	2227,6731	5	1	24	13	11	−	2458,1414	0	
19	13	7	+	2391,2028	3	1	22	6	16	+	2242,8554		0	24	14	10	+	2495,3752	2	
19	13	7	−	2391,6627		0	22	6	16	−	2243,0157	0	0	24	14	10	−	2495,8261	1	
19	14	6	+	2428,8211	1	0	22	7	15	+	2261,0947	3	-1	24	15	9	+	2535,6996	2	-3
19	14	6	−	2429,3418	2	0	22	7	15	−	2261,2796	3	-2	25	1	25	+	2224,1348	1	-6
19	15	5	+	2469,1247	2	2	22	8	14	+	2282,1774		2	25	1	25	−	2224,1541	3	-3
19	15	5	−	2469,7099	2	-1	22	8	14	−	2282,3914		-1	25	2	24	+	2236,6512	9	-4
20	0	20	+	2159,5665	3	0	22	9	13	+	2306,0700		0	25	2	24	−	2236,7164	-5	
20	0	20	−	2159,5868	3	-7	22	9	13	−	2306,3178		1	25	3	23	+	2247,7724	9	0
20	2	18	+	2175,1233	3	2	22	10	12	+	2332,7499		0	25	3	23	−	2247,8765	1	-2
20	2	18	−	2175,2351	4	1	22	10	12	−	2333,0352		1	25	4	22	+	2258,7158	7	
20	3	17	+	2180,5398	3	-6	22	11	11	+	2362,1964		0	25	4	22	−	2258,8457	-1	
26	1	25	−	2251,6732	4	-9														
26	2	24	+	2261,8501	1	1														
26	2	24	−	2261,9683		-6														
26	3	23	+	2268,8408	1	-1														
26	3	23	−	2268,9952	3	0														
26	4	22	+	2276,0740	2	-7														
26	4	22	−	2276,2313		-2														
26	5	21	+	2287,3033	1	-1														
26	5	21	−	2287,4586	4	1														
26	6	20	+	2302,3533		0														
26	6	20	−	2302,5208	4	-1														
26	7	19	+	2320,4802		-5														
26	7	19	−	2320,6680	2	-1														
26	8	18	+	2341,5021	3	-2														
26	8	18	−	2341,7140	4	1														
26	9	17	+	2365,3607	3	1														
26	9	17	−	2365,6004	4	2														
26	10	16	+	2392,0222		0														
26	10	16	−	2392,2936		1														
26	11	15	+	2421,4618		1														
26	11	15	−	2421,7681	4	0														
26	12	14	+	2453,6564	1	1														
26	12	14	−	2454,0013		-1														
26	13	13	+	2488,5848		0														
26	13	13	−	2488,9724		6														
26	14	12	+	2526,2255	2	-6														
26	14	12	−	2526,6583	2	0														
26	15	11	+	2566,5587	4	2														
27	1	27	+	2253,7919	1	1														
27	1	27	−	2253,8108	1	2														
27	2	26	+	2267,4002	1	7														
27	2	26	−	2267,4646	3	-4														
27	3	25	+	2279,4510	3	3														
27	3	25	−	2279,5569	5	-4														
27	4	24	+	2290,9016	3	-1														
27	4	24	−	2291,0372	4	-2														
27	5	23	+	2303,5547		7														
27	5	23	−	2303,7082	4	2														
27	6	22	+	2318,7488		3														
27	6	22	−	2318,9182	5	-1														
27	7	21	+	2336,8546		-2														
27	7	21	−	2337,0435	1	0														
27	8	20	+	2357,8557	3	-1														
27	8	20	−	2358,0676		-1														
27	9	19	+	2381,7014		-1														

