

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Университет Бургундии — Франш-Конте

На правах рукописи

Замотаева Валерия Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ИЗОТОПОЛОГОВ ДИОКСИДА СЕРЫ

01.04.05 — Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор физико-математических наук,
профессор Уленек Олэг Николаевич

Habilitation à diriger des recherches,
Professeur des Universités Леруа Клод

Томск — Дижон — 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Некоторые сведения из физики молекул и колебательно-вращательной теории	16
1.1. Приближение Борна-Оппенгеймера	16
1.2. Гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах	23
1.3. Изотопический эффект при замещении тяжёлых атомов	29
1.4. Элементы теории групп: C_s и C_{2v}	35
1.5. Вращательная структура невырожденного колебательного состояния молекулы	42
1.6. Интенсивность линии	48
Глава 2. Исследование спектров симметричных изотопологов диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	50
2.1. Общие свойства молекулы диоксида серы	50
2.2. Модель гамильтониана	55
2.3. Экспериментальные детали	58
2.4. ИК анализ фундаментальной полосы ν_2 материнской молекулы: интенсивности, коэффициенты уширения и положения спектральных линий поглощения	60
2.5. Исследование спектра материнской молекулы в районе второго деформационного обертона	79
2.6. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фундаментальных полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$	86
2.7. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих комбинационных полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$	100
2.8. Исследование колебательных полос $2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$	113

2.9. Исследование спектра изотополога $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в районе «горячей» полосы $2\nu_2 - \nu_2$	126
Глава 3. Исследование спектров несимметричного изотополога диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	130
3.1. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фун- даментальных полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	131
3.2. Исследование вращательной структуры дважды возбуждённых колебательных состояний молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	142
Глава 4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида серы	153
4.1. Представление молекулярного гамильтониана в R_i координатах .	153
4.2. Гамильтониан многоатомной молекулы в изотопически инвари- антных координатах	162
4.3. ВПФ молекулы диоксида серы	164
Заключение	170
Список литературы	172

Введение

Актуальность темы исследования. Информация, полученная из анализа инфракрасных Фурье-спектров высокого разрешения, играет фундаментальную роль для решения обширного круга задач таких областей как физика атмосферы, планетология, газоанализ, метеорология и т. д. В настоящее время в связи с появлением новых типов спектрометров и использованием лазерной техники резко возросли возможности эксперимента. Уже сейчас можно получать центры линий отдельных полос с точностью до 10^{-4} см⁻¹. Это обстоятельство открывает возможность для более точного определения фундаментальных характеристик молекул. В частности, становится возможным говорить о влиянии отклонения от приближения Борна-Оппенгеймера на структурные параметры молекулы и гармонические частоты колебаний.

Всё выше сказанное относится и к молекулам произвольного типа, в том числе к молекулам типа асимметричного волчка. Одной из наиболее практически значимых и интересных молекул типа асимметричного волчка является молекула диоксида серы и её изотопологи.

Интерес к изучению диоксида серы усиливается с каждым годом. Так из сообщения NASA Earth Observatory только за 2018 год за время своей активности вулкан Манаро Воуи (или Аоба) [1] выбросил в верхний слой тропосферы и стратосферу по крайней мере 400 тысяч тонн SO₂ в июле в наиболее активной фазе извержения и не менее 600 тысяч тонн всего за год — это в три раза больше, чем за все извержения 2017 года в совокупности [2]. Продолжая рассуждения об экологии, деятельность человека приводит к загрязнению серой окружающей среды в несколько раз превосходящей природное. По причине образования в огромных количествах в виде отходов (сжигание угольного горючего, нефти и природного газа; выплавка металлов и изготовление серной кислоты) диоксид серы является одним из ведущих газов, загрязняющих атмосферу. Он способствует образованию смога и представляет собой серьезную

угрозу для здоровья дыхательной системы, возникновению онкологии органов пищеварения. SO_2 , выбрасываемый в атмосферу, «живёт» недолго, но в процессе реакций превращается в сульфатные аэрозоли, H_2SO_4 , что имеет положительный аспект, так как данное явление даёт охлаждающий эффект для климата, в виде уменьшения воздействия парниковых газов (метан, диоксид углерода) на рост атмосферной температуры. Со стороны планетологии изучение спектров диоксида серы очень важно, так как его содержание в атмосфере Венеры превосходит в миллион раз земное. В свою очередь, следы различных изотопологов двуокиси серы были зафиксированы за пределами Млечного пути, в частности, в галактике-спутнике «Большое Магелланово Облако» [3].

Необходимость в исследовании изотопологов диоксида серы обусловлена, как практическим использованием информации о характерных спектрах поглощения в заданных диапазонах, так и академическим значением получаемой высокоточной информации. Возможность прогнозирования физико-химических и спектроскопических свойств молекулы диоксида серы, которые, как известно, определяются внутримолекулярным силовым полем или функцией потенциальной энергии – является целью данного анализа. В свою очередь, знание высокоточной информации не только о материнской молекуле, но и её изотопологах способствует определению фундаментальных параметров колебательно-вращательного гамильтониана и структурных параметров молекулы.

Исследование спектров высокого разрешения изотопологов молекул, как симметрично-, так и несимметрично-замещенных обеспечивает задачу определения параметров потенциала дополнительной высокоточной информацией. Ценность использования этой информации состоит в том, что она повышает обусловленность искомых параметров функции потенциальной энергии. К примеру, в случае несимметричного замещения характер зависимостей спектроскопических параметров от параметров потенциала меняется существенно в связи с понижением симметрии. Это обстоятельство позволяет найти ряд параметров силового поля, определение которых не возможно при использовании данных только о

материнской молекуле или симметрично-замещенных модификациях. В связи с этим, комплементарной информацией являются сведения об изотопологах, полученные из анализа колебательно-вращательных спектров.

Всё вышесказанное обосновывает практическую необходимость в проведении тщательного анализа тонкой структуры спектров диоксида серы и его изотопологов, значительная часть которых не изучалась до настоящего момента.

Степень разработанности темы исследования. Молекула $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Чтобы не перечислять все публикации по этой молекуле, а их по сравнению с другими модификациями диоксида серы большинство, ниже будут рассмотрены работы, относящиеся к диапазону, где локализовано фундаментальное состояние (010), которое также было изучено в данной работе. Вращательная структура колебательного состояния (010) обсуждалась ранее в статьях [4–7]. В статье [7] инфракрасные спектры были детально проанализированы более 25 лет назад на основе 639 экспериментальных уровней энергии, полученных из спектров, снятых с разрешением $0,005\text{ см}^{-1}$. Высокоточное микроволновое/ субмиллиметровое волновое исследование было проделано Мюллером и Брюнкенем в 2005 году [5]. Анализ же интенсивностей и полуширин колебательно-вращательных переходов полосы ν_2 был осуществлён единожды в 1999 году [8]. Также должна быть упомянута относительно недавняя работа [9], где положения линий, в частности полосы ν_2 , были оценены по эмпирически переопределённой поверхности потенциальной энергии для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, Ames-1, [10]. Хотя спектроскопические исследования молекулы диоксида серы проводились в течение многих лет в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях, представленный в данной работе анализ очень слабого второго деформационного обертона, $3\nu_2$, был проведён впервые.

Молекула $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Изотополог $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ занимает второе место по распространённости в природе после материнской молекулы, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Относительно недавно, инфракрасные спектры данной модификации были изучены в работах Хеннингсена и др. [11], также в ряде работ Лафферти и др. [12–14]. Ранее, 1970

– 1980 гг., некоторые аспекты спектров высокого разрешения молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ также обсуждались в работах Барба и др. [15], Пинета и др. [16], и Гуэлечвили и др. [17; 18]. В работах [19–21] были рассмотрены микроволновые спектры. Очень слабая «горячая» полоса $2\nu_2 - \nu_2$, рассмотренная в данной работе, локализуемая в диапазоне $350\text{--}850\text{ см}^{-1}$, была записана и проанализирована впервые.

Молекула $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. Спектры высокого разрешения данной модификации диоксида серы исследовались ранее в работах [22–25]. В работе [22] приведены микроволновые данные о 34 переходах основного колебательного состояния (000) и 18 переходах состояния (010), а также рассчитаны вращательные постоянные этих состояний. В рамках работы [23] методом спектроскопии двойного резонанса были зарегистрированы 11 микроволновых переходов (из них 5 переходов для основного колебательного состояния и 6 переходов для состояния (100)), 3 инфракрасных перехода для (100), а также 8 микроволновых переходов состояния (100) традиционным методом. Основываясь на данных о состоянии (100) (14 микроволновых и 3 инфракрасных перехода), в этой работе впервые были определены спектроскопические постоянные невысоких порядков данного состояния молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. В работе [24] Линденмайером и др. методом спектроскопии двойного резонанса были зарегистрированы 8 микроволновых переходов для основного колебательного состояния и 6 микроволновых переходов для состояния (100), а также 241 инфракрасный переход полосы ν_1 . Было проведено совместное решение обратной спектроскопической задачи (ОСЗ) для 241 инфракрасного перехода полосы ν_1 , 39 вращательных переходов основного состояния и 11 вращательных переходов состояния (100). Оказалось, что является необходимым учитывать влияние центробежных поправок более высоких порядков, чем это было сделано ранее в [23]. В работе [25] исследовалась полоса ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. Было зарегистрировано 112 инфракрасных переходов с точностью $\pm 0,001\text{ см}^{-1}$. На этой основе были впервые определены спектроскопические постоянные полосы ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, а также равновесные пара-

метры этой молекулы. Следует также отметить, что во всех вышеперечисленных работах не учитывалось резонансное взаимодействие между упомянутыми полосами. Это дает основание полагать, что ранее полученные в работах [24; 25] параметры могут быть соответствующим образом улучшены.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что до настоящего времени спектры высокого разрешения изотополога $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ были проанализированы только в нескольких публикациях. А комбинационные полосы $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ и дважды возбуждённые $2\nu_1$, $2\nu_3$ были изучены только для молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и в данной работе представлены впервые для $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$.

Молекула $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Что касается изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, то его распространённость в природе составляет всего 0,2%. По этой причине большая часть работ, в которых были изучены спектры высокого разрешения данного соединения, датируется серединой прошлого века [21; 22] и [25; 26]. В частности, в работе Ловаса за 1978 год [22] были зарегистрированы и изучены 106 микроволновых переходов основного колебательного состояния и 46 переходов, принадлежащих состоянию (010). Набор микроволновых переходов основного колебательного состояния, совместно с рядом возбуждённых колебательных состояний (010), (100), (020) и (001) были также изучены в статье [26] (в данном случае, 51 переход состояния (100) и 30 переходов состояния (001)). В статье Линденмайера и Джонаса [25] методом спектроскопии двойного резонанса были зарегистрированы 6 переходов основного колебательного состояния и 6 переходов, относящихся к состоянию (100). В дальнейшем, эти переходы, совместно с микроволновыми данными из статьи [26], были использованы для решения обратной спектроскопической задачи (ОСЗ). В связи с чем, впервые был получен ряд из 10 вращательных параметров и параметров центробежного искажения колебательного состояния (100). Спустя 10 лет, в 1998 году, Лафферти и др. [21] вновь получают 342 чисто вращательных перехода молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в миллиметровой, субмиллиметровой и терагерцовой спектральных областях. На этой основе, структура основного колебательного состояния была улучшена, а

именно, были определены более точные значения параметров вращательного и центробежного искажения. Однако, информация об исследовании изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в инфракрасной части спектра ранее не упоминается в научной литературе, что ещё раз говорит об уникальности и необходимости данного исследования.

Цели и задачи диссертационной работы:

Таким образом, **целью** данной диссертационной работы является исследование спектров высокого разрешения молекулы диоксида серы и её изотопологов и на этой основе определение фундаментальных характеристик молекулы SO_2 .

Для реализации текущей цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать тонкую структуру колебательно-вращательных полос молекул $^{\text{M}}\text{S}^{\text{N}}\text{O}^{\text{K}}\text{O}$ ($\text{M} = 32, 34$; $\text{N/K} = 16, 18$), зарегистрированных с высоким разрешением в широком диапазоне;
- Определить энергетические структуры возбужденных колебательно-вращательных состояний с точностями не хуже экспериментальных погрешностей в определении положений колебательно-вращательных линий;
- Из решения обратных спектроскопических задач в рамках эффективных операторов определить параметры модели, отвечающие требованиям физической корректности для исследуемых систем взаимодействующих колебательно-вращательных состояний;
- На основе всей доступной на данный момент информации о колебательных центрах, а также колебательно-вращательных энергий возбужденных состояний для всех изотопологов, произвести уточнение параметров функции потенциальной энергии диоксида серы.

Методология и методы исследования. При выполнении данной работы были использованы некоторые основные задачи и методы квантовой механики, включающие теорию углового момента, результаты решения задачи об одномерном гармоническом осцилляторе и жестком ротаторе, теорию возмуще-

ний, а именно ее проекционная формулировка в операторной форме. Из математических приложений, необходимых для выполнения работы, использовалась теория групп. В основе численных расчетных схем лежат вариационный метод и метод наименьших квадратов. Алгоритмы для выполнения количественных расчетов и аналитические выкладки осуществлялись на языке программирования FORTFAN и в математической аналитической среде MAPLE. Методы Фурье-спектроскопии были использованы для реализации экспериментальной части исследования.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Соотношение $P'_{ij} = (\alpha_A)^i (\alpha_C)^j P_{ij}$, полученное на основании изотопических свойств, где $\alpha_A = \frac{A'}{A}$, $\alpha_C = \frac{C'}{C}$, а A/C, A'/C' – вращательные постоянные изотополога и материнской молекулы соответственно, позволяет предсказывать спектроскопические параметры симметрично-замещённого изотополога с точностью не хуже 5–10 % для Δ - и H - параметров.
2. Описание колебательно-вращательной структуры первой гексады резонирующих колебательно-вращательных состояний в молекуле $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ со среднеквадратичным отклонением $1,74 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ возможно при условиях: 1) учёта в диагональных блоках гамильтониана Уотсона десятых степеней операторов J и J_z при описании переходов со значениями $J \leq 50$ и $K_a \leq 15$; 2) включении в модель главных вкладов резонансов типа Ферми, рассчитанных на основании потенциальной функции и фиксированных в процессе весовой подгонки.
3. Предложенный в работе подход, заключающийся в определённом выборе Морзе-подобных координат позволяет с точностью не хуже $0,02 \text{ см}^{-1}$ воспроизводить колебательную структуру всех известных на настоящий момент изотопологов диоксида серы.