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Г.1

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
20	4	16	+	2189,0606	3	-1	22	11	11	−	2362,5230	5	-2	25	5	21	+	2271,2834	3	1	27	9	19	−	2381,9403	2	0
20	4	16	−	2189,1837	3	2	22	12	10	+	2394,3902	3	0	25	5	21	−	2271,4316	8	3	27	10	18	−	2408,6255		4
20	5	15	+	2201,3891		0	22	12	10	−	2394,7624		1	25	6	20	+	2286,5475		0	27	11	17	+	2437,7920		3
20	5	15	−	2201,5255		0	22	13	9	+	2429,3117	2	-1	25	6	20	−	2286,7128		2	27	11	17	−	2438,0948		0
20	6	14	+	2216,7879		2	22	13	9	−	2429,7331	1	0	25	7	19	+	2304,7177		2	27	12	16	+	2469,9853	3	0
20	6	14	−	2216,9462	3	-2	22	14	8	+	2466,9412		0	25	7	19	−	2304,9036		-2	27	12	16	−	2470,3252	4	-3
20	7	13	+	2235,0613		1	22	14	8	−	2467,4157	4	2	25	8	18	+	2325,7580		-1	27	13	15	+	2504,9149	3	3
20	7	13	−	2235,2476	4	1	22	15	7	−	2507,7892		4	25	8	18	−	2325,9697	2	0	27	13	15	−	2505,2954		1
20	8	12	+	2256,1620		0	23	1	23	+	2196,6732	1	0	25	9	17	+	2349,6272		-1	27	14	14	+	2542,5580		-2
20	8	12	−	2256,3806	3	0	23	1	23	−	2196,6926	0	0	25	9	17	−	2349,8682		0	27	15	13	+	2582,8939	2	-2
20	9	11	+	2280,0645		1	23	2	22	+	2208,1158	4	4	25	10	16	+	2376,2951	4	1	27	16	12	+	2625,9002	3	-1
20	9	11	−	2280,3198		0	23	2	22	−	2208,1796	3	-5	25	10	16	−	2376,5688	3	-1	27	16	12	−	2626,4213	5	1
20	10	10	+	2306,7481	2	0	23	3	21	+	2218,3845	2	1	25	11	15	+	2405,7373		0	28	0	28	+	2269,4400	1	0
20	10	10	−	2307,0449		2	23	3	21	−	2218,4857	3	-1	25	12	14	+	2437,9316		-8	28	0	28	−	2269,4588	1	0
20	11	9	+	2336,1944	1	-1	23	4	20	+	2228,9333	3	0	25	12	14	−	2438,2830	1	0	28	1	27	+	2283,5182	2	5
20	11	9	−	2336,5366	1	0	23	4	20	−	2229,0585	3	0	25	13	13	+	2472,8597	2	0	28	1	27	−	2283,5840	2	-5
20	12	8	−	2368,7769	4	-2	23	5	19	+	2241,4744	3	4	25	13	13	−	2473,2540	1	1	28	2	26	+	2295,1395	1	3
20	13	7	−	2403,7472		0	23	5	19	−	2241,6164	4	-1	25	14	12	+	2510,4986	4	2	28	3	25	+	2303,2174	9	-1
20	14	6	+	2440,9237	1	-1	23	6	18	+	2256,8049	2	2	25	14	12	−	2510,9392	3	-3	28	3	25	−	2303,3786		0
20	14	6	−	2441,4273	1	0	23	6	18	−	2256,9663	8	-2	25	15	11	+	2550,8275	2	4	28	4	24	+	2310,3497	2	-2
20	15	5	+	2481,2320	2	2	23	7	17	+	2275,0253	1	-1	25	15	11	−	2551,3185	2	0	28	4	24	−	2310,5203	6	3
20	15	5	−	2481,7973	1	2	23	7	17	−	2275,2103	1	-1	25	16	10	+	2593,8244	2	4	28	5	23	+	2320,9904	1	-1
28	5	23	−	2321,1552	2	1	31	1	31	+	2319,6827	1	0	33	10	24	+	2519,1073	1	0	36	10	26	−	2582,9568	1	-3
28	6	22	+	2335,8036		2	31	1	31	−	2319,7012	0	1	33	10	24	−	2519,3723	1	1	36	11	25	+	2612,0443		-1
28	6	22	−	2335,9769	4	4	31	2	30	+	2335,4999		2	33	11	23	+	2548,5003	1	1	36	11	25	−	2612,3362	3	2
28	7	21	+	2353,8437		1	31	2	30	−	2335,5656		3	33	11	23	−	2548,7923	2	-1	36	12	24	+	2644,1937	4	2
28	7	21	−	2354,0339	1	-2	31	3	29	−	2349,6916		-8	33	12	22	+	2580,6723	1	0	36	12	24	−	2644,5125	1	-1
28	8	20	+	2374,8192	0	0	31	4	28	+	2362,3894		1	33	12	22	−	2580,9952	12	4	36	13	23	+	2679,1060	4	4
28	8	20	−	2375,0316	1	-1	31	4	28	−	2362,5344	4	2	33	13	21	+	2615,5958	4	-1	36	13	23	−	2679,4549		1
28	9	19	+	2398,6504	1	0	31	5	27	+	2375,4587		6	33	13	21	−	2615,9516		1	37	1	37	+	2434,9491	0	0
28	9	19	−	2398,8887	0	0	31	5	27	−	2375,6242	2	-8	33	15	19	+	2693,5979		-2	37	1	37	−	2434,9672	1	1
28	10	18	+	2425,2962	3	-2	31	6	26	+	2390,5480		3	34	0	34	+	2374,8523	1	0	37	2	36	+	2454,0989	1	7
28	10	18	−	2425,5639	0	0	31	6	26	−	2390,7292	4	1	34	0	34	−	2374,8706	1	1	37	2	36	−	2454,1636	1	-3
28	11	17	+	2454,7277	1	1	31	7	25	+	2408,4859		-3	34	1	33	+	2420,0937	3	1	37	3	35	−	2471,5638	2	-8
28	11	17	−	2455,0279		1	31	7	25	−	2408,6829		-2	34	1	33	−	2420,2615	0	0	37	4	34	+	2486,9900		-2
28	12	16	+	2486,9197	2	3	31	8	24	+	2429,3730	2	-1	34	2	32	+	2428,7329	1	-1	37	4	34	−	2487,1440	3	0
28	12	16	−	2487,2555		0	31	8	24	−	2429,5894	8	3	34	2	32	−	2428,9370	1	1	37	5	33	+	2501,4985		0
28	13	15	+	2521,8490	3	-2	31	9	23	+	2453,1482	0	-1	34	5	29	+	2437,7293	6	1	37	5	33	−	2501,6833	0	1
28	13	15	−	2522,2239	3	-3	31	9	23	−	2453,3871	2	0	34	5	29	−	2437,9325	4	2	37	6	32	+	2516,7667		6
28	14	14	+	2559,4949	1	2	31	10	22	+	2479,7602		0	34	6	28	+	2451,1525	3	1	37	6	32	−	2516,9690	3	2
28	14	14	−	2559,9117	3	-2	31	10	22	−	2480,0250	2	-1	34	6	28	−	2451,3496	3	3	37	7	31	+	2534,4077		-2
29	1	29	+	2285,6412	1	-1	31	11	21	+	2509,1716	5	-2	34	7	27	+	2468,6916	4	4	37	8	30	+	2555,0168		-3
29	1	29	−	2285,6598	3	-1	31	11	21	−	2509,4660	2	-1	34	7	27	−	2468,8966		-3	37	8	30	−	2555,2462		-2
29	2	28	+	2300,3512	3	4	31	12	20	+	2541,3543	2	0	34	8	26	+	2489,4351	2	0	37	9	29	+	2578,6078	2	-1
29	2	28	−	2300,4160	3	-4	31	12	20	−	2541,6812	3	3	34	8	26	−	2489,6566	3	-3	37	9	29	−	2578,8548	0	-1