Степень достоверности результатов подтверждается:

- Внутренней непротиворечивостью полученных результатов. Согласием с основными принципами и следствиями колебательно-вращательной тео-

рии;

- В тех случаях, когда это было возможно, согласием результатов проведённых исследований с данными, полученными в работах других авторов.

Научная новизна работы определяется следующим:

- Впервые с высоким разрешением зарегистрированы инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, в диапазоне комбинационных и обертоновых полос;
- Впервые выполнен анализ тонкой структуры ряда колебательно-вращательных полос поглощения молекулы диоксида серы и её многообразных изотопических модификаций;
- Впервые получены параметры эффективных гамильтонианов полиад взаимодействующих состояний для молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, позволяющие восстановить с экспериментальной точностью колебательно-вращательную структуру исследуемых спектров;
- Впервые выполнен мульти-изотопический расчёт внутримолекулярной потенциальной функции диоксида серы, учитывающий колебательные центры и колебательно-вращательные уровни основного и возбужденных состояний как симметрично-замещённых модификаций $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, так и несимметрично-замещённой модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Практическая и теоретическая значимость работы. Результаты исследований колебательно-вращательных спектров молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ чрезвычайно востребованы астрофизическими лабораториями, изучающими динамику развития планет и газово-пылевых облаков в межзвездном пространстве. Также, получаемые количественные данные важны для прикладных задач атмосферной оптики и газоанализа. В международном сообществе существуют базы спектроскопических данных, такие, как HITRAN и GEISA, которые регулярно пополняются, в том числе информацией, полученной в ходе исследований, выполненных в диссертационной работе. Полученная в работе высокоточная информация может служить основой для верификации

и корректировки параметров внутримолекулярного силового поля диоксида серы, определяемых как полуэмпирическими, так и квантово-химическими методами, например *ab initio*.

Данная диссертационная **работа была выполнена при финансовой поддержке:**

- Стипендии фонда некоммерческих программ «Династия» (2014–2015 гг.);
- Стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов (приказ № 843 от 28.08.2017г.);
- Гранта Благотворительного Фонда культурных инициатив (Фонда Михаила Прохорова) для студентов старших курсов, аспирантов и молодых преподавателей «Академическая мобильность» (2014 г.);
- Тревел-гранта «25th HRMS Travel Grants» для поездки на международную конференцию по спектроскопии высокого разрешения «HRMS-2018» (2018 г.);
- Гранта французского правительства имени В. И. Вернадского на написание диссертации под совместным научным руководством (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия – Университет Бургундии – Франш-Конте, Дижон, Франция, 2017–2019 гг.).

Апробация результатов работы. Основные сведения, включённые в диссертационную работу, обсуждались и докладывались на следующих международных научных коллоквиумах и конференциях: The 26th International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 26–30, 2019); XIX^e Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur (Besançon, France, June 11–12, 2018); The 25th International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Bilbao, Spain, September 3–7, 2018); The 25th International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Helsinki, Finland, August 20–25, 2017); The 24th International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, Czech Republic, August 30 – September 3, 2016); The 24th

Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 24–28, 2015); The XVIIIth Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Tomsk, Russia, June 30 – July 4, 2015).

Публикации. По материалам диссертации В. А. Замотаевой опубликовано 15 работ, в том числе 7 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (из них 4 статьи в зарубежных научных журналах, индексируемых *Web of Science* и *Scopus*, и 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются *Web of Science* и *Scopus*), 8 публикаций в сборниках материалов международных научных конференций. Общий объём публикаций – 7,05 а.л., авторский вклад – 5,285 а.л. В опубликованных работах достаточно полно изложены материалы диссертации.

Личный вклад автора.

- Постановка большинства задач была проведена совместно с научными руководителями, профессором К. Леруа и д.ф.-м.н., профессором О. Н. Уленевым;
- Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследования;
- Часть работы, связанная с интерпретацией спектров, а также получение информации о параметрах спектральных линий, проводилась, непосредственно, самим автором;
- Разработка алгоритмов для определения параметров потенциальной функции диоксида серы проводилась автором под непосредственным руководством д.ф.-м.н., профессора Уленева О. Н.;
- Экспериментальная часть исследований была проведена в лаборатории теоретической химии Технического университета Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) под руководством профессора З. Бауэрэккера.

Объём и структура диссертационной работы. Работа состоит из вве-

дения, четырёх глав, заключения общим объёмом 183 страницы. Также включает 47 таблиц, 31 рисунок и 104 наименования в списке цитируемой литературы.

Основное содержание работы. Во **введении** изложена необходимость научного исследования, обозначена цель работы и поставлены задачи для её реализации. Также приведён полный обзор литературных данных по теме исследования для каждой изотопической модификации диоксида серы, обоснована новизна полученных результатов, практическая и теоретическая значимость исследования, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, перечислены методы, использованные при выполнении работы.

Первая глава носит ознакомительный характер. В ней содержатся некоторые сведения из физики молекул, а так же основные понятия, необходимые для интерпретации результатов, полученных в данном исследовании. В частности, в *первом разделе* вводится понятие приближения Борна-Оппенгеймера и его отличие от адиабатического. Во *втором разделе* идёт разбор всех величин, образующих гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах. В след за этим, в *третьем разделе*, приводятся сведения из теории изотопозамещения, необходимой для расчета параметров эффективного гамильтониана изотополога, в частности, параметров резонансных взаимодействий и сдвигов центров полос. Далее идут сведения из теории групп, в частности приводится описание всех элементов таких точечных групп симметрии, как C_{2v} и C_s , к которым относятся исследуемые молекулы (*четвёртый раздел*). В *пятом разделе* показана необходимость в переходе к симметризованному вращательному базису, вводится понятие функций Ванга. В *заключительном, шестом, разделе* содержатся общие сведения об интенсивностях колебательно-вращательных линий.

Во **второй главе** представлен анализ инфракрасных Фурье-спектров симметричных изотопологов диоксида серы, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, в области фундаментальных, комбинационных, обертоновых и горячих полос, многие из которых изучались впервые.

В **третьей главе** представлен впервые проведённый анализ инфракрасных Фурье-спектров несимметричного изотополога диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Для пяти колебательно-вращательных состояний, локализующихся в изучаемых спектральных областях, было обнаружено более 16 000 ИК переходов.

Четвертая глава диссертации посвящена рассмотрению задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции (ВПФ) диоксида серы на основе использования высокоточных данных об изотопологах $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, как имеющихся в литературе, так и полученных в рамках данной работы.

Заключение включает сведения об основных результатах, а также планы и перспективы на будущее по изучению ИК спектров изотопологов диоксида серы.

Глава 1. Некоторые сведения из физики молекул и колебательно-вращательной теории

Настоящая глава носит ознакомительный характер и содержит сведения из физики молекул, а так же основные понятия, необходимые для интерпретации результатов, полученных в данном исследовании. В частности, вводятся такие понятия, как приближение Борна-Оппенгеймера и его отличие от адиабатического (Раздел 1.1); гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах (Раздел 1.2); сведения из теории изотопозамещения (Раздел 1.3) и теории групп (Раздел 1.4); функции Ванга и необходимость в переходе к симметризованному вращательному базису (Раздел 1.5). В заключительном Разделе 1.6 содержатся общие сведения об интенсивностях колебательно-вращательных линий. Приведена теоретическая модель, развитая в работах Фло и др. (см., например, [14]) и общепринятая методика расчёта количественных характеристик поглощения молекул.

1.1. Приближение Борна-Оппенгеймера

Известно, что оператор Гамильтона молекулы с N ядрами и n электронами содержит члены кинетической энергии электронов и ядер, а также члены, отвечающие за взаимодействие электронов с электронами, ядер с ядрами и ядер с электронами:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\substack{\beta \\ >}}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} \\
 & + \sum_{i >}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}},
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

где индексы α, β принадлежат атомным ядрам, а индексы i, j относятся к электронам, а также были введены обозначения $R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|$ и $R_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|$ и $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Ввиду того, что гамильтониан молекулы (1.1) зависит не только от координат электронов, но и ядерных координат, полная волновая функция системы должна содержать как электронные, так и ядерные координаты $\Psi(r, R)$. Это значительно усложняет задачу математического поиска волновой функции. Поэтому в конкретных расчётах молекулярных характеристик стремятся обычно к разделённому рассмотрению движения ядер и электронов.

Если принять во внимание, что масса ядра значительно превышает массу электрона и, как следствие, скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электронов, можно рассматривать движение электронов и ядер следующим образом: медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие почти мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в первом приближении можно считать ядра атомов фиксированными и рассматривать только движение электронов [27]. На языке квантовой механики такое приближение эквивалентно допущению, что полная волновая функция молекулы $\Psi(r, R)$ может быть выражена в виде произведения электронной $\Psi_e(r, R)$ и ядерной $\Psi_n(R)$ функций:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R)\Psi_n(R), \quad (1.2)$$

где координаты R входят в $\Psi_e(r, R)$ в качестве параметров.

Запишем уравнение Шрёдингера для молекулы с гамильтонианом (1.1) и волновой функцией (1.2):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \right\} \Psi_e(r, R)\Psi_n(R) = E\Psi_e(r, R)\Psi_n(R), \quad (1.3)$$

где

$$V_{nn} = \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \text{потенциальная энергия взаимодействия ядер}; \quad (1.4)$$

$$V_{ne} = - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} - \text{потенциальная энергия взаимодействия ядер и электронов}; \quad (1.5)$$

$$V_{ee} = \sum_{i > j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \text{потенциальная энергия взаимодействия электронов}. \quad (1.6)$$

Введем обозначения:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}; \quad (1.7)$$

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2. \quad (1.8)$$

Электронная волновая функция $\Psi_e(r, R)$ определяется как собственная функция оператора H_e :

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R), \quad (1.9)$$

где E_e – электронная энергия, обусловленная движением n электронов в поле N ядер молекулы, плюс энергия взаимодействия между ядрами V_{nn} .

Если учесть, что

$$\nabla_{\alpha}^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_e \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n + 2 \nabla_{\alpha} \Psi_e \nabla_{\alpha} \Psi_n + \Psi_n \nabla_{\alpha}^2 \Psi_e; \quad (1.10)$$

$$\nabla_i^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \nabla_i^2 \Psi_e, \quad (1.11)$$

уравнение (1.3) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} & \left(-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_e \nabla_\alpha \Psi_n - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Psi_n \nabla_\alpha^2 \Psi_e \right) - \frac{\hbar^2}{2} \Psi_e \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_n \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Psi_n \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Psi_e + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n \end{aligned} \quad (1.12)$$

В рамках рассматриваемого приближения предполагается, что $\Psi_e(r, R)$ является настолько медленно меняющейся функцией координат ядер, что можно пренебречь первой и второй её производной по этим координатам. М. Борн и Р. Оппенгеймер (1927) впервые показали, что электронные волновые функции обычно подчиняются этому условию с требуемой степенью точности [28]. Данное приближение играет важную роль в физике молекул, его называют *приближением Борна-Оппенгеймера*.

Таким образом, пренебрегая выражением в первых круглых скобках (1.12) и используя (1.7), (1.9), имеем:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_e \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_n + \Psi_n E_e \Psi_e - E \Psi_e \Psi_n = 0. \quad (1.13)$$

Разделив все члены уравнения на Ψ_e и принимая во внимание (1.8), получим уравнение для определения Ψ_n :

$$(H_n + E_e) \Psi_n = E \Psi_n. \quad (1.14)$$

В этом приближении полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер:

$$E = E_e + E_n. \quad (1.15)$$

Для того, чтобы ответить на вопрос о том, насколько оправдано использование данного приближения, необходимо следовать рассуждениям Борна, который в 1951 г. дал ему новое обоснование [29].

Предположим, что уравнение Шрёдингера (1.9) для электронов при фиксированных ядрах решено, т. е. известны собственные функции $\Psi_l^e(r, R)$ и собственные значения энергии $E_l^e(r, R)$, соответствующие данной конфигурации ядер R . Тогда, для того чтобы решить уравнение

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.16)$$

с гамильтонианом H (1.1), представим $\Psi(r, R)$ в виде ряда:

$$\Psi(r, R) = \sum_l \Psi_l^n(R) \Psi_l^e(r, R), \quad (1.17)$$

где $\Psi_l^n(R)$ и $\Psi_l^e(r, R)$ - ортонормированные волновые функции ядер и электронов соответственно в состоянии l для данной конфигурации ядер R . Это означает, что выполняется условие

$$\int \Psi_l^{e*}(r, R) \Psi_{l'}^e(r, R) dr = \delta_{ll'}, \quad (1.18)$$

где интегрирование проводится по координатам всех электронов.

Подставим функцию (1.17) в уравнение (1.16). Учитывая правила дифференцирования (1.11), получим уравнение

$$\begin{aligned} \sum_l \left\{ (H_e - E) \Psi_l^n(R) \Psi_l^e(r, R) + \Psi_l^e(r, R) \times \right. \\ \times \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_l^n(R) - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} ([\nabla_{\alpha} \Psi_l^n(R)] [\nabla_{\alpha} \Psi_l^e(r, R)]) \right. \\ \left. \left. + \Psi_l^n(R) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_l^e(r, R) \right) \right) \right\} = 0 \quad (1.19) \end{aligned}$$

Поскольку оператор H_e не включает операции дифференцирования по R , после умножения уравнения (1.19) слева на функцию Ψ_l^{e*} , интегрирования по электронным координатам r и учета уравнения (1.9) получим систему уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_l^e(R) - E \right] \Psi_l^n(R) = \sum_{l'} \Lambda_{ll'} \Psi_{l'}^n(R), \quad l = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.20)$$

где оператор $\Lambda_{ll'}$ определен как

$$\begin{aligned} \Lambda_{ll'} = \hbar^2 \sum_{\alpha} \left\{ \frac{1}{M_{\alpha}} \int \Psi_l^{e*}(r, R) [\nabla_{\alpha} \Psi_{l'}^e(r, R)] dr \nabla_{\alpha} \right\} \\ - \int \Psi_l^{e*}(r, R) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta} \frac{1}{M_{\beta}} \nabla_{\beta}^2 \Psi_{l'}^e(r, R) \right) dr \quad (1.21) \end{aligned}$$

Оператор $\Lambda_{ll'}$ зависит от ядерных координат и определяет так называемое *вибронное взаимодействие* ядер и электронов. Выражение (1.20) представляет собой бесконечную систему зацепляющихся интегродифференциальных уравнений и является *точным*, так как учитывает связь электронного и ядерного движений. Если в системе зацепляющихся уравнений (1.20) приравнять все недиагональные элементы матрицы $\Lambda_{ll'}$ нулю, то уравнение (1.20) распадается на систему независимых уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_l^e(R) - \Lambda_{ll} \right] \Psi_l^n(R) = E \Psi_l^n(R), \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (1.22)$$

Система уравнений (1.22) отличается от (1.14) на величину Λ_{ll} , и приближение, основанное на решении (1.22), называют *адиабатическим* в отличие от приближения Борна-Оппенгеймера. Таким образом, с точки зрения теории возмущения Шрёдингера, приближение Борна-Оппенгеймера является нулевым приближением к точному решению уравнения (1.20), учет адиабатической поправки Λ_{ll} отвечает учету возмущения первого порядка, а учет недиагональных элементов $\Lambda_{ll'}$, отвечающих взаимодействию различных электронных состояний,

характеризует поправку более высокого порядка. Применение адиабатического приближения связано с малостью возмущающего вклада $\Lambda_{ll'}$. Для случая устойчивых многоатомных молекул существует простой критерий применимости адиабатического приближения:

$$\frac{h\nu}{E_n^e - E_m^e} \ll 1, \quad (1.23)$$

где ν - наибольшая из частот малых колебаний ядер вблизи точки равновесия, E_n^e и E_m^e - энергии двух соседних электронных состояний. Критерий (1.23) обычно выполняется для многих молекул, вследствие этого расчеты различных физических характеристик молекул, в подавляющем большинстве основанные на простом адиабатическом приближении или приближении Борна-Оппенгеймера, позволяют получить данные, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами.

1.2. Гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах

В квантовой механике теоретическое определение любой наблюдаемой величины так или иначе связано с решением уравнения Шрёдингера с гамильтонианом, описывающим состояние физической системы. Очевидно, что решение уравнения Шрёдингера, а следовательно, и все изучаемые величины, будут непосредственно зависеть от того, в каком виде представлен исходный гамильтониан. Если гамильтониан системы задан неудачно, могут возникнуть не только количественные, но и качественные отклонения от реальной физической картины. В связи с этим понятен постоянный интерес к вопросу выбора гамильтониана молекулы и изучению его наиболее общих свойств. В частности, при изучении изотопических свойств молекул удачный выбор гамильтониана позволяет значительно сократить необходимый объём работы при выводе изотопических соотношений. В соответствии со сказанным в предыдущем разделе, при квантово-механическом описании молекулы физически обоснованным является разделение движений ядер и электронов. Таким образом, при решении колебательно-вращательной задачи необходимо рассмотреть уравнение (1.14).

Проблема перехода от такого гамильтониана (1.14) к оператору зависящему от внутримолекулярных координат неоднократно рассматривалась в литературе. Наиболее строго и последовательно переход к гамильтониану во внутримолекулярных координатах был проделан в 70-е годы в [30]. Таким образом, было показано, что при переходе к $(3N - 6)$ колебательным координатам Q_λ , которые описывают относительное движение ядер в молекуле, колебательно-вращательный гамильтониан молекулы принимает следующий вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + V(Q), \quad (1.24)$$

где $P_{\lambda} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\lambda}}$ - импульс, сопряженный с координатой Q_{λ} ; первый и вто-

рой члены описывают колебание и вращение в пространстве атомных ядер, составляющих, в совокупности ядерный остов молекулы; потенциальная функция $V(Q)$ может быть представлена в виде разложения в ряд Тейлора:

$$V(Q) = E_e + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} Q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\mu\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\xi} K_{\lambda\mu\nu\xi} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} Q_{\xi} + \dots \quad (1.25)$$

$$G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^{\alpha} Q_{\lambda} P_{\mu} \quad - \text{компоненты колебательного углового момента};$$

$$\zeta_{ab}^{\alpha} = -\zeta_{ba}^{\alpha} = \sum_N \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} l_{N\beta a} l_{N\gamma b} \quad - \text{кориолисовы постоянные}; \quad (1.26)$$

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ - полностью антисимметричный тензор;

$l_{N\beta a}$ - константы форм колебаний;

J_{α} - компоненты оператора полного углового момента;

$\mu_{\alpha\beta}$ - элементы матрицы обратных моментов инерции, которые выглядят следующим образом:

$$\mu_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}'^{-1}, \quad (1.27)$$

где

$$I_{\alpha\beta}' = \sum_{\gamma\delta} I_{\alpha\gamma}'' I_{\gamma\delta}^0{}^{-1} I_{\delta\beta}'', \quad (1.28)$$

$$I_{\alpha\beta}'' = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\alpha\beta} Q_{\lambda}, \quad (1.29)$$

$$I_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} m_N |\epsilon_{\alpha\gamma\delta}| (r_{N\gamma}^0{}^2 + r_{N\delta}^0{}^2), \quad (1.30)$$

$$a_{\lambda}^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\chi} \epsilon_{\alpha\gamma\chi} \epsilon_{\beta\delta\chi} \sum_N m_N^{\frac{1}{2}} r_{N\gamma}^0 l_{N\delta\lambda}. \quad (1.31)$$

Молекула типа XY_2 является нелинейной трёхатомной молекулой, группа молекулярной симметрии которой состоит из четырёх элементов: 1) единичный элемент E ; 2) перестановка одинаковых ядер (23) ; 3) инверсия E^* ; 4) перестановка ядер 2 и 3 с последующей инверсией $(23)^*$. Очевидно, эта группа изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} , имеющей также четыре операции симметрии: E , C_2 , σ_{xz} , σ_{xy} . Более подробно эта информация изложена в Разделе 1.4. Сами же константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ получаются аналитически [31] (см. Таблицу 1.1, где $0 \leq A \leq 1/2$ – произвольный параметр, который может быть определён из сравнения гармонических частот основной молекулы и какой-либо из её изотопных модификаций).

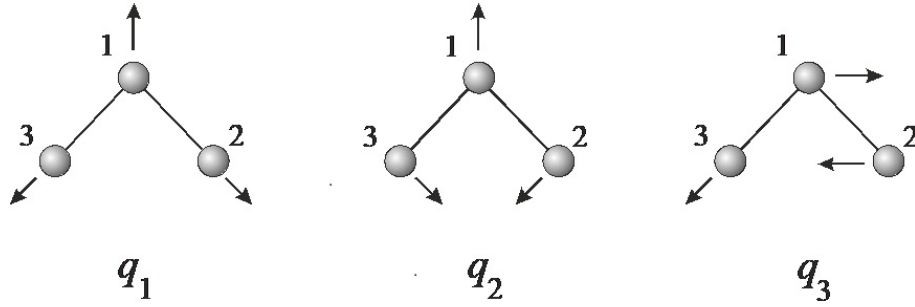


Рисунок 1.1. – Форма нормальных колебаний в молекуле типа XY_2 симметрии C_{2v} .

В соответствии с определением (1.26) отличными от нуля могут быть только постоянные $\zeta_{\lambda\mu}^y$ (при $\alpha \neq y$ они обращаются в нуль в силу того, что одним из сомножителей в правой части (1.26) всегда является $l_{Ny\lambda} = 0$). Здесь и далее $I_{\alpha}^0 \equiv I_{\alpha\alpha}^0$. Используя данные из Таблицы 1.1, получим

$$\zeta_{13} = -\zeta_{31}^y = \zeta_{13}^y = -(I_x^0/I_y^0)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma + (I_z^0/I_y^0)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma, \quad (1.32)$$

Таблица 1.1. – Константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ молекулы типа XY_2 симметрии C_{2v}

λ	α	N	$l_{N\alpha\lambda}$
1	z	1	0
		2	$A^{1/2} = \cos \gamma / \sqrt{2}$
		3	$-A^{1/2} = -\cos \gamma / \sqrt{2}$
1	x	1	$\left\{ \frac{2m}{M+2m}(1-2A) \right\}^{1/2} = \sin \gamma \sin \delta$
		2	$-\left\{ \frac{M(1-2A)}{2(M+2m)} \right\}^{1/2} = -\sin \gamma \cos \delta / \sqrt{2}$
		3	
2	z	1	0
		2	$\left(\frac{1-2A}{2} \right)^{1/2} = \sin \gamma / \sqrt{2}$
		3	$-\left(\frac{1-2A}{2} \right)^{1/2} = -\sin \gamma / \sqrt{2}$
2	x	1	$-\left(\frac{4Am}{M+2m} \right)^{1/2} = -\cos \gamma \sin \delta$
		2	$\left(\frac{AM}{M+2m} \right)^{1/2} = \cos \gamma \cos \delta / \sqrt{2}$
		3	
3	z	1	$\left(\frac{2m \sin^2 \alpha_e}{M+2m \sin^2 \alpha_e} \right)^{1/2} = \sin \gamma$
		2	$-\left(\frac{M \sin^2 \alpha_e}{2M+4m \sin^2 \alpha_e} \right)^{1/2} = -\cos \tau \sin \alpha_e / \sqrt{2}$
		3	
3	x	1	0
		2	$\left(\frac{M \cos^2 \alpha_e}{2M+4m \sin^2 \alpha_e} \right)^{1/2} = \cos \tau \cos \alpha_e / \sqrt{2}$
		3	$-\left(\frac{M \cos^2 \alpha_e}{2M+4m \sin^2 \alpha_e} \right)^{1/2} = -\cos \tau \cos \alpha_e / \sqrt{2}$
λ	y	N	0

$$\zeta_{23} = -\zeta_{32}^y = \zeta_{23}^y = (I_x^0/I_y^0)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma + (I_z^0/I_y^0)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma. \quad (1.33)$$

Из (1.32) и (1.33) следует $\zeta_{13}^2 + \zeta_{23}^2 = 1$. Аналогичным образом из определений (1.31) могут быть найдены параметры $a_\lambda^{\alpha\beta}$:

$$\begin{aligned} a_1^{xx} &\equiv 2I_x^{0\frac{1}{2}} \cos \gamma; \\ a_1^{zz} &\equiv 2I_z^{0\frac{1}{2}} \sin \gamma; \\ a_1^{yy} &\equiv 2I_y^{0\frac{1}{2}} \xi_{23}; \\ a_2^{xx} &\equiv 2I_x^{0\frac{1}{2}} \sin \gamma; \\ a_2^{zz} &\equiv -2I_z^{0\frac{1}{2}} \cos \gamma; \\ a_2^{yy} &\equiv -2I_y^{0\frac{1}{2}} \xi_{13}; \\ a_3^{xz} &= a_3^{zx} \equiv -2(I_x^0 I_z^0 / I_y^0)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Потенциальная функция (1.25), как и любая составная часть гамильтониана (1.24), должна оставаться инвариантной при операциях из группы симметрии молекулы. Поскольку у молекулы типа XY_2 координаты q_1 и q_2 полносимметричные, а q_3 – антисимметричная, в сумме $\sum_{\lambda \dots \mu} k_{\lambda \dots \mu} q_\lambda \dots q_\mu$ могут присутствовать только такие слагаемые, в которых координата q_3 входит четное число раз (см. Рисунок 1.1). Координаты же q_1 и q_2 могут входить в слагаемые как четное, так и нечетное число раз. В итоге нетрудно определить все отличные от нуля ангармонические постоянные $k_{\lambda \dots \mu}$ (см. Таблица 1.2).

Таблица 1.2. – Отличные от нуля ангармонические постоянные

$\lambda\omega\nu$	$\lambda\omega\nu\xi$	$\lambda\omega\nu\xi\chi$	$\lambda\omega\nu\xi\chi\mu$
111	1111	11111	111111
112	1222	11112	111112
122	1112	11122	111122
133	1122	11222	111133
222	1133	12222	111222
233	1233	22222	111233
	2222	22233	112222
	2233	23333	112233
	3333	12233	113333
		11133	122222
		13333	122233
		11233	123333
			222222
			222233
			223333
			333333

1.3. Изотопический эффект при замещении тяжёлых атомов

Понятия «изотопический эффект», «изотопическое смещение» имеют место во многих областях современной науки, таких как физика молекул, сверхпроводников и т. д. Данные термины определяют, как меняются свойства объектов исследования при замещении одной изотопической модификации ядер на другую. Можно смело утверждать, что более обширное и практически значимое использование изотопический эффект получил при исследовании молекулярных колебательно-вращательных спектров. В данной работе рассмотрен случай, когда в молекуле происходит замещение тяжёлых атомов ($^{32}\text{S} \rightarrow ^{34}\text{S}$, $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$). Это ограничение позволяет использовать теорию возмущений для определения изотопных связей не только между молекулярными или спектроскопическими константами, как это было сделано в [32], но также непосредственно между центрами и интенсивностями колебательно-вращательных полос или отдельных линий.

Как было показано в работе [32], гамильтониан H^{is} любой изотопической модификации молекулы можно записать в виде

$$H^{is} = H + \Delta H, \quad (1.35)$$

где H – это гамильтониан исходной материнской молекулы (см. [32]), а ΔH – добавочный оператор, появившийся из-за изотопического замещения

$$\Delta H = - \sum_{N=1}^K \sum_{\alpha} \frac{\mu_N}{2m_N} P_{N\alpha}^2. \quad (1.36)$$

Здесь $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ – оператор N -го атома в декартовой системе координат и

$$\mu_N = \frac{m'_N - m_N}{m'_N}, \quad (1.37)$$

где m_N и m'_N – массы N -го атома до и после изотопического замещения соот-

ветственно.