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Г.1

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
29	3	27	+	2313,3939	12	-5	31	13	19	+	2576,2821		-1	34	9	25	+	2513,1308	5	2
29	3	27	−	2313,5030		0	31	13	19	−	2576,6447		7	34	9	25	−	2513,3723	6	-2
29	4	26	+	2325,4683		-2	31	14	18	+	2613,9320		3	34	10	24	+	2539,6930	2	0
29	4	26	−	2325,6090	4	-2	31	14	18	−	2614,3316		0	34	10	24	−	2539,9587	4	3
29	5	25	+	2338,2822	5	2	31	15	17	+	2654,2793		-2	34	11	23	+	2569,0745	1	0
29	5	25	−	2338,4424	2	0	32	0	32	+	2337,5243		-1	34	11	23	−	2569,3664	1	2
29	6	24	+	2353,4142	3	4	32	0	32	−	2337,5429		1	34	12	22	+	2601,2403	5	3
29	7	23	+	2371,4423		-2	32	1	31	+	2378,9231		0	34	12	22	−	2601,5609		-1
29	7	23	−	2371,6357		8	32	1	31	−	2379,0908		-1	34	13	21	+	2636,1606	3	0
29	8	22	+	2392,3924	4	-4	32	2	30	+	2368,1028		-1	34	13	21	−	2636,5136	2	0
29	8	22	−	2392,6062	2	0	32	4	28	+	2386,7365		-3	35	1	35	+	2394,3376	0	0
29	9	21	−	2416,4458	1	0	32	4	28	−	2386,9312		0	35	1	35	−	2394,3558	1	1
29	10	20	+	2442,8437	2	0	32	5	27	+	2396,1653		0	35	2	34	+	2412,3765	2	7
29	10	20	−	2443,1101	2	1	32	5	27	−	2396,3544		3	35	2	34	−	2412,4412	3	-2
29	11	19	+	2472,2696	2	1	32	6	26	+	2410,1805		4	35	3	33	−	2428,7345	2	-8
29	11	19	−	2472,5669	2	-3	32	6	26	−	2410,3682	2	4	35	4	32	+	2443,1777	3	1
29	12	18	+	2504,4589	3	0	32	7	25	−	2428,1408	10	4	35	4	32	−	2443,3289		-2
29	12	18	−	2504,7913	2	0	32	8	24	+	2448,7812	0	0	35	5	31	+	2457,0891		0
29	13	17	+	2539,3881	4	-5	32	8	24	−	2448,9986	1	-3	35	5	31	−	2457,2685	0	2
29	13	17	−	2539,7586		0	32	9	23	+	2472,5324		-1	35	6	30	−	2472,4228	8	5
29	14	16	+	2577,0358	9	0	32	9	23	−	2472,7722	1	1	35	7	29	+	2489,9641	7	3
29	14	16	−	2577,4461		-4	32	10	22	+	2499,1298	1	0	35	7	29	−	2490,1719		-2
29	15	15	+	2617,3782	3	0	32	10	22	−	2499,3946	3	0	35	8	28	+	2510,6805	2	0
30	0	30	+	2302,3867	1	-1	32	11	21	+	2528,5326	3	-1	35	8	28	−	2510,9045		-1
30	0	30	−	2302,4053	1	0	32	11	21	−	2528,8259	1	1	35	9	27	+	2534,3451	1	-1
30	1	29	+	2339,9391	3	-1	32	12	20	+	2560,7104	3	0	35	9	27	−	2534,5886		0
30	1	29	−	2340,1050	1	1	32	12	20	−	2561,0350	2	3	35	10	26	+	2560,8872	2	-1
30	2	28	+	2330,5577	11	0	32	13	19	+	2595,6368	2	3	35	10	26	−	2561,1532	1	0
30	4	26	+	2347,2529		-2	32	13	19	−	2595,9947		-3	35	11	25	+	2590,2561		2
30	4	26	−	2347,4361	2	0	32	14	18	+	2633,2861		-4	35	11	25	−	2590,5478		4
30	5	25	+	2357,2634	4	-1	32	14	18	−	2633,6818		0	35	12	24	+	2622,4140	4	3
30	5	25	−	2357,4396	3	2	32	15	17	+	2673,6367	3	0	35	12	24	−	2622,7336	1	0
30	6	24	+	2371,7394	2	2	32	15	17	−	2674,0715	1	-2	35	13	23	+	2657,3297	3	-7
30	6	24	−	2371,9191	3	1	33	1	33	+	2355,9151	1	0	35	13	23	−	2657,6812	1	-2
30	7	23	+	2389,6608		-3	33	1	33	−	2355,9334	1	1	36	0	36	+	2414,3695	1	-1
30	7	23	−	2389,8558		1	33	2	32	+	2372,8423	4	1	36	0	36	−	2414,3876	1	0
30	8	22	+	2410,5774	1	0	33	2	32	−	2372,9073		-6	36	1	35	+	2463,3957	2	-1
30	8	22	−	2410,7924		4	33	3	31	+	2387,9972		1	36	1	35	−	2463,5627		1
30	9	21	+	2434,3734	2	-1	33	3	31	−	2388,1072	3	-6	36	2	34	+	2473,1607		0
30	9	21	−	2434,6118	0	0	33	4	30	+	2401,6350		-1	36	2	34	−	2473,3715	1	-4
30	10	20	+	2460,9980	1	-2	33	4	30	−	2401,7834	7	-2	36	5	31	+	2481,9658	4	1
30	10	20	−	2461,2637	2	0	33	5	29	+	2415,0673	1	0	36	5	31	−	2482,1833	3	0
30	11	19	+	2490,4175	2	0	33	5	29	−	2415,2404	6	-1	36	6	30	+	2494,6903	1	5
30	11	19	−	2490,7134	1	1	33	6	28	+	2430,1527	3	3	36	6	30	−	2494,8981		6
30	12	18	−	2522,9331	1	0	33	6	28	−	2430,3412	5	6	36	7	29	+	2511,9249		8
37	10	28	+	2605,1020		-2														
37	10	28	−	2605,3701		-1														
37	11	27	+	2634,4405		1														
37	11	27	−	2634,7321	4	-1														
37	13	25	+	2701,4862	2	1														
37	13	25	−	2701,8335		-4														
38	0	38	+	2456,0754	1	0														
38	0	38	−	2456,0934	2	1														
38	1	37	+	2528,8532	6	-3														
38	1	37	−	2529,0850	2	0														
38	2	36	+	2519,9315	2	1														
38	2	36	−	2520,1472		0														
38	5	33	+	2508,8018	3	-1														
38	5	33	−	2508,9669	1	-1														
38	6	32	+	2540,8334	4	3														
38	6	32	−	2541,0536	4	1														
38	7	31	−	2557,8744	2	-5														
38	8	30	+	2578,1151	3	-2														
38	8	30	−	2578,3478		1														
38	9	29	+	2601,6562		-9														
38	9	29	−	2601,9062	1	0														
38	10	28	+	2628,1235	5	-1														
38	10	28	−	2628,3929		0														
38	11	27	+	2657,4441	6	2														
38	13	25	+	2724,4720	1	0														
38	13	25	−	2724,8186	3	-1														
39	1	39	+	2477,7488	0	1														
39	1	39	−	2477,7668	1	2														
39	2	38	+	2498,0085		4														
39	2	38	−	2498,0734	3	-4														
39	3	37	+	2516,4768		7														
39	3	37	−	2516,5885	5	3														
39	4	36	+	2533,0492		-1														
39	4	36	−	2533,2047	3	0														
39	5	35	+	2548,2678		4														
39	5	35	−	2548,4569	3	0														
39	6	34	+	2563,7601	2	7														
39	6	34	−	2563,9692		-1														
39	7	33	+	2581,3265		-6														
39	7	33	−	2581,5490		-4														
39	8	32	+	2601,8152		-3														
39	8	32	−	2602,0503	5	-4														
39	9	31	+	2625,3179		-1														
39	9	31	−	2625,5693	3	-1														
39	10	30	+	2651,7545		0														

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Г.1

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
30	13	17	+	2557,5330	1		33	7	27	+	2447,9917	2		36	7	29	−	2512,1361	-7		39	10	30	−	2652,0253	1	0
30	13	17	−	2557,8987	2		33	7	27	−	2448,1935	-2		36	8	28	+	2532,5445	0		39	11	29	+	2681,0553	4	1
30	14	16	+	2595,1814	3	-1	33	8	26	+	2468,8004	2	-4	36	8	28	−	2532,7707	-4		39	13	27	+	2748,0634	0	0
30	14	16	−	2595,5863	2	-2	33	8	26	−	2469,0205	2	1	36	9	27	+	2556,1709	1	-1	39	13	27	−	2748,4093	3	0
30	15	15	+	2635,5270	1	3	33	9	25	+	2492,5264	1	-1	36	9	27	−	2556,4160	1	0	40	0	40	+	2499,9688	1	1
30	15	15	−	2635,9739	4	-1	33	9	25	−	2492,7670	1	-1	36	10	26	+	2582,6902	0		40	0	40	−	2499,9867	0	1
40	1	39	+	2578,3409		-1	42	5	37	−	2606,0874	2	-1	46	2	44	−	2752,3760	1		51	1	51	+	2780,4337	1	1
40	1	39	−	2578,5847		-1	42	6	36	+	2641,0976	1		46	4	42	+	2691,2673	8	-1	51	1	51	−	2780,4515	1	2
40	2	38	+	2568,9550	1	-1	42	6	36	−	2641,3476	1	2	46	5	41	+	2711,5506	5	-4	51	2	50	+	2807,3329	2	0
40	2	38	−	2569,1727	6	-4	42	9	33	+	2699,9825	4	-2	46	5	41	−	2741,8667	6	2	51	2	50	−	2807,3977	3	-3
40	5	35	+	2556,3084	3	1	42	9	33	−	2700,2414	3	-5	46	6	40	+	2728,8427		-4	51	3	49	+	2832,4906	12	-5
40	5	35	−	2556,4716	2	-2	42	13	29	−	2822,8157		-2	46	6	40	−	2729,0574	2	0	51	3	49	−	2832,6024	4	-6
40	6	34	+	2589,6250		3	43	2	42	+	2592,3852		2	46	13	33	+	2930,1610	4	2	52	0	52	+	2809,2028	4	-4
40	6	34	−	2589,8597	3	5	43	2	42	−	2592,4503	5	-3	46	13	33	−	2930,5079		3	52	0	52	−	2809,2206	3	-2
40	7	33	+	2605,9016	6	0	43	3	41	+	2613,0860		-9	47	1	47	+	2670,8062	0	0	52	2	50	+	2937,9684		0
40	7	33	−	2606,1313	3	0	43	3	41	−	2613,1994		0	47	1	47	−	2670,8241	0	1	52	2	50	−	2938,2809	1	0
40	8	32	+	2626,1547	8	-1	43	5	39	+	2648,7640	1	1	47	2	46	+	2695,4962	0	-3	52	4	48	−	2862,4765	4	-6
40	8	32	−	2626,3939		4	43	5	39	−	2648,9610	1	2	47	3	45	−	2718,5429		2	52	5	47	+	2886,1290	1	1
40	9	31	+	2649,5928	2	-2	43	9	35	+	2726,0958	3	-2	47	5	43	+	2758,3490	1	1	53	1	53	+	2838,5175	1	1
40	9	31	−	2649,8470	6	2	43	9	35	−	2726,3576	4	-5	47	5	43	−	2758,5509	2	5	53	1	53	−	2838,5353	1	2
40	10	30	+	2675,9954	2	-1	43	10	33	+	2752,3813	2	-1	48	0	48	+	2697,3950		-1	53	2	52	+	2866,5197	4	1
40	10	30	−	2676,2680	2	0	43	10	34	−	2752,6600		0	48	0	48	−	2697,4129		1	53	2	52	−	2866,5843	4	-1
40	13	27	+	2772,2602	3	-1	43	13	31	−	2848,8298		-1	48	1	47	+	2800,6402	5	-5	53	3	51	+	2892,7859		-9
40	13	27	−	2772,6056	1	0	44	0	44	+	2594,3134	1	-2	48	1	47	−	2800,9094	1	-1	53	3	51	−	2892,8990		7
41	1	41	+	2522,7355	1	1	44	0	44	−	2594,3313	1	-1	48	2	46	−	2811,8385		-6	54	0	54	+	2868,3762		0
41	1	41	−	2522,7535	1	3	44	1	43	+	2684,8058	3	1	48	4	44	−	2746,2357	5	-2	54	0	54	−	2868,3940		1
41	2	40	+	2544,1048	1	7	44	1	43	−	2685,0672	4	-3	48	5	43	+	2767,5841	2	-1	54	2	52	+	3004,7481		0
41	2	40	−	2544,1694	1	-4	44	2	42	+	2695,2621	3	4	48	5	43	−	2767,7441	1	1	54	2	52	−	3005,0658	4	3
41	3	39	+	2563,6893	4	6	44	2	42	−	2695,5271	4	-1	48	6	42	+	2786,3030		7	54	4	50	+	2923,7496	1	0
41	3	39	−	2563,8016		5	44	5	39	+	2657,6685		1	48	6	42	−	2786,5141	7	-1	54	5	49	+	2948,6473	5	-4
41	4	38	+	2581,3347		0	44	5	39	−	2657,8293	1	-2	49	1	49	+	2724,5294	0	0	55	1	55	+	2898,7794	1	0
41	4	38	−	2581,4916	2	1	44	6	38	+	2673,4569	4	-3	49	1	49	−	2724,5473	0	2	55	1	55	−	2898,7971	1	0
41	6	36	+	2613,1915		8	44	6	38	−	2673,6737	0	0	49	2	48	+	2750,3247	1	-1	55	2	54	+	2927,8833		0
41	6	36	−	2613,4077	9	1	44	13	31	+	2875,1041	3	-2	49	2	48	−	2750,3895	2	-6	55	2	54	−	2927,9474		-4
41	9	33	+	2674,4794	1	0	44	13	31	−	2875,4502	4	4	49	5	45	+	2816,4889	3	2	55	3	53	+	2955,2575	1	-2
41	9	33	−	2674,7358	3	0	45	1	45	+	2619,2653	2	0	49	5	45	−	2816,6923	2	8	56	0	56	+	2929,7266	1	-1
41	10	32	+	2700,8465	3	-2	45	1	45	−	2619,2831	1	0	50	0	50	+	2752,2088	3	-2	56	0	56	−	2929,7443	2	0
41	10	32	−	2701,1210		-1	45	2	44	−	2642,9158	4	7	50	0	50	−	2752,2266	2	-1	56	2	54	−	3074,0911		3
41	13	29	+	2797,0628	2	0	45	10	36	+	2806,3611	4	0	50	2	48	+	2873,5331		-9	56	4	52	+	2987,3077		-1
41	13	29	−	2797,4083		5	45	10	36	−	2806,6450	5	3	50	2	48	−	2873,8376		-9	57	1	57	+	2961,2181	1	2
42	0	42	+	2546,0487	1	2	45	13	33	+	2902,3296	2	0	50	4	46	+	2803,1557		-7	57	1	57	−	2961,2357	1	0
42	0	42	−	2546,0666	2	3	45	13	33	−	2902,6759	1	2	50	5	45	+	2825,7751	4	-2	57	2	56	+	2991,4223	2	-2
42	1	41	+	2630,3538		-5	46	0	46	+	2644,7626	4	-2	50	5	45	−	2825,9348	2	3	57	2	56	−	2991,4861	4	-6
42	1	41	−	2630,6077		1	46	0	46	−	2644,7805	4	-1	50	6	44	+	2845,8443		-8	58	0	58	+	2993,2532	0	3
42	2	40	+	2620,1504	3	0	46	1	45	−	2711,7115	1	1	50	6	44	−	2846,0552	6	2	58	0	58	−	2993,2708	1	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Г.1