Обозначим максимальное абсолютное значение μ_N через ϵ

$$\epsilon = \max |\mu_N| = \max \left| \frac{m'_N - m_N}{m'_N} \right| \quad (1.38)$$

и рассмотрим только такие изотопические замещения, для которых $\epsilon \ll 1$ (т. е. изотопические замещения достаточно тяжёлых атомов). Это позволяет использовать теорию возмущений для определения собственных значений гамильтониана H^{is} . Таким образом, H рассматривается, как нулевое приближение, и ΔH – небольшое возмущение. В этом случае собственные значения оператора H^{is} принимают известную форму [33]

$$E_v^{is} = E_v^{ref} + f(\tilde{v}) = E_v^{ref} + \langle \tilde{v} | \Delta H | \tilde{v} \rangle + \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \tilde{v} | \Delta H | \tilde{v}' \rangle \langle \tilde{v}' | \Delta H | \tilde{v} \rangle}{E_v^{ref} - E_{v'}^{ref}} \quad (1.39)$$

с точностью до членов порядка ϵ^2 . Здесь E_v^{ref} и $|\tilde{v}\rangle$ – собственные значения и функции гамильтониана основной молекулы.

Пусть $\nu_{v \leftarrow v'}^{ref}$ – центр колебательно-вращательной полосы перехода основной молекулы из состояния $|\tilde{v}'\rangle$ в состояние $|\tilde{v}\rangle$; $\nu_{v \leftarrow v'}^{is}$ – центр соответствующей полосы изотопозамещённой молекулы. Тогда можно легко определить сдвиг центра этой полосы $\Delta\nu_{v \leftarrow v'} = (\nu_{v \leftarrow v'}^{is} - \nu_{v \leftarrow v'}^{ref})$, благодаря изотопическому замещению:

$$\Delta\nu_{v \leftarrow v'} = f(\tilde{v}) - f(\tilde{v}'). \quad (1.40)$$

Из уравнений (1.39–1.40) видно, что для определения сдвига $\Delta\nu$ центра колебательно-вращательной полосы вследствие изотопического замещения, необходимо знать волновую функцию гамильтониана исходной молекулы и оператора ΔH , определяемого уравнением (1.36).

Поскольку в данном случае рассматривается влияние изотопического замещения на сдвиг колебательно-вращательных полос, и в дальнейших уравнениях

рассматривается только колебательная часть гамильтониана (1.35), таким образом, оператор H из (1.35) можно представить, как разложение по степеням малого параметра χ (см. [34])

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \chi^n H_n \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{\lambda} p_{\lambda}^2 + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} q_{\lambda}^2 + v_{anh} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} G_{\alpha} G_{\beta} - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

где $q_{\lambda} = (\frac{2\pi c \omega_{\lambda}}{h})^{1/2} Q_{\lambda}$ – безразмерные координаты. А собственные функции могут быть записаны как

$$|\tilde{v}\rangle = |v\rangle + \sum_{v'} \sum_{n=1}^{\infty} \chi^n C_{vv'}^{(n)} |v'\rangle, \quad (1.42)$$

если состояние $|v\rangle$ является изолированным, или как

$$|\tilde{v}_{(1)}\rangle = \{\alpha_{11} |v_{(1)}\rangle + \alpha_{12} |v_{(2)}\rangle\} + \sum_{v'} \sum_{n=1}^{\infty} \chi^n d_{v_1, v'}^{(n)} |v'\rangle, \quad (1.43)$$

если состояние $|v_{(1)}\rangle$ находится в резонансе с состоянием $|v_{(2)}\rangle$. Здесь $|v'\rangle$ – собственные функции оператора H_0 , т. е. функции гармонического осциллятора. Таким образом, в уравнениях (1.39–1.40) разумно наложить ограничения не только на степени малого параметра ϵ , но также и на степени малого параметра χ .

Рассмотрим оператор ΔH (его явный вид можно найти в [35]). Если в нём опустить члены, содержащие операторы вращения d_{α} , то он примет вид

$$\Delta H = - \sum_N \frac{\mu_N}{2} \left\{ \sum_{\alpha\lambda\mu} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} p_\lambda p_\mu + \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{m_N} \mu_{\alpha\beta}^N G_\alpha G_\beta \right. \\ \left. + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda} m_N^{1/2} \epsilon_{\beta\delta\gamma} l_{N\beta\lambda} r_{N\delta}^0 (G_\alpha I_{\gamma\alpha}''^{-1} p_\lambda + p_\lambda I_{\gamma\alpha}''^{-1} G_\alpha) - \frac{\hbar^2}{4m_N} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}^N \right\}. \quad (1.44)$$

Также как и для оператора H , значения $\mu_{\alpha\beta}^N$ и $I_{\alpha\beta}''^{-1}$ в уравнении (1.44) можно представить в виде разложения по степеням малого параметра χ . Из сравнения членов в уравнении (1.44) с оператором H (1.41) видно, что первый член в (1.44) имеет порядок ϵ , что сравнимо с H_0 ; основная часть третьего слагаемого имеет порядок $\epsilon \cdot \chi$; основная часть второго и четвёртого слагаемых пропорциональна $\epsilon \cdot \chi^2$ и т. д.

В случае, когда состояние $|v_{(i)}\rangle$ резонирует с $|v_{(j)}\rangle$, формула для расчёта f в уравнении (1.39) также является разложением в ряд по степеням малых параметров ϵ и χ , и эти вклады, пропорциональные ϵ , ϵ^2 и $\epsilon\chi^2$, также отличны от нуля. В частности, часть, пропорциональная ϵ , имеет вид

$$\frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu} \{ \alpha_{ii} \langle v_{(i)} | + \alpha_{ij} \langle v_{(j)} | \} p_\lambda p_\mu \{ \alpha_{ii} | v_{(i)} \rangle + \alpha_{ij} | v_{(j)} \rangle \}, \quad (1.45)$$

где параметры α_{ii} и α_{ij} удовлетворяют условию

$$\alpha_{ii}^2 + \alpha_{ij}^2 = 1, \quad i \neq j. \quad (1.46)$$

Из (1.45) можно определить сдвиг центров полос $\Delta\nu_{i\leftarrow 0}$ двух резонирующих состояний в результате изотопического замещения

$$\Delta\nu_{i\leftarrow 0} = \frac{1}{2} \sum_\lambda B_{\lambda\lambda} \omega_\lambda \{ \alpha_{ii}^2 v_{\lambda(i)} + \alpha_{ij}^2 v_{\lambda(j)} \}. \quad (1.47)$$

Из (1.47) видно, что в случае резонанса, чем дальше значение α_{ii}^2 от 1, тем

больше сдвиг центра полосы. Так как все другие величины в формуле (1.47), за исключением коэффициентов α_{ii} и α_{ij} , известны, величина сдвига центра полосы может служить критерием для оценки силы резонансного взаимодействия. В частности, если величина сдвига $\Delta\nu$ известна, то из уравнения (1.47) можно численно определить параметры α_{ii} и α_{ij} и, следовательно, сделать выводы о силе резонансного взаимодействия.

Уравнение (1.47) можно переписать в виде

$$\Delta\nu_{i\leftarrow 0} = \alpha_{ii}^2 \sum_{\lambda} v_{\lambda(i)} \Delta\nu_{\lambda} + \alpha_{ij}^2 \sum_{\lambda} v_{\lambda(j)} \Delta\nu_{\lambda}. \quad (1.48)$$

Это соотношение позволяет выразить сдвиги центров полос $\Delta\nu_{i\leftarrow 0}$ взаимодействующих состояний через члены, отвечающие за сдвиги центров фундаментальных полос $\Delta\nu_{\lambda}$ и коэффициенты волновых функций α_{ii} , α_{ij} . Из уравнения (1.48), суммируя правую и левую части по отдельности, легко получить соотношения типа правила сумм

$$\Delta\nu_{i\leftarrow 0} + \Delta\nu_{j\leftarrow 0} = \sum_{\lambda} (v_{\lambda(i)} + v_{\lambda(j)}) \Delta\nu_{\lambda}. \quad (1.49)$$

Можно показать, что рассмотрение поправок высшего порядка в выражении (1.39) для величины f позволяет получить формулу, достаточно точно описывающую сдвиг центров колебательно-вращательных полос:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{i\leftarrow 0} = & \sum_{\lambda} (\alpha_{ii}^2 v_{\lambda(i)} + \alpha_{ij}^2 v_{\lambda(j)}) \Delta\nu_{\lambda} + \alpha_{ii}^2 \left\{ \sum_{\lambda} B_{\lambda\lambda} x_{\lambda\lambda} v_{\lambda(i)} (v_{\lambda(i)} - 1) \right. \\ & + \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{B_{\lambda\lambda} + B_{\mu\mu}}{2} x_{\lambda\mu} v_{\lambda(i)} v_{\mu(i)} \left. \right\} + \alpha_{ij}^2 \left\{ \sum_{\lambda} B_{\lambda\lambda} x_{\lambda\lambda} v_{\lambda(j)} (v_{\lambda(j)} - 1) \right. \\ & + \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{B_{\lambda\lambda} + B_{\mu\mu}}{2} x_{\lambda\mu} v_{\lambda(j)} v_{\mu(j)} \left. \right\} + 2\alpha_{ii}\alpha_{ij}\varphi(v). \end{aligned} \quad (1.50)$$

Здесь $\varphi(v)$ – величина пропорциональная резонансному члену. В частности, для

резонанса Дарлингга–Деннисона в молекулах типа XY_2 симметрии C_{2v}

$$\varphi(v) = \frac{B_{11} + B_{33}}{2} \left\{ \Gamma_{D.-D.} [v_1(v_1 - 1)(v_3 + 1)(v_3 + 2)]^{1/2} \right\}, \quad (1.51)$$

и для резонанса Ферми такого же типа молекул

$$\varphi(v) = \frac{B_{11} + 2B_{22}}{4} \left\{ \Gamma_F [v_1(v_2 + 1)(v_2 + 2)]^{1/2} \right\}. \quad (1.52)$$

Как пример, из уравнения (1.50) можно получить сдвиг центра полосы $2\nu_1$ молекулы типа XY_2 симметрии C_{2v} (резонанс Дарлингга–Деннисона между состояниями (200) и (002)):

$$\begin{aligned} \Delta 2\nu_1 = & 2(\alpha_{11}^2 \Delta \nu_1 + \alpha_{12}^2 \Delta \nu_3) + 2(B_{11} x_{11} \alpha_{11}^2 + B_{33} x_{33} \alpha_{12}^2) \\ & + 2\alpha_{11} \alpha_{12} (B_{11} + B_{33}) \times \Gamma_{D.-D.}. \end{aligned} \quad (1.53)$$

1.4. Элементы теории групп: C_s и C_{2v}

В теории групп [36] доказывается, что если T – унитарное приводимое представление группы симметрии G в линейном пространстве L , а L_1 – инвариантное подпространство, то ортогональное дополнение к L_1 – подпространство L_2 также инвариантно. Это означает, что если пространство L преобразуется по некоторому приводимому унитарному представлению, то оно расщепляется на два взаимно ортогональных инвариантных подпространства L_1 и L_2 , то есть $L = L_1 + L_2$. Поэтому каждый вектор $|z\rangle$ из L может быть однозначно представлен в виде суммы векторов $|x\rangle \in L_1$ и $|y\rangle \in L_2$ ($|z\rangle = |x\rangle + |y\rangle$). Если $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ – представления, индуцируемые в инвариантных подпространствах L_1 и L_2 соответственно, то последние полностью определяют представление T , действующее в пространстве L в том смысле, что

$$T(g)|z\rangle = T^{(1)}(g)|x\rangle + T^{(2)}(g)|y\rangle. \quad (1.54)$$

Если хотя бы одно из представлений $T^{(1)}$ или $T^{(2)}$ оказывается, в свою очередь, приводимым, то его можно снова разбить на сумму представлений меньшей размерности. Продолжая этот процесс, всегда можно прийти к сумме неприводимых представлений. При этом пространство L окажется разложенным на сумму взаимно ортогональных инвариантных подпространств

$$L = L_1 + L_2 + \dots + L_m, \quad (1.55)$$

каждое из которых преобразуется по некоторому неприводимому представлению группы G .

Если среди подпространств (1.55) есть несколько a_v , которые преобразуются по представлениям, эквивалентным одному и тому же неприводимому

представлению T^v , то имеет место равенство

$$T = \sum_v a_v T^{(v)}, \quad (1.56)$$

где суммирование идёт по всем неэквивалентным неприводимым представлениям группы G .

Следовательно, оператор T можно записать в виде квазидиагональной матрицы, на главной диагонали которой стоят матрицы неприводимых представлений, все остальные элементы равны нулю

$$\left(\begin{array}{c|cc} T_{ij}^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & T_{ij}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_{ij}^{(m)} \end{array} \right). \quad (1.57)$$

Пусть функции $\varphi_1^{(v)}, \varphi_2^{(v)}, \dots, \varphi_k^{(v)}$ образуют базис v -го неприводимого представления $T^{(v)}$ группы G , то есть

$$T(g)\varphi_i^{(v)} = \sum_{j=1}^k T_{ji}^{(v)}(g)\varphi_j^{(v)}, \quad (1.58)$$

где $\varphi_i^{(v)}$ – симметризованная функция, а совокупность элементов $T_{ij}(g) = \langle \varphi_i | T | \varphi_j \rangle$ образует совокупность функций на группе, скалярным произведением которых называется выражение

$$(T_{ij}^{(1)}(g), T_{kl}^{(2)}(g)) = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} T_{ij}^{(1)*}(g) T_{kl}^{(2)}(g), \quad (1.59)$$

где h – порядок группы G . Функции $T_{ij}^{(1)}$ и $T_{kl}^{(2)}$ будут ортогональными, если их скалярное произведение равно нулю. Это можно показать, следуя *обобщённой*

теореме ортогональности

$$\frac{1}{h} \sum_g T_{ij}^{(k)*}(g) T_{i'j'}^{(k')}(g) = [T^{(k)}]^{-1/2} [T^{(k')}]^{-1/2} \delta_{kk'} \delta_{ii'} \delta_{jj'}, \quad (1.60)$$

где $[T]$ – размерность неприводимого представления T . Из этой теоремы вытекают два важных следствия:

- число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу классов сопряжённых элементов;
- сумма квадратов размерностей неэквивалентных неприводимых представлений группы равна порядку группы (*теорема Берсайда*). Поэтому если группа содержит n классов сопряжённых элементов, то

$$[T^{(1)}]^2 + [T^{(2)}]^2 + \dots + [T^{(n)}]^2 = h. \quad (1.61)$$

Группа симметрии таких молекул, как $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . Эта группа содержит четыре элемента – единичный E , поворот C_2 и две плоскости σ_{xz} и σ_{yz} , которые проходят через ось C_2 (ось Z). Каждый элемент группы образует класс, поэтому группа C_{2v} содержит четыре неприводимых представления. Из (1.61) следует, что

$$[T^{(1)}]^2 + [T^{(2)}]^2 + [T^{(3)}]^2 + [T^{(4)}]^2 = 4. \quad (1.62)$$

Это уравнение имеет единственное решение $[T^{(1)}] = [T^{(2)}] = [T^{(3)}] = [T^{(4)}] = 1$, откуда следует, что все неприводимые представления группы C_{2v} одномерные. Чтобы найти эти представления нужно подействовать элементами группы C_{2v} на произвольную точку пространства с координатами x, y, z . Тогда элементам

группы C_{2v} будут соответствовать матрицы:

$$\begin{aligned} E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, & C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \\ \sigma_{xz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, & \sigma_{yz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Непосредственная проверка показывает, что совокупность матриц (1.63) образует представление группы, построенное в декартовом базисе (x, y, z) . Из вида матриц (1.63), следует, что это представление приводимо (все матрицы имеют диагональный вид). Трёхмерное пространство L_3 расщепляется на сумму одномерных подпространств L_x , L_y и L_z ($L_3 = L_x + L_y + L_z$), каждое из которых инвариантно относительно всех операций группы C_{2v} . Действительно, операции из группы C_{2v} не выводят одномерные полярные векторы x , y и z из соответствующих одномерных подпространств L_x , L_y или L_z , образованных этими векторами. Поэтому приводимое представление (1.63) расщепляется на сумму трёх неприводимых представлений.

По одному неприводимому представлению преобразуется одномерный полярный вектор x :

$$\begin{aligned} E \cdot (x) &= 1 \cdot (x), & C_2 \cdot (x) &= -1 \cdot (x), & \sigma_{xz} \cdot (x) &= 1 \cdot (x), \\ \sigma_{yz} \cdot (x) &= -1 \cdot (x); \end{aligned} \quad (1.64)$$

по другому – вектор y :

$$\begin{aligned} E \cdot (y) &= 1 \cdot (y), & C_2 \cdot (y) &= -1 \cdot (y), & \sigma_{xz} \cdot (y) &= -1 \cdot (y), \\ \sigma_{yz} \cdot (y) &= 1 \cdot (y); \end{aligned} \quad (1.65)$$

Таблица 1.3. – Таблица характеров групп C_{2v} и $M_{S4} = S_2^*$

Предст.		C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	Базис
		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	z
A_2	A^-		1	1	-1	-1	R_z
B_1	B^-		1	-1	-1	1	x, R_y
B_2	B^+		1	-1	1	-1	y, R_x

по другому – вектор z :

$$\begin{aligned}
 E \cdot (z) &= 1 \cdot (z), & C_2 \cdot (z) &= 1 \cdot (z), & \sigma_{xz} \cdot (z) &= 1 \cdot (z), \\
 \sigma_{yz} \cdot (z) &= 1 \cdot (z);
 \end{aligned} \tag{1.66}$$

В таблице характеров (1.3) воспроизведены все неприводимые представления группы C_{2v} с условным обозначением осей в соответствии с Рисунком (1.2), а также приведена группа молекулярной симметрии M_{S4} с перестановками двух O ядер (12) и операцией инверсии (E^*) по Лонге–Хиггинсу [37], знаки $+$ и $-$ обозначают положительную и отрицательную чётности, таким образом, можно получить однозначное обозначение в соответствии с чётностью $(+, -)$ и симметрией перестановок (A, B) [38].

Хотелось бы сказать пару слов о группе молекулярной симметрии. Группа молекулярной симметрии (МС) или группа Лонге–Хиггинса получается из точечной группы путём отбрасывания всех нереализуемых элементов. В этой работе рассмотрены молекулы, не содержащие движения с большой амплитудой, поэтому группа МС изоморфна точечной группе симметрии равновесной

конфигурации данных молекул. Изоморфизм устанавливается соотношениями

$$E \longleftrightarrow E, \quad C_2 \longleftrightarrow (12), \quad \sigma_v(yz) \longleftrightarrow E^*, \quad \sigma_v(xz) \longleftrightarrow (12)^*. \quad (1.67)$$

Строки таблицы (1.3) состоят из сумм диагональных элементов матриц неприводимых представлений (в данном случае матрицы неприводимых представлений одномерные), а столбцы нумеруются элементами группы. Представление, по которому преобразуется одномерный полярный вектор x , обозначено символом B_1 , неприводимое представление, по которому преобразуется вектор $y - B_2$, вектор z преобразуется по неприводимому представлению, которое обозначено A_1 .

Можно показать, что аксиальные векторы R_x и R_y преобразуются по неприводимым представлениям B_2 и B_1 соответственно. Аксиальный вектор R_z , направленный вдоль оси z , которая совпадает с осью C_2 группы C_{2v} , не меняется, то есть не меняется направление вращения, задаваемого вектором R_z при тождественной операции симметрии и при операции C_2 . При отражении в плоскостях σ_{xz} и σ_{yz} направление вращения вектора R_z меняется на противоположное. Следовательно,

$$\begin{aligned} E \cdot (R_z) &= 1 \cdot (R_z), & C_2 \cdot (R_z) &= 1 \cdot (R_z), & \sigma_{xz} \cdot (R_z) &= -1 \cdot (R_z), \\ & & & & \sigma_{yz} \cdot (R_z) &= -1 \cdot (R_z). \end{aligned} \quad (1.68)$$

Полученное неприводимое представление 1 1 -1 -1, которое обозначается как A_2 , является недостающим четвертым неприводимым представлением группы C_{2v} . Следует заметить, что это представление не может быть выражено какой-либо линейной комбинацией представлений A_1 , B_1 и B_2 .

На Рисунке 1.2 можно видеть схематическое представление молекулы SO_2 с условным обозначением осей, использованным в настоящей работе. Символы без штрихов относятся к определениям осей для группы симметрии C_{2v} , используемой в классификации колебательных мод. Символы со штрихами ($z =$

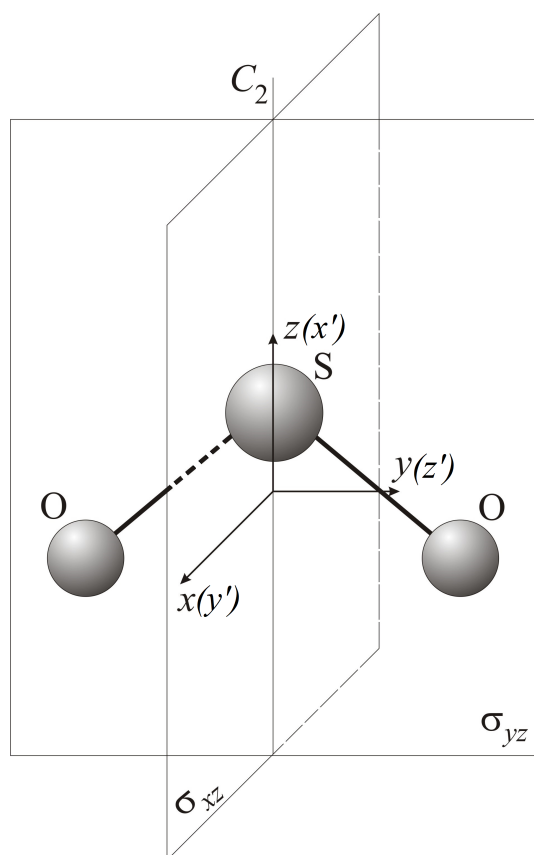


Рисунок 1.2. – Схематическое представление SO_2 с условным обозначением осей, использованным в настоящей работе.

$x', y = z', x = y'$) относятся к определению декартовой системы координат в I^r -представлении эффективного гамильтониана Уотсона в A -редукции.

Что касается точечной группы C_s , то она относится к группам, не имеющим осей симметрии. И содержит лишь одно отражение в плоскости σ_h и единичный элемент E . Неприводимые представления группы, A' и A'' , записаны в виде таблицы характеров (1.4). Также в таблице приведена группа MC с операциями E и E^* .

Таблица 1.4. – Таблица характеров группы C_s

Предст.		C_s	E	σ_h	Базис
		$C_s(M)$	E	E^*	
C_s	$C_s(M)$				
1			2	3	4
A'	A^+		1	1	x, y, R_z
A''	A^-		1	-1	z, R_x, R_y

1.5. Вращательная структура невырожденного колебательного состояния молекулы

Как можно было заметить из предыдущего Раздела (1.4), в данной работе идёт речь о молекулах, принадлежащих группам симметрии C_{2v} и C_s . Таким образом, далее в разделе мы рассмотрим отдельно классификацию состояний в группе C_{2v} , а также в группе C_s .

Для группы симметрии C_{2v} энергетическая вращательная структура любого колебательного состояния определяется из решения уравнения Шрёдингера:

$$\hat{H}\psi_\alpha = E_\alpha\psi_\alpha, \quad (1.69)$$

где ψ_α – вращательная волновая функция, $\hat{H}$ – гамильтониан [39; 40], имеющий

ВИД:

$$\begin{aligned}
H_{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
& + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\
& + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6] + \dots, \\
& + P_K^v J_z^{10} + P_{KKKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KKJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JJK}^v J_z^4 J^6 \\
& + S_K^v J_z^{12} + S_{KKKKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots
\end{aligned} \tag{1.70}$$

В формуле (1.70):

$$\begin{aligned}
J_{xy}^2 &= J_x^2 - J_y^2, \\
J^2 &= \sum_{\alpha} J_{\alpha}^2;
\end{aligned} \tag{1.71}$$

E – колебательная энергия;

A, B, C – вращательные постоянные;

$\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J, \delta_K, \delta_J$ – кватичные центробежные постоянные;

$H_K, H_{KJ}, H_{JK}, H_J, h_K, h_J, h_{JK}$ – секстичные центробежные постоянные и т. д.;

J^2 – оператор квадрата полного углового момента, а J_x, J_y, J_z – компоненты оператора полного углового момента, при этом, известно, что выполняется:

$$\begin{aligned}
J^2 |J, k\rangle &= J(J+1) |J, k\rangle, \\
J_z |J, k\rangle &= k |J, k\rangle, \\
(J_x \pm iJ_y) |J, k\rangle &= \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)]} |J, k \pm 1\rangle.
\end{aligned} \tag{1.72}$$

Для того, чтобы определить энергетическую структуру колебательного состояния, необходимо построить матрицу гамильтониана (1.70) на волновых функциях $|J, k\rangle$ и диагонализировать её. Если воспользоваться свойствами сим-

метрии молекулы, можно показать, что удобнее использовать симметризованные волновые функции, так называемые функции Ванга:

$$\begin{aligned} |J, K, \gamma\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|J, K\rangle + (-1)^\gamma |J, -K\rangle], K \neq 0 \\ |J, 0, 0\rangle &= |J0\rangle, \end{aligned} \quad (1.73)$$

где $K = |k|$, $\gamma = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$, $|J, K, \gamma\rangle$ – симметризованная вращательная волновая функция.

Так как $\Delta J = 0$ для всех отличных от нуля матричных элементов, матрицу вращательного гамильтониана можно разбить на блоки, соответствующие разным значениям J .

	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$\dots$
$J = 1$	W_{11}	0	0	0
$J = 2$	0	W_{22}	0	0
$J = 3$	0	0	W_{33}	0
$\dots$	0	0	0	$\ddots$

(1.74)

Для каждого конкретного J существует $(2J + 1)$ различных значений квантового числа k .

Как было отмечено ранее, для того, чтобы упростить процесс диагонализации, необходимо перейти к симметризованному базису, при этом матрица гамильтониана разделяется на четыре подматрицы. Эти подматрицы соответствуют четырем различным видам симметрии $+s$, $-s$, $+a$, $-a$ колебательно-вращательных уровней нежёсткой молекулы, принадлежащей к группе симметрии C_{2v} . В этом симметризованном базисе волновая функция определяется следующим образом:

$$|V, J, K, \gamma\rangle = \psi_v |J, K, \gamma\rangle, \quad (1.75)$$

Таблица 1.5. – Симметризованный вращательный базис

Вращательный базис	K	γ
E^+	Чётные значения ≥ 0	0
E^-	Чётные значения ≥ 2	1
O^+	Нечётные значения	0
O^-	Нечётные значения	1

где ψ_v – колебательная волновая функция.

Вращательные волновые функции, соответствующие различным значениям K и γ , можно разделить на четыре типа E^+ , E^- , O^+ , O^- в зависимости от четности K и значения γ , как показано в таблице (1.5) .

Характерные комбинации вращательного базиса с колебательной волновой функцией определённой симметрии и общая симметрия, соответствующая этим комбинациям, для чётных и нечётных значений J показаны в первых четырех колонках таблицы (1.6). Последние три колонки этой таблицы показывают размерность вращательного базиса, пары квантовых чисел K_a и K_c , и порядок подматрицы гамильтониана.

В симметризованном базисе для ненулевых матричных элементов вращательного гамильтониана справедливы следующие условия:

$$\begin{aligned}
 \Delta J &= 0, \\
 \Delta K &= 0, \pm 2, \\
 \Delta \gamma &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{1.76}$$

Все эти условия можно получить, вспомнив вид гамильтониана (1.70). Оператор (1.72) зависит только от различных степеней операторов J^2 , J_z и J_{xy}^2 , при этом, используя уравнения (1.72), можно показать, что первые два оператора дают вклад только в диагональные элементы матрицы, а для ненулевых матричных элементов последнего – справедливо условие $\Delta K = \pm 2$.