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ	N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4	1				2	3	4	1				2	3	4
42	2	40	−	2620,3683	3	-1	46	1	45	+	2741,5996	3	-2	50	7	43	+	2861,8410	3	-2
42	4	38	−	2588,1976		-9	46	2	44	+	2752,0960	3	4	50	7	43	−	2862,1096		-1
42	5	37	+	2605,9256		2														

N	K_a	K_c	$J^{b)}$	E	Δ	δ
1				2	3	4
59	2	58	+	3057,1354	3	0
59	2	58	−	3057,1994	2	-2

Примечания. [a)] В таблице Δ — экспериментальная неопределённость значения энергии, равная одной стандартной неопределённости, в единицах 10^{-4} см$^{-1}$; δ — разность $E - E$ в тех же единицах. При отсутствии значения Δ соответствующий энергетический уровень определён по одному переходу.

[b)] Квантовое число J основного колебательного состояния: $J = N + 1/2$ обозначено знаком “+”, $J = N - 1/2$ — знаком “−”.

Приложение Д.
Экспериментальные энергии колебательно-вращательных уровней состояния (001) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$

Таблица Д.1 – Экспериментальные энергии колебательно-вращательных уровней состояния (001) молекулы $^{16}O^{35}Cl^{16}O$

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
1	1	1	+	1112,0921		-2	7	7	1	−	1196,5841		0
10	8	2	−	1234,1396	2	0	13	1	13	−	1163,8985	2	-1
14	14	0	−	1449,6311		0	16	11	5	−	1363,5529	1	0
18	4	14	−	1237,1718		0	19	13	7	−	1463,6055	2	0
20	20	0	−	1795,3224		-1	22	5	17	−	1299,8206	0	0
2	0	2	−	1111,9306	2	0	7	7	1	+	1196,2702		0
10	8	2	+	1233,8316	1	0	13	1	13	+	1163,8793	1	0
14	14	0	+	1448,9879	0	1	16	11	5	+	1363,1668	2	0
18	4	14	+	1237,0579	1	-1	19	13	7	+	1463,1489	1	-1
20	20	0	+	1794,3961	2	0	22	5	17	+	1299,6812	2	-1
2	0	2	+	1111,9219	1	0	8	0	8	−	1131,6550		1
10	9	1	−	1258,1144	1	1	13	2	12	−	1170,7011		2
15	1	15	−	1180,4505	2	0	16	12	4	−	1395,8020	2	2
18	5	13	−	1249,6795	2	0	19	14	6	−	1501,2943	1	0
21	1	21	−	1243,4513	1	0	22	6	16	−	1315,1638	4	-1
2	1	1	−	1113,4440		-3	8	0	8	+	1131,6335	3	2
10	9	1	+	1257,7366	1	0	13	2	12	+	1170,6450	2	-1
15	1	15	+	1180,4310	0	0	16	12	4	+	1395,3551	2	1
18	5	13	+	1249,5478	2	0	19	14	6	+	1500,7774	2	0
21	1	21	+	1243,4318	1	-1	22	6	16	+	1315,0056	4	1
2	1	1	+	1113,4121	1	0	8	1	7	−	1134,2766	1	0
10	10	0	−	1284,8649	1	0	13	3	11	−	1178,2998	2	1
15	2	14	−	1188,0529	5	-1	16	13	3	−	1430,7789	1	0
18	6	12	−	1265,1554		0	19	15	5	−	1541,6732	2	-1
21	2	20	−	1253,9089		-1	22	7	15	−	1333,4302	1	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
2	2	0	+	1117,5655		1	8	1	7	+	1134,2273	1	-1
10	10	0	+	1284,4100	1	0	13	3	11	+	1178,2189	1	0
15	2	14	+	1187,9948	2	1	16	13	3	+	1430,2665	2	1
18	6	12	+	1264,9985	3	1	19	15	5	+	1541,0919	1	0
21	2	20	+	1253,8459	2	0	22	7	15	+	1333,2473	1	1
3	1	3	−	1115,0140	2	0	8	2	6	−	1137,9124	1	0
11	1	11	−	1149,5856	2	-1	13	4	10	−	1188,1986		-3
15	3	13	−	1195,9747		0	16	14	2	−	1468,4652	0	0
18	7	11	−	1283,4860	1	0	19	16	4	−	1584,7213	1	0
21	3	19	−	1263,4667	2	0	22	8	14	−	1354,5451	1	0
3	1	3	+	1114,9951		1	8	2	6	+	1137,8535	1	0
11	1	11	+	1149,5669	1	0	13	4	10	+	1188,0950	3	4
15	3	13	+	1195,8896		-1	16	14	2	+	1467,8822	1	-1
18	7	11	+	1283,2984	1	1	19	16	4	+	1584,0713	1	0
21	3	19	+	1263,3700	2	-1	22	8	14	+	1354,3332	0	1
3	2	2	−	1119,4538		-3	8	3	5	−	1144,8022		2
11	2	10	−	1155,6881		1	13	5	9	−	1200,9058	1	0
15	4	12	−	1205,8932	2	-1	16	15	1	−	1508,8402		-2
18	8	10	−	1304,6383	1	1	19	17	3	−	1630,4158	1	-1
21	4	18	−	1273,7561	3	1	22	9	13	−	1378,4757	0	0
3	2	2	+	1119,3895	3	-2	8	3	5	+	1144,7222	4	-1
11	2	10	+	1155,6343	1	-2	13	5	9	+	1200,7723	2	-2
15	4	12	+	1205,7877	1	1	16	15	1	+	1508,1824	1	0
18	8	10	+	1304,4147	1	0	19	17	3	+	1629,6936	1	2
21	4	18	+	1273,6375	4	-1	22	9	13	+	1378,2305	2	0
3	3	1	+	1126,4481	1	0	8	4	4	−	1154,7092	1	0
11	3	9	−	1163,0618		0	13	6	8	−	1216,4535	2	0
15	5	11	−	1218,5697		0	16	16	0	−	1551,8835	1	0
18	9	9	−	1328,5911	1	1	19	18	2	−	1678,7341	2	1
21	5	17	−	1286,3258	1	0	22	10	12	−	1405,1985	0	0
4	0	4	+	1116,1446	2	-1	8	4	4	+	1154,5935	2	0
11	3	9	+	1162,9835	2	1	13	6	8	+	1216,2842	1	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
15	5	11	+	1218,4392	2	2	16	16	0	+	1551,1459		0
18	9	9	+	1328,3269	2	0	19	18	2	+	1677,9351	1	0
21	5	17	+	1286,1897	2	0	22	10	12	+	1404,9160	2	1
4	1	3	−	1117,8745	0	-1	8	5	3	−	1167,4616	1	-1
11	4	8	−	1172,9633	0	0	13	7	7	−	1234,8231	0	0
15	6	10	−	1234,0974	1	1	17	1	17	−	1199,2311	1	0
18	10	8	−	1355,3265	1	0	19	19	1	−	1729,6515	2	0
21	6	16	−	1301,7373	0	0	22	11	11	−	1434,6931	2	1
4	1	3	+	1117,8403	2	0	8	5	3	+	1167,2993	1	0
11	4	8	+	1172,8578	1	-1	13	7	7	+	1234,6113	1	0
15	6	10	+	1233,9355	1	0	17	1	17	+	1199,2115	1	0
18	10	8	+	1355,0171	1	0	19	19	1	+	1728,7723		0
21	6	16	+	1301,5801	2	1	22	11	11	+	1434,3692	0	0
4	2	2	−	1121,8978	1	0	8	6	2	−	1183,0388	0	0
11	5	7	−	1185,6932	2	0	13	8	6	−	1255,9989	1	1
15	7	9	−	1252,4552	1	1	17	2	16	−	1207,7204	3	1
18	11	7	−	1384,8272	1	0	20	0	20	−	1231,5346	1	1
21	7	15	−	1320,0246	1	0	22	12	10	−	1466,9399	1	0
4	2	2	+	1121,8403	1	0	8	6	2	+	1182,8193	2	-4
11	5	7	+	1185,5533	1	0	13	8	6	+	1255,7381	1	0
15	7	9	+	1252,2562	1	-1	17	2	16	+	1207,6598		-2
18	11	7	+	1384,4679	1	0	20	0	20	+	1231,5145	1	-1
21	7	15	+	1319,8413	2	0	22	12	10	+	1466,5709	1	0
4	3	1	+	1128,8862		0	8	7	1	−	1201,4292	1	0
11	6	6	−	1201,2549	1	0	13	9	5	−	1279,9663	1	1
15	8	8	−	1273,6233	1	0	17	3	15	−	1216,0738		-1
18	12	6	−	1417,0757	1	0	20	1	19	−	1240,8879	3	-2
21	8	14	−	1341,1511	1	0	22	13	9	−	1501,9195	0	0
4	4	0	−	1138,9400		-1	8	7	1	+	1201,1436	2	-2
11	6	6	+	1201,0728	1	0	13	9	5	+	1279,6503	1	0
15	8	8	+	1273,3819	1	0	17	3	15	+	1215,9852	2	0
18	12	6	+	1416,6619	2	1	20	1	19	+	1240,8190	3	1