Если применить описанную выше теорию к группе симметрии C_s , к ко-

Таблица 1.6. – Комбинации вращательного базиса с колебательной волновой функцией

J	Тип симметрии		Вращ. базис	Размерность вращ.базиса	K_a K_c	Порядок подмат- рицы
	Колеб.-вращ. волновая функция	Колеб. волновая функция				
Чётное	^+s	B_1	O^-	$J/2$	$o\ e$	$J/2 + 1$
		A_1	E^+	$J/2 + 1$	$e\ e$	
	^-s	B_1	E^-	$J/2$	$e\ o$	$J/2$
		A_1	O^+	$J/2$	$o\ o$	
	^+a	B_1	E^+	$J/2 + 1$	$e\ e$	$J/2$
		A_1	O^-	$J/2$	$o\ e$	
	^-a	B_1	O^+	$J/2$	$o\ o$	$J/2$
		A_1	E^-	$J/2$	$e\ o$	
Нечётное	^+s	B_1	O^+	$(J + 1)/2$	$o\ e$	$(J - 1)/2$
		A_1	E^-	$(J - 1)/2$	$e\ e$	
	^-s	B_1	E^+	$(J + 1)/2$	$e\ o$	$(J + 1)/2$
		A_1	O^-	$(J + 1)/2$	$o\ o$	
	^+a	B_1	E^-	$(J - 1)/2$	$e\ e$	$(J + 1)/2$
		A_1	O^+	$(J + 1)/2$	$o\ e$	
	^-a	B_1	O^-	$(J + 1)/2$	$o\ o$	$(J + 1)/2$
		A_1	O^-	$(J + 1)/2$	$e\ o$	

торой принадлежит одна из исследуемых молекул, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, это приведёт к тому, что матрица гамильтониана (1.70), построенная на симметризованных волновых функциях, разделится не на четыре, а на две подматрицы, при этом, матричные элементы, построенные на волновых функциях, соответствующих чётным значениям квантового числа K , будут принадлежать одному блоку, а нечетным значениям – другому блоку.

На основании изложенного, на волновых функциях, описанных выше, не составляет труда построить матрицу гамильтониана (1.70), которую затем возможно диагонализировать.

1.6. Интенсивность линии

Если параллельный монохроматичный пучок электромагнитного излучения начальной интенсивности $I_0(\tilde{\nu})$ с волновым числом $\tilde{\nu}$ пересекает толщину l газа поглощающих молекул с концентрацией c^* (обозначение c^* введено, чтобы отличить от скорости света в вакууме c), то оставшуюся интенсивность (т. е. пропускание) $I_{tr}(\tilde{\nu})$ можно представить в виде *закона Бугера-Ламберта-Бера*

$$I_{tr}(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \exp[-lc^* \epsilon(\tilde{\nu})], \quad (1.77)$$

где $\epsilon(\tilde{\nu})$ - коэффициент поглощения (неперов логарифм). Коэффициент пропускания определяется как

$$\tau = \frac{I_{tr}(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \exp[-lc^* \epsilon(\tilde{\nu})]. \quad (1.78)$$

Если предположить, что поглощающие молекулы находятся в тепловом равновесии при абсолютной температуре T , то интегральный коэффициент поглощения для электрического дипольного перехода из начального состояния с энергией E'' в конечное с энергией E' примет вид [41]

$$\begin{aligned} I(f \leftarrow i) &= \int_{Line} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\ &= \frac{8\pi^3 N_A \tilde{\nu}_{if} \exp(-E''/kT) [1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{if}/kT)]}{(4\pi\epsilon_0)3hcQ(T)} S(f \leftarrow i), \end{aligned} \quad (1.79)$$

который зависит от константы Авогадро N_A , постоянной Больцмана k , постоянной Планка h , скорости света в вакууме c , диэлектрической проницаемости вакуума ϵ_0 , волнового числа перехода (в см^{-1}) $\tilde{\nu}_{if} = (E' - E'')/hc$ и функции распределения $Q(T)$, записанной как

$$Q(T) = \sum_w g_w \exp(-E_w/kT). \quad (1.80)$$

В уравнении (1.80) E_w и g_w – энергия и полное вырождение состояния w , а суммирование проводится по всем таким состояниям молекулы. Интенсивность $S(f \leftarrow i)$ электрического дипольного перехода определяется как

$$S(f \leftarrow i) = \sum_{\Phi'_{int}, \Phi''_{int}} \sum_{A=X,Y,Z} |\langle \Phi'_{int} | \mu_A | \Phi''_{int} \rangle|^2, \quad (1.81)$$

где Φ'_{int} и Φ''_{int} – собственные функции молекулярного гамильтониана, соответствующие собственным значениям E' и E'' , соответственно. В этом случае вырождения, то есть если существует более одной собственной функции Φ'_{int} (или Φ''_{int}), соответствующей собственному значению E' (или E''), интенсивность получается путём добавления индивидуальных вероятностей перехода для всех переходов между вырожденными состояниями; на это указывает суммирование по Φ'_{int} и Φ''_{int} в уравнении (1.81). В данном уравнении μ_A – компонента оператора молекулярного дипольного момента вдоль A оси ($A = X, Y$ или Z); (X, Y, Z) является пространственно-фиксированной координатной системой с началом координат в молекулярном центре масс. Этот оператор запишется как

$$\mu_A = \sum_j e_j A_j \quad (1.82)$$

с e_j и A_j , которые являются зарядом и A координатой j -ой частицы в молекуле, где j пробегает все ядра и электроны.

Глава 2. Исследование спектров симметричных изотопологов диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

2.1. Общие свойства молекулы диоксида серы

Молекула SO_2 – это молекула типа асимметричного волчка. На Рисунке 2.1 представлена ее равновесная структура. Группа симметрии этой молекулы изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} (см. Раздел 1.4).

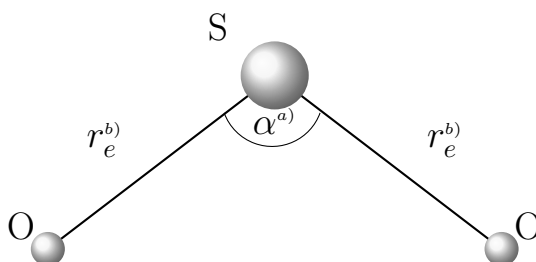


Рисунок 2.1. – Равновесная геометрия молекулы SO_2 .

^{a)} Значение равновесного угла $\alpha = 119.3^\circ$ взято из [42].

^{b)} Значение равновесного расстояния $r_e = 1.431 \text{ \AA}$ взято из [42].

Пусть ядра молекулы имеют следующие координаты: ядро S – x_0, y_0, z_0 , ядро O_1 – x_1, y_1, z_1 , ядро O_2 – x_2, y_2, z_2 . В пространстве $3N = 9$ координат $(x_0, y_0, \dots, z_2)$ операциям группы C_{2v} соответствуют следующие матрицы:

– под действием единичного элемента E координаты ядер не изменяются, то есть

$$E \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ \dots \\ z_2 \end{pmatrix} = I_9 \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ \dots \\ z_2 \end{pmatrix}; \quad (2.1)$$

– операции C_2 соответствует матрица

$$\left(\begin{array}{ccc|c|c} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right); \quad (2.2)$$

– операции отражения в плоскости молекулы и в перпендикулярной плоскости описываются матрицами

$$\left(\begin{array}{ccc|c|c} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \text{ и } \left(\begin{array}{ccc|c|c} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right). \quad (2.3)$$

Представление (2.1) – (2.3) является полным приводимым представлением Γ и может быть разбито на неприводимые части исходя из математических свойств характеров представлений [43]:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2. \quad (2.4)$$

По полному представлению Γ преобразуются все $3N = 9$ степеней свободы молекулы диоксида серы. Из этих 9 степеней 6 относятся к движению молекулы как целого (три трансляционные координаты центра масс молекулы и три угла, описывающие ориентацию молекулярной системы координат относительно лабораторной системы). Оставшиеся $3N - 6$ степеней свободы описывают внутреннее движение молекулы, её колебания. Чтобы получить типы симметрии колебательных координат, необходимо из полного представления Γ вычесть представления, по которым преобразуются трансляции Γ_{trans} и вращение Γ_{rot} молекулы как целого. Из таблицы характеров группы C_{2v} (см. Таблицу 1.3) следует, что трансляционные координаты x, y, z преобразуются по представлениям B_1, B_2 и A_1 соответственно, то есть $\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2$. Вращения вокруг осей x, y, z описываются аксиальными векторами R_x, R_y, R_z , которые принадлежат типам симметрии B_2, B_1 и A_2 , то есть $\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2$. Следовательно, колебательное представление $\Gamma_{vibr} = \Gamma - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$ содержит типы симметрии $\Gamma_{vibr} = 2A_1 + B_1$. Поэтому в молекуле диоксида серы могут происходить следующие нормальные колебания: два колебания симметрии A_1 и одно колебание симметрии B_1 (Рисунок 2.2). Известно, что эти три нормальные колебания, $q_\lambda \in A_1$ для $\lambda = 1, 2$, и $q_\lambda \in B_1$ для $\lambda = 3$, соответствуют центрам полос ν_λ (см. Рисунок 2.2 и Таблицу 2.1).

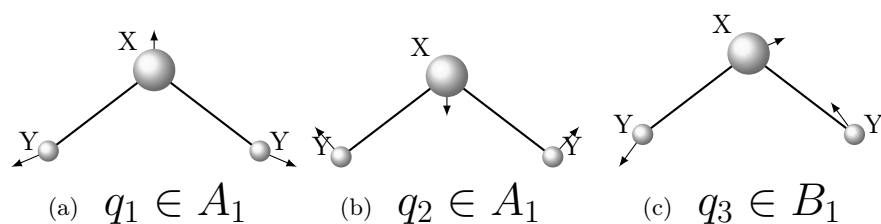


Рисунок 2.2. – Форма нормальных колебаний молекул типа XY_2 .

Общий метод нахождения формы колебаний подробно описан в работах [44–46]. Однако и без того ясно, что колебания, приведённые на Рисунке (2.2) являются линейно независимыми, причём колебания q_1 и q_2 симметричны относительно операций из группы C_{2v} , а колебание q_3 – антисимметрично относи-

Таблица 2.1. – Фундаментальные частоты молекул $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Колебание	Центр полосы		
	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ ^a $\nu_\lambda, \text{см}^{-1}$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ $\nu_\lambda, \text{см}^{-1}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ^b $\nu_\lambda, \text{см}^{-1}$
$q_1 \in A_1$	1101.136603	1151.68575415 ^c	1144.478633
$q_2 \in A_1$	496.51	517.872568 ^a	513.538709
$q_3 \in B_1$	1318.547997	1362.0603024 ^c	1345.094641

^a Данная работа^b Значения взяты из [12]^c Значения взяты из [47]

тельно операций C_2 и σ_{xz} .

Из всего вышесказанного следует – для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, как и для её изотопологов, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, в поглощении разрешены два типа полос: параллельные (или A_1) полосы, которые соответствуют колебательным переходам $(v_{A_1}) \leftarrow (v_{gr.})$, и перпендикулярные (или B_1) полосы, которые соответствуют колебательным переходам $(v_{B_1}) \leftarrow (v_{gr.})$. Тогда, правила отбора для «разрешенных» переходов параллельных полос можно записать в виде:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 1; \Delta K_c = \pm 1,$$

а правила отбора для «разрешенных» переходов перпендикулярных полос:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 0; \Delta K_c = \pm 1.$$

Помимо «разрешенных» в обеих полосах также возможны слабые «запрещен-

ные» переходы. В этом случае правила отбора можно записать в виде:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \text{нечет.}; \Delta K_c = \text{нечет.},$$

и

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \text{чет.}; \Delta K_c = \text{нечет.}$$

Следует также упомянуть, что ввиду ядерной спиновой статистики, только вращательные состояния с четным значением суммы $(K'_a + K'_c)$ разрешены для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и её изотопологов $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в случае, если колебательное состояние имеет симметрию A_1 , и нечетным значением - в случае B_1 .

2.2. Модель гамильтониана

В соответствии со свойствами симметрии, при построении эффективного гамильтониана такого типа молекул необходимо принимать во внимание резонансные взаимодействия Ферми и Кориолиса (см., например, [48; 49]), в общем виде его можно записать как:

$$H^{v \cdot -r} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H_{v\tilde{v}}, \quad (2.5)$$

где суммирование проводится по всем взаимодействующим колебательным состояниям. Диагональные операторы H_{vv} описывают невозмущенную вращательную структуру соответствующих колебательных состояний. Недиагональные операторы $H_{v\tilde{v}}$, ($v \neq \tilde{v}$) описывают резонансные взаимодействия между состояниями $|v\rangle$ и $|\tilde{v}\rangle$. Операторы диагональных блоков имеют одинаковый вид для колебательных состояний (гамильтониан Уотсона в A -редукции и I^r представлении, см. [39; 40]):

$$\begin{aligned} H_{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] \\ & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\ & + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6] + \dots, \\ & + P_K^v J_z^{10} + P_{KKKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KKJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JJK}^v J_z^4 J^6 \\ & + S_K^v J_z^{12} + S_{KKKKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

Здесь J_α ($\alpha = x, y, z$) – это компоненты оператора полного углового момента, определенные в системе координат связанной с молекулой; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; A^v , B^v , и C^v – эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательным состоянием v , и другие параметры – коэффициенты центробежного искажения различных порядков.

Можно выделить два типа связывающих операторов $H_{v\tilde{v}} = H_{v\tilde{v}}^F + H_{v\tilde{v}}^C$, ($v \neq \tilde{v}$), соответствующих двум различным типам резонансных взаимодействий, которые могут происходить в молекулах XY_2 симметрии C_{2v} типа асимметричного волчка. Если произведение $\Gamma = \Gamma^v \otimes \Gamma^{\tilde{v}}$ симметрии состояний v и $\tilde{v}$ равно A_1 (т. е., $\Gamma^v = \Gamma^{\tilde{v}}$), то состояния v и $\tilde{v}$ связаны ангармоническим резонансным взаимодействием Ферми, и соответствующий оператор взаимодействия имеет вид:

$$\begin{aligned} H_{v\tilde{v}}^F = & {}^{v\tilde{v}}F_0 + {}^{v\tilde{v}}F_K J_z^2 + {}^{v\tilde{v}}F_J J^2 + {}^{v\tilde{v}}F_{KK} J_z^4 + {}^{v\tilde{v}}F_{KJ} J_z^2 J^2 + {}^{v\tilde{v}}F_{JJ} J^4 + \dots \\ & + {}^{v\tilde{v}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + {}^{v\tilde{v}}F_{Kxy} \{J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + 2 {}^{v\tilde{v}}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Если произведение $\Gamma = B_1$, то состояния v и $\tilde{v}$ связаны резонансным взаимодействием Кориолиса:

$$\begin{aligned} H_{v\tilde{v}}^C = & iJ_y H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)} iJ_y + \{J_x, J_z\}_+ H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} \{J_x, J_z\}_+ \\ & + \{iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} \{iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где

$$\begin{aligned}
 H_{v\tilde{v}}^{(i)} = & \frac{1}{2} v\tilde{v} C^i + v\tilde{v} C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_J^i J^2 + v\tilde{v} C_{KK}^i J_z^4 + v\tilde{v} C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJ}^i J^4 \\
 & + v\tilde{v} C_{KKK}^i J_z^6 + v\tilde{v} C_{KKJ}^i J_z^4 J^2 + v\tilde{v} C_{KJJ}^i J_z^2 J^4 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJJ}^i J^6 + \dots \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Здесь $v\tilde{v} F_0$, $v\tilde{v} F_K$, ..., $v\tilde{v} C^i$, $v\tilde{v} C_K^i$, ... – параметры резонансного взаимодействия Ферми и Кориолиса.