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
21	8	14	+	1340,9372	0	0	22	13	9	+	1501,5015	0	-1
4	4	0	+	1138,7662	2	0	8	8	0	−	1222,6215	1	1
11	7	5	−	1219,6335	1	0	13	10	4	−	1306,7105	1	0
15	9	7	−	1297,5859	1	0	17	4	14	−	1226,0509	1	1
18	13	5	−	1452,0534	1	0	20	2	18	−	1247,2226		-2
21	9	13	−	1365,0886	1	0	22	14	8	−	1539,6120	2	1
5	1	5	−	1120,2225	0	0	8	8	0	+	1222,2604		-1
11	7	5	+	1219,4016	1	0	13	10	4	+	1306,3334	2	0
15	9	7	+	1297,2960	1	-1	17	4	14	+	1225,9418	1	-1
18	13	5	+	1451,5806	1	1	20	2	18	+	1247,1126		0
21	9	13	+	1364,8399	1	0	22	14	8	+	1539,1413		0
5	1	5	+	1120,2055	2	0	9	1	9	−	1137,5247	2	-1
11	8	4	−	1240,8153		-2	13	11	3	−	1336,2163	1	0
15	10	6	−	1324,3270	2	0	17	5	13	−	1238,6900	3	-3
18	14	4	−	1489,7412	0	0	20	3	17	−	1252,6539	0	-1
21	10	12	−	1391,8154	1	0	22	15	7	−	1579,9964	1	0
5	2	4	−	1124,9022	1	1	9	1	9	+	1137,5068	1	0
11	8	4	+	1240,5266	1	1	13	11	3	+	1335,7719	1	0
15	10	6	+	1323,9834	1	0	17	5	13	+	1238,5597	2	2
18	14	4	+	1489,2049	0	0	20	3	17	+	1252,5324	1	0
21	10	12	+	1391,5277		1	22	15	7	+	1579,4695	1	1
5	2	4	+	1124,8497	0	-1	9	2	8	−	1143,0372		2
11	9	3	−	1264,7876	1	0	13	12	2	−	1368,4671	2	1
15	11	5	−	1353,8306	1	0	17	6	12	−	1254,1897	1	1
18	15	3	−	1530,1187	2	0	20	4	16	−	1261,1668	1	0
21	11	11	−	1421,3120	0	0	22	16	6	−	1623,0514	1	1
5	3	3	−	1132,0232		0	9	2	8	+	1142,9868		0
11	9	3	+	1264,4345	2	0	13	12	2	+	1367,9495	1	0
15	11	5	+	1353,4278		-1	17	6	12	+	1254,0318	1	1
18	15	3	+	1529,5148	0	0	20	4	16	+	1261,0456	2	0
21	11	11	+	1420,9809	2	-1	22	16	6	+	1622,4642		0
5	3	3	+	1131,9296	1	0	9	3	7	−	1150,2684	2	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
11	10	2	–	1291,5357		0	13	13	1	–	1403,4447		0
15	12	4	–	1386,0800	2	1	17	7	11	–	1272,5310	1	1
18	16	2	–	1573,1647	1	-1	20	5	15	–	1273,5071	2	0
21	12	10	–	1453,5594	1	0	22	17	5	–	1668,7542		0
5	4	2	–	1141,9628	1	-1	9	3	7	+	1150,1906	3	2
11	10	2	+	1291,1116	1	0	13	13	1	+	1402,8486		0
15	12	4	+	1385,6128	2	0	17	7	11	+	1272,3404	1	0
18	16	2	+	1572,4889	1	0	20	5	15	+	1273,3723	1	-1
21	12	10	+	1453,1813	1	0	22	17	5	+	1668,1034	1	-1
5	4	2	+	1141,8133	1	0	9	4	6	–	1160,1814	1	0
11	11	1	–	1321,0446	2	-1	14	0	14	–	1171,7191	2	0
15	13	3	–	1421,0568	2	-1	17	8	10	–	1293,6893		0
18	17	1	–	1618,8571	1	0	20	6	14	–	1288,9290		-1
21	13	9	–	1488,5385	2	-1	22	18	4	–	1717,0819	2	1
5	5	1	–	1154,7344	1	0	9	4	6	+	1160,0707	1	0
11	11	1	+	1320,5427	1	0	14	0	14	+	1171,6974	2	0
15	13	3	+	1420,5203	1	0	17	8	10	+	1293,4609	1	-1
18	17	1	+	1618,1052		0	20	6	14	+	1288,7723		1
21	13	9	+	1488,1094	1	0	22	18	4	+	1716,3639	1	0
5	5	1	+	1154,5142	1	2	9	5	5	–	1172,9276	1	0
12	0	12	–	1156,1672	4	1	14	1	13	–	1177,2342	1	0
15	14	2	–	1458,7429	2	2	17	9	9	–	1317,6457	2	-1
18	18	0	–	1667,1726		-1	20	7	13	–	1307,2326	2	1
21	14	8	–	1526,2298		0	22	19	3	–	1768,0099	1	0
6	0	6	+	1122,7340	2	-2	9	5	5	+	1172,7751	1	0
12	0	12	+	1156,1446	1	1	14	1	13	+	1177,1675	2	-1
15	14	2	+	1458,1316	1	-1	17	9	9	+	1317,3746	1	0
18	18	0	+	1666,3407		0	20	7	13	+	1307,0483		1
21	14	8	+	1525,7455	1	0	22	19	3	+	1767,2214		1
6	1	5	–	1124,8265	1	1	9	6	4	–	1188,5000	0	1
12	1	11	–	1160,5319		0	14	2	12	–	1181,1774	2	-1
15	15	1	–	1499,1173	1	0	17	10	8	–	1344,3834	1	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
19	1	19	–	1220,2331	0	0	20	8	12	–	1328,3688	1	0
21	15	7	–	1566,6123	1	0	22	20	2	–	1821,5135	0	0
6	1	5	+	1124,7850	0	-1	9	6	4	+	1188,2964	1	-1
12	1	11	+	1160,4694		-1	14	2	12	+	1181,0910	1	0
15	15	1	+	1498,4268		0	17	10	8	+	1344,0643	1	0
19	1	19	+	1220,2135	0	0	20	8	12	+	1328,1525	1	0
21	15	7	+	1566,0691	0	0	22	20	2	+	1820,6509	1	0
6	2	4	–	1128,6409	3	0	9	7	3	–	1206,8864	1	2
12	2	10	–	1164,1767	1	0	14	3	11	–	1187,1424	1	0
16	0	16	–	1189,4614	2	0	17	11	7	–	1373,8852	0	0
19	2	18	–	1229,6794		0	20	9	11	–	1352,3123	2	0
21	16	6	–	1609,6646	1	-1	22	21	1	–	1877,5670		0
6	2	4	+	1128,5864	3	0	9	7	3	+	1206,6230	1	0
12	2	10	+	1164,1001	1	0	14	3	11	+	1187,0526	2	0
16	0	16	+	1189,4403	2	0	17	11	7	+	1373,5133	2	-1
19	2	18	+	1229,6176	2	1	20	9	11	+	1352,0593	2	0
21	16	6	+	1609,0589	2	0	22	21	1	+	1876,6272		2
6	3	3	–	1135,6692	2	1	9	8	2	–	1228,0746		0
12	3	9	–	1170,5059	1	0	14	4	10	–	1196,7554	1	-1
16	1	15	–	1196,2337		-5	17	12	6	–	1406,1339	2	1
19	3	17	–	1238,5787	0	0	20	10	10	–	1379,0425	1	1
21	17	5	–	1655,3648	2	1	22	22	0	–	1936,1439	2	1
6	3	3	+	1135,5828	1	0	9	8	2	+	1227,7432	1	0
12	3	9	+	1170,4227	0	-1	14	4	10	+	1196,6503	1	1
16	1	15	+	1196,1647	2	1	17	12	6	+	1405,7046	1	0
19	3	17	+	1238,4859	3	-1	20	10	10	+	1378,7485	1	0
21	17	5	+	1654,6924	2	0	22	22	0	+	1935,1230		0
6	4	2	–	1145,5996	1	0	9	9	1	–	1252,0527	2	2
12	4	8	–	1180,2788	1	-3	14	5	9	–	1209,4316	3	1
16	2	14	–	1200,7204	2	1	17	13	5	–	1441,1112	0	0
19	4	16	–	1248,6729	3	2	20	11	9	–	1408,5406	1	0
21	18	4	–	1703,6889	2	1	22	0	22	–	1255,8738	1	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
6	4	2	+	1145,4658	2	0	9	9	1	+	1251,6446		0
12	4	8	+	1180,1748	0	3	14	5	9	+	1209,2999	2	0
16	2	14	+	1200,6246	1	0	17	13	5	+	1440,6198	1	0
19	4	16	+	1248,5595	1	-1	20	11	9	+	1408,2014	1	-1
21	18	4	+	1702,9466		0	22	0	22	+	1255,8541	0	-1
6	5	1	−	1158,3642	2	0	10	0	10	−	1142,8058		3
12	5	7	−	1192,9936	1	1	14	6	8	−	1224,9695	1	-1
16	3	13	−	1206,3586	1	0	17	14	4	−	1478,7980	1	-1
19	5	15	−	1261,2736	1	0	20	12	8	−	1440,7885	1	0
21	19	3	−	1754,6131		0	22	1	21	−	1266,4776		0
6	5	1	+	1158,1700	0	0	10	0	10	+	1142,7840	1	2
12	5	7	+	1192,8575		0	14	6	8	+	1224,8047		1
16	3	13	+	1206,2596	1	0	17	14	4	+	1478,2399	1	0
19	5	15	+	1261,1409	2	0	20	12	8	+	1440,4001	1	1
21	19	3	+	1753,7972	1	0	22	1	21	+	1266,4094		0
6	6	0	−	1173,9519	1	0	10	1	9	−	1146,1932	2	0
12	6	6	−	1208,5487	1	0	14	7	7	−	1243,3337	1	0
16	4	12	−	1215,7121	2	1	17	15	3	−	1519,1743	1	0
19	6	14	−	1276,7349	4	2	20	13	7	−	1475,7673	1	0
21	20	2	−	1808,1123		-2	22	2	20	−	1274,0502	2	-2
6	6	0	+	1173,6848	1	0	10	1	9	+	1146,1370	2	1
12	6	6	+	1208,3738	1	0	14	7	7	+	1243,1291	1	0
16	4	12	+	1215,6035	3	0	17	15	3	+	1518,5451	1	1
19	6	14	+	1276,5780	1	0	20	13	7	+	1475,3251	1	-1
21	20	2	+	1807,2196		1	22	2	20	+	1273,9356	1	0
7	1	7	−	1127,7315	2	-1	10	2	8	−	1149,7515	1	0
12	7	5	−	1226,9230	2	0	14	8	6	−	1264,5060	1	1
16	5	11	−	1228,3239		-5	17	16	2	−	1562,2188	1	0
19	7	13	−	1295,0530	3	-1	20	14	6	−	1513,4572	1	0
21	21	1	−	1864,1613		-1	22	3	19	−	1279,7305	1	0
7	1	7	+	1127,7143	1	0	10	2	8	+	1149,6846	1	0
12	7	5	+	1226,7023	1	0	14	8	6	+	1264,2558	1	0