Во избежание путаницы в обозначении переменных, необходимо упомянуть, что ось симметрии молекулы XY_2 в данном случае не ось Z , а ось X . Это является последствием использования диагонального блока (2.6) гамильтониана (2.5) в форме оператора Уотсона в A -редукции и I^r -представлении. Однако, при обозначении нормальных мод точечной группы симметрии используются традиционные обозначения с осью $Z = C_2$. Более подробные рассуждения на эту тему можно найти в [50].

2.3. Экспериментальные детали

Экспериментальная часть данного исследования была проведена в лаборатории теоретической химии в Техническом Университете Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) под руководством профессора З. Бауэрэккера. Образцы $^{18}\text{O}_2$ были приобретены в компании Sigma-Aldrich по производству и продаже особо чистых химических веществ. Также часть образцов была приобретена в компании по производству промышленных газов Westfalen AG. Идентичность, химической и изотопной чистоты (99%) можно видеть из спектров. Чистая сера в естественном изотопном составе (99,999%) была приобретена в химической компании Carl Roth (Карлсруэ, Германия). Наличие примеси $^{16}\text{O}_2$ в образцах приводит к возможности детектирования молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в спектрах.

На первом этапе эксперимента был получен образец S^{18}O_2 путем контролируемой реакции изохорного горения серы в естественном изотопном составе $^{18}\text{O}_2$. Подобно эксперименту Линденмайера и др. [23], основными продуктами реакции были $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (около 93%), $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (около 4%) и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (около 1%). Реакция горения проводилась в круглодонной колбе объемом 500 мл, изготовленной из стекла Шотта-Дурана, спекание которого происходит при вакуумировании с помощью турбомолекулярного вакуумного насоса для удаления воды, адсорбированной на поверхности стекла. Провода из нержавеющей стали были зафиксированы с помощью вакуумного клея (Торр Сил), а после представлены в форме щипцов с расстоянием между проводами около 5 мм и, в конечном счёте, соединены с пьезоэлектрическим инициатором. Была использована стехиометрическая горючая смесь из S и $^{18}\text{O}_2$ с избытком серы около 20%. С помощью теплового пистолета сера была предварительно нагрета и расплавлена.

на до появления коричневатого цвета. Затем был запущен пьезоэлектрический инициатор, и начался процесс горения жидкой серы.

Следует отметить, сера горит нетипичным синим пламенем и выделяет огромное количество тепла, приводящее к значительному увеличению давления в герметичной колбе. Эти факторы были обязательным образом учтены, так как колба может разрушиться и взорваться!

Из-за примесей воды происходит парциальная реакция обмена кислорода благодаря образовавшейся сернистой кислоте. В связи с этим часть соединений $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, а позже и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ увеличилась в течение времени измерения, до 27 часов, после заполнения образца в измерительных ячейках. Далее в течение 27 часов измерение отношения $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2/^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ развивается по следующему сценарию: 70/20/10 (примерно, первые 10 сканирований), 30/30/40 (примерно, 10 сканирований после 13,5 часов), 15/35/50 (примерно, 10 последних сканов). Как можно заметить, в течение второй половины периода регистрации доля изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и материнской молекулы оказалась довольно постоянной между 30% и 40%, 40% и 50% общего содержания диоксида серы, так что их спектры могут быть записаны в течение нескольких часов.

2.4. ИК анализ фундаментальной полосы ν_2 материнской молекулы: интенсивности, коэффициенты уширения и положения спектральных линий поглощения

В настоящем разделе пойдёт речь о новом анализе [51–53] вращательной структуры полосы ν_2 основной изотопической модификации молекулы диоксида серы. В частности, ранее ИК исследование этого диапазона было проведено более 25 лет назад, а анализ же силы линий и полуширин в данной спектральной области был проделан единожды (см. Раздел Введение).

Десять спектров молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ были зарегистрированы в спектральной области $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с помощью ИК спектрометра Bruker IFS 125 HR с преобразованием Фурье с максимальным значением разрешения $0,00096\text{ см}^{-1}$. Две оптические ячейки из нержавеющей стали использовались при давлениях образца в интервале от 10 до 10000 Па: ячейка Уайта с оптической длиной пути 4 м, а также меньшая ячейка с длиной 0,0825 м. Так как целью исследования была полоса ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ с центром около 518 см^{-1} , то для её регистрации был задействован жидкостно-гелиевый охлаждаемый германо-медный детектор (Ge:Cu), который имеет высокую чувствительность в этой области. Этот детектор был объединён с оптическим фильтром, таким образом, вся система подверглась процедуре охлаждения с целью оптимизации спектрального диапазона между 350 и 900 см^{-1} . Также в экспериментальной установке были задействованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – глобар, оптические окна из иодида цезия (CsI), KBr-светоделитель и «Mylar» $3,5\text{ мкм}$ светоделитель (см. Таблицу 2.2).

Спектры пропускания были получены путём деления одноканальных спектров высокого разрешения на фоновый спектр с более низким разрешением

Таблица 2.2. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров в районе $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Номер спектра	Разрешение / см^{-1}	Число сканов	Свето-делитель	Опт. длина пути/м	Апертура /мм	Давление /Па
I	0.00096	110	KBr	4	1.5	10
II	0.00096	22	KBr	4	1.7	100
III	0.0016	84	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	4	1.7	10
IV	0.00096	396	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	4	1.3	20
V	0.0016	338	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	4	1.7	100
VIa	0.003	62	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	0.0825	2.5	1000
VIb	0.003	200	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	0.0825	2.5	2000
VIc	0.003	100	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	0.0825	2.5	3333
VId	0.003	100	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	0.0825	2.5	6666
VIe	0.003	100	Mylar, $3.5\mu\text{m}$	0.0825	2.5	10000

$0,1\text{ см}^{-1}$ (в среднем 200 сканирований). В Таблице 2.2 отображены условия эксперимента: номинальное разрешение, определённое как $\delta\nu = 1/d_{MODP}$ (d_{MODP} = максимальная оптическая разность хода), составляло от $0,003$ до $0,00096\text{ см}^{-1}$, что привело к инструментальной ширине линии между $0,002$ и $0,00065\text{ см}^{-1}$ в сочетании с само-аподизацией (Вохсар) [54]. В частности, спектры IV и V использовались для анализа положения линий (спектр V – при больших значениях J), спектры I, III и IV – для анализа силы линий (интенсивностей), и спектры VI a, b, c, d, e – для определения коэффициентов самоуширения. Выражение для силы линии S (см. Раздел 1.6)

$$S = \frac{k_B T}{PL} \int \lg \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{k_B T}{PL} A_{Line}, \quad (2.10)$$

можно получить из закона Бугера-Ламберта-Бера через площадь единичной линии поглощения A_{Line} , парциальное давление P газообразных образцов

($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$), температуру T и оптическую длину пути L :

$$A_{Line} = \int \lg \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (2.11)$$

Таким образом, интенсивности линий были получены путём прямого измерения интегрального коэффициента поглощения линий по средством контура Хартманна-Тран. Поскольку инструментальное разрешение примерно равно доплеровской ширине линии, непосредственно измеренные значения силы линии немного отличаются от своих истинных значений, полученных при низких давлениях, и незначительно изменяются при увеличении давления.

Три цикла «замораживание-откачка-оттаивание» показали, что в противоречие с заявленной производителем чистотой пробы (см. Раздел 2.3), были обнаружены примеси других газов в примерном количестве около трёх процентов от объёма (предположительно, азот), что учитывалось при анализе интенсивностей линий. Предполагалось, что при давлении ниже 200 гПа для образца будет применим закон, как в случае идеального газа. Для минимизации шума и избежания случая насыщения линий, и поскольку площадь линии поглощения A_{Line} высчитывалась из отдельных линий вне спектра, необходимо, чтобы коэффициент поглощения находился в диапазоне от 0,2 до 0,7. Погрешность в определении оптической длины пути используемой ячейки 82,5 мм была оценена в 0,2 мм (0,25%). Температура контролировалась с помощью термометра «Ahlborn Almemo 2590» с использованием РТ100-сопротивления (в четырехпроводниковой проводке) и поддерживалась в диапазоне $297,15 \pm 0,5$ К при регистрации всех спектров. Давление измерялось с помощью трёх преобразователей абсолютного давления, а именно, датчиков «Баратрон MKS», с использованием ёмкостного метода (с сертифицированной калибровкой) и диапазонами давле-

ния до 100, 1000 и 10000 Па.

Доплеровское уширение линий для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ при температуре 297,15 К колебалось от 0,00066 до 0,00105 см^{-1} в смежных областях полосы ν_2 (около 430 и 680 см^{-1}). Уширение за счёт давления составило от 0,000035 до 0,00007 см^{-1} при давлениях 100 и 200 Па, и таким образом, это внесло незначительный вклад в общую ширину линий, которая принимает значения от 0,0009 до 0,0016 см^{-1} в наших спектрах. Для данных спектров мы использовали калибровку на основании спектральных линий соединений H_2O и CO_2 , которые были включены в исследуемый образец. Для оптимизации регистрации данных, калибровки линий, анализа силы линий, а также их уширения, мы использовали методы и процедуры, описанные в следующих работах [54; 55].

2.4.1. Спектральный ИК анализ и определение параметров

Обзорный экспериментальный спектр IV в области 400–650 см^{-1} , где локализуется фундаментальная полоса ν_2 , показан в верхней части Рисунка 2.3. Две небольшие части спектра высокого разрешения показаны в верхних частях Рисунков 2.4 и 2.5, на которых можно заметить сильно выраженную кластерную структуру переходов $^RQ_{13}(J)$ и $^PQ_{15}(J)$. 2.3).

Идентификация колебательно-вращательных переходов была выполнена на основе метода комбинационных разностей, а вращательная структура основного колебательного состояния была получена на основе параметров из работы [47]. В результате более 4200 и 2400 переходов со значениями квантовых чисел $J^{max} = 96/61$ и $K_a^{max} = 25/16$ были определены для полос ν_2 и $2\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, соответственно (см. статистическую информацию в Таблице На основании переходов, присвоенных в экспериментальных спектрах для полосы ν_2 , было получено 1295 колебательно-вращательных значений энергии колебатель-

Таблица 2.3. – Статистическая информация для полос ν_2 и $2\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Полоса	Центр/ см^{-1}	J^{max}	K_a^{max}	$N_{tr}^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3^{c)}$	$d_{rms}^{d)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ν_2 , др ^{e)} , ИК	517.8725691(77)	96	25	4232	1295	87.5	7.7	4.8	1.5
ν_2 , др ^{e)} , СМ				148		59.2	36.7	4.1	20.1
ν_2 , из [7], ИК	517.872441	58	19		639	70.7	22.4	6.9	2.1
ν_2 , из [5], СМ		80	21	148		59.4	31.7	8.9	24.0
$2\nu_2 - \nu_2$, др ^{e)} , ИК		61	16	2463	641				

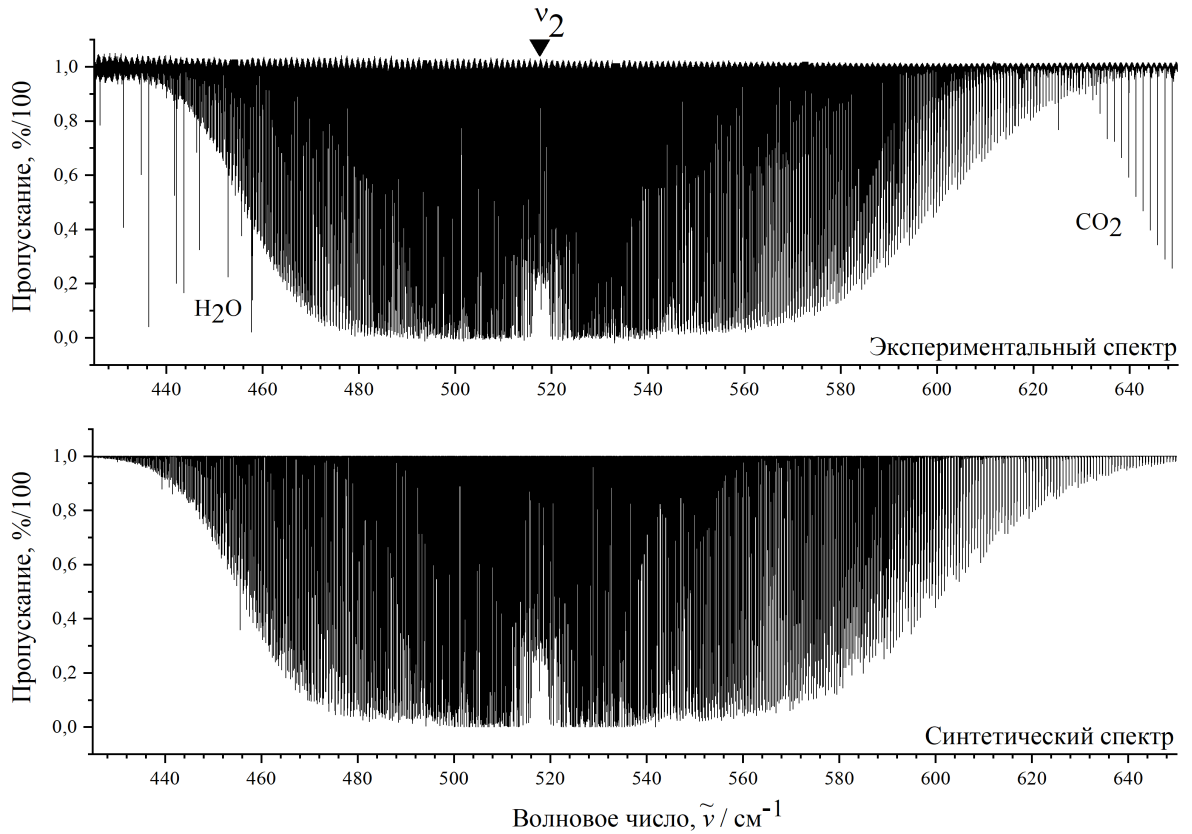
a) N_t – число проинтерпретированных переводов.

b) N_l – число полученных энергий верхнего состояния.

c) Здесь $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 , и n_3 – число переходов, для которых разности $\delta = \nu^{exp} - \nu^{calc}$ удовлетворяют условиям $|\delta| \leq 2,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < |\delta| \leq 4,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и $|\delta| > 4,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для ИК данных; и $|\delta| = E^{exp} - E^{calc}$ удовлетворяют условиям $|\delta| \leq 10 \text{ кГц}$, $10 \text{ кГц} < |\delta| \leq 40 \text{ кГц}$, и $\delta > 40 \text{ кГц}$ для субмиллиметровых данных (СМ).

d) На 10^{-4} см^{-1} для ИК данных и в кГц для СМ данных.

e) Данная работа.

Рисунок 2.3. – Экспериментальный и синтетический спектры полосы ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

ного состояния (010), которые использовались в процедуре весовой подгонки спектроскопических параметров эффективного гамильтониана (см. уравнение

(2.6)). Также в процесс подгонки были включены 148 высокоточных микроволновых и субмиллиметровых волновых переходов из работы [5]. Полученные в результате 33 вращательных параметра и параметра центробежного искажения вместе с их статистическими доверительными интервалами 1σ (показаны в скобках) представлены в столбце 2 Таблицы 2.4.

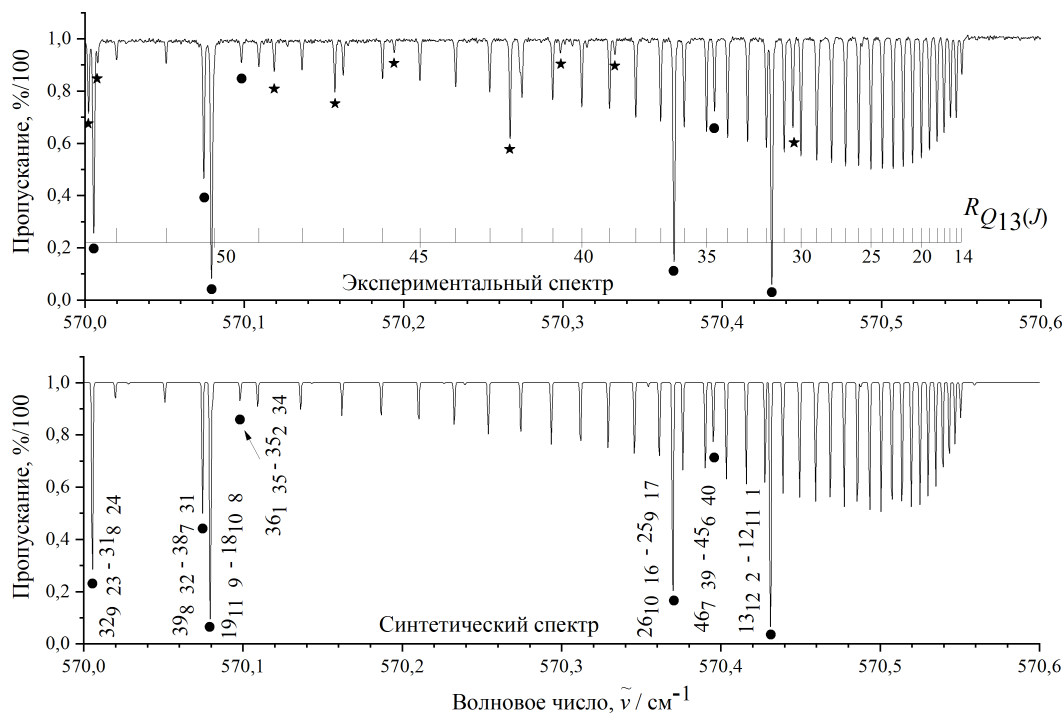


Рисунок 2.4. – Часть спектра IV в районе Q - и R -ветви полосы ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Переходы принадлежащие полосе ν_2 и «горячей» полосе $2\nu_2 - \nu_2$ отмечены кружками и звёздами, соответственно.

Данные 33 параметра воспроизводят 1295 значений энергий верхнего (более 4200 ИК переходов) колебательного состояния (010) с $d_{rms} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что соответствует экспериментальной точности. Эти же параметры, из столбца 2 Таблицы 2.4, воспроизводят микроволновые и субмиллиметровые волновые переходы из работы [5] со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 20,1 \text{ кГц}$. Интересно сравнить результаты настоящего исследования с предыдущими результатами работ [5] и [7]. Параметры гамильтониана из этих двух работ приведены в столбцах 3 и 4 Таблицы 2.4. Можно заметить хорошее соответ-

Таблица 2.4. – Спектроскопические параметры колебательного состояния (010) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Параметр	др ^{a)}	[7] ^{b)}	[5] ^{c)}
1	2	3	4
E	517.8725691(77)	517.872441	
A	2.066590241(17)	2.066589951	2.0665901979
B	0.3442513918(30)	0.3442513150	0.3442513727
C	0.2929979104(32)	0.2929978250	0.2929978887
$\Delta_K \times 10^4$	0.9581353(39)	0.95812668	0.95810866
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.4071333(22)	-0.40721432	-0.40713106
$\Delta_J \times 10^6$	0.2210341(23)	0.22091682	0.2210206
$\delta_K \times 10^6$	1.035361(37)	1.0338923	1.035275
$\delta_J \times 10^7$	0.5707378(38)	0.57082774	0.57074618
$H_K \times 10^7$	0.153773(50)	0.1533465	0.153334
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.75632(14)	-0.752508	-0.7569296
$H_{JK} \times 10^{12}$	4.361(17)	3.3863	4.5728
$H_J \times 10^{12}$	0.37901(63)	0.32335	0.374579
$h_K \times 10^9$	0.75177(67)	0.742106	0.761006
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.633(23)	-1.5789	-0.77103
$h_J \times 10^{12}$	0.18261(12)	0.186912	0.183225
$L_K \times 10^{11}$	-0.4024(30)	-0.35753	-0.372154
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.23847(98)	0.15150	0.23830
$L_{JK} \times 10^{14}$	-1.651(41)	0.23664	-1.543
$L_{JJJ} \times 10^{16}$	0.284(46)	1.5180	-0.4039
$L_J \times 10^{18}$	-1.608(58)	5.399	-1.060
$l_K \times 10^{13}$	-4.857(96)		-4.5298
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.624(23)		0.274
$l_{JK} \times 10^{16}$	-0.457(41)		-0.024
$l_J \times 10^{18}$	-0.504(15)		-0.64438
$P_K \times 10^{15}$	2.085(94)	0.6517	1.046
$P_{KKKJ} \times 10^{17}$	-6.60(32)	2.589	-5.8867
$P_{KKJ} \times 10^{18}$	6.69(97)		-0.9947
$P_{JJJ} \times 10^{18}$	-0.217(70)		0.1222
$p_K \times 10^{15}$	0.137(28)		
$p_{KKJ} \times 10^{17}$	-0.90(19)		
$Q_K \times 10^{18}$	-1.99(15)		-0.226
$Q_{KKKJ} \times 10^{19}$			0.1156
$R_K \times 10^{20}$	0.1205(89)		

^{a)} Данная работа.

^{b)} Параметры из [7].

^{c)} Параметры из [5], пересчитанные из МГц в см^{-1} .

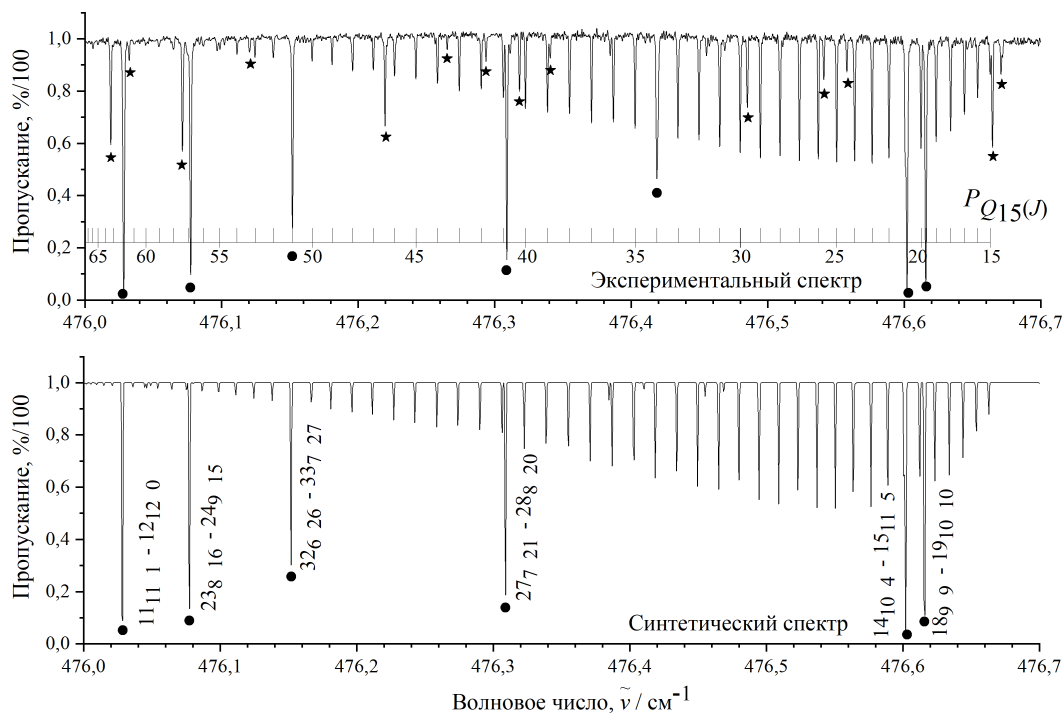


Рисунок 2.5. – Часть спектра IV в районе Q - и P -ветви полосы ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Переходы принадлежащие полосе ν_2 и «горячей» полосе $2\nu_2 - \nu_2$ отмечены кружками и звёздами, соответственно.

ствие между всеми тремя наборами данных с точностью до параметров 6-го порядка. Корреляция наших параметров более высокого порядка (L -тип и выше) с соответствующими параметрами из работы [7] ухудшается, но продолжает оставаться удовлетворительной по сравнению с параметрами из работы [5] (за исключением параметров P_{KKJ} , P_{JJK} , и Q_K). Это можно объяснить следующим образом: с одной стороны, число начальных экспериментальных ИК колебательно-вращательных энергий (положений линий) значительно больше в нашей работе по сравнению с [7], а с другой стороны, высокоточные микроволновые данные из [5] были использованы в нашей новой процедуре весовой подгонки со значительно большими весами, чем ИК данные. Из сравнения данных в столбцах 2 и 4 также видно, что параметр Q_{KKKJ} отсутствует в нашей весовой подгонке, но представлен в работе [5]. В тоже время в столбце 2 есть три дополнительных значения (P_{KKJ} , P_{JJK} и Q_K) по сравнению с параметрами

в столбце 4. Это может быть объяснено наличием многочисленных ИК данных, которые были задействованы в процедуре весовой подгонки в нашем случае, в то время как в работе [5] использовались только данные о микроволновых и субмиллиметровых переходах. Как показал анализ, исключение параметров P_{KKJ} , P_{JJK} и Q_K при решении обратной спектроскопической задачи приводит к увеличению d_{rms} в 1,2 раза.

Вычислив положения линий и значения энергий с параметрами из столбцов 3 и 4, можно увидеть, что данные наборы параметров воспроизводят наши ИК данные с d_{rms} равным $8,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $3,1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ соответственно. Параметры из работы [7] воспроизводят субмиллиметровые данные из работы [5] с d_{rms} равным 3,34 МГц, что значительно превышает результаты полученные в рамках данного исследования и в работе [5]. Чтобы дать читателю возможность судить о качестве результатов, на Рисунке 2.6 показаны значения невя-

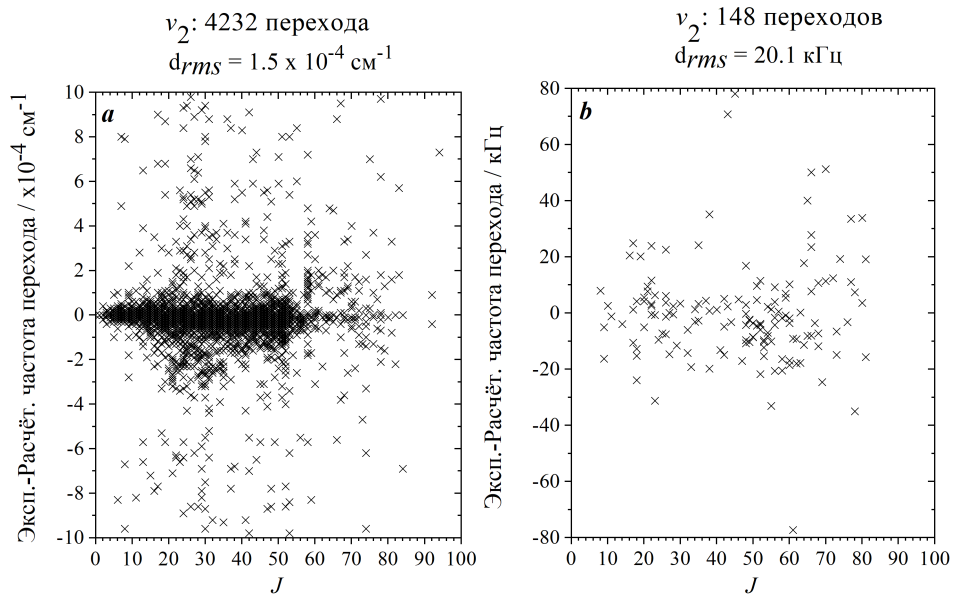


Рисунок 2.6. – Значения невязок для ИК переходов (а) и микроволновых (б) в зависимости от квантового числа J

зок для ИК переходов и микроволновых переходов, как функции квантового числа