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
16	5	11	+	1228,1937		-1	17	16	2	+	1561,5138	1	0
19	7	13	+	1294,8675	2	1	20	14	6	+	1512,9575	1	0
21	21	1	+	1863,1879		0	22	3	19	+	1279,5975	1	0
7	2	6	−	1132,7687	0	-2	10	3	7	−	1156,4053	4	1
12	8	4	−	1248,1020	0	0	14	9	5	−	1288,4711	1	1
16	6	10	−	1243,8371	2	-1	17	17	1	−	1607,9092	0	0
19	8	12	−	1316,1980	0	0	20	15	5	−	1553,8379	1	0
22	0	22	−	1255,8738	1	0	22	4	18	−	1287,7373	2	0
7	2	6	+	1132,7190	3	0	10	3	7	+	1156,3258	3	0
12	8	4	+	1247,8285	1	0	14	9	5	+	1288,1692	1	-1
16	6	10	+	1243,6778	2	1	17	17	1	+	1607,1244	1	0
19	8	12	+	1315,9784	1	0	20	15	5	+	1553,2767	1	0
22	0	22	+	1255,8541	0	-1	22	4	18	+	1287,6067	2	1
7	3	5	−	1139,9222	1	0	10	4	6	−	1166,2673	2	1
12	9	3	−	1272,0717	1	0	14	10	4	−	1315,2137	1	0
16	7	9	−	1262,1875		1	18	0	18	−	1209,3982	1	0
19	9	11	−	1340,1466		1	20	16	4	−	1596,8880	1	0
22	1	21	−	1266,4776		0	22	5	17	−	1299,8206	0	0
7	3	5	+	1139,8405	0	0	10	4	6	+	1166,1598	1	1
12	9	3	+	1271,7389	4	0	14	10	4	+	1314,8547	2	0
16	7	9	+	1261,9932	0	0	18	0	18	+	1209,3777	2	-1
19	9	11	+	1339,8884		0	20	16	4	+	1596,2613		0
22	1	21	+	1266,4095	3	1	22	5	17	+	1299,6812		-1
7	4	4	−	1149,8484	1	0	10	5	5	−	1179,0048	2	1
12	10	2	−	1298,8178	0	0	14	11	3	−	1344,7184	3	1
16	8	8	−	1283,3511	1	0	18	1	17	−	1217,4663	1	-4
19	10	10	−	1366,8795	1	0	20	17	3	−	1642,5851	1	0
22	2	20	−	1274,0502	2	-2	22	6	16	−	1315,1638		-1
7	4	4	+	1149,7254	2	0	10	5	5	+	1178,8595	1	0
12	10	2	+	1298,4192	1	0	14	11	3	+	1344,2963	0	0
16	8	8	+	1283,1168	1	0	18	1	17	+	1217,3972	1	3
19	10	10	+	1366,5784	3	0	20	17	3	+	1641,8890	1	-1

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Д.1

N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ	N	K_a	K_c	$J^{a)}$	E	$\Delta^{b)}$	δ
22	2	20	+	1273,9356	1	0	22	6	16	+	1315,0055		0
7	5	3	−	1162,6072	1	1	10	6	4	−	1194,5720	1	0
12	11	1	−	1328,3250	1	0	14	12	2	−	1376,9682	1	1
16	9	7	−	1307,3109	2	1	18	2	16	−	1222,7559	2	1
19	11	9	−	1396,3791	1	0	20	18	2	−	1690,9061	0	0
22	3	19	−	1279,7305	1	0	22	7	15	−	1333,4302	1	0
7	5	3	+	1162,4313	1	0	10	6	4	+	1194,3805	1	-1
12	11	1	+	1327,8542	0	0	14	12	2	+	1376,4777		0
16	9	7	+	1307,0311	1	0	18	2	16	+	1222,6520	1	0
19	11	9	+	1396,0305	0	0	20	18	2	+	1690,1370	1	0
22	3	19	+	1279,5975	1	0	22	7	15	+	1333,2473	2	1
7	6	2	−	1178,1890	1	-1	10	7	3	−	1212,9545	1	0
12	12	0	−	1360,5767		0	14	13	1	−	1411,9453	1	-1
16	10	6	−	1334,0502	0	0	18	3	15	−	1228,1911	1	-1
19	12	8	−	1428,6273	1	0	20	19	1	−	1741,8266	2	-3
22	4	18	−	1287,7373	1	0	22	8	14	−	1354,5451	2	0
7	6	2	+	1177,9495	1	0	10	7	3	+	1212,7087	1	0
12	12	0	+	1360,0277	0	0	14	13	1	+	1411,3811	1	0
16	10	6	+	1333,7198	0	0	18	3	15	+	1228,0813	0	0
19	12	8	+	1428,2269	2	0	20	19	1	+	1740,9809	2	0
22	4	18	+	1287,6066	1	0	22	8	14	+	1354,3332	1	1

Примечания. [a)] В таблице Δ — экспериментальная неопределённость значения энергии, равная одной стандартной неопределённости, в единицах 10^{-4} см$^{-1}$; δ — разность $E - E$ в тех же единицах. При отсутствии значения Δ соответствующий энергетический уровень определён по одному переходу. [b)] Квантовое число J основного колебательного состояния: $J = N + 1/2$ обозначено знаком “+”, $J = N - 1/2$ — знаком “−”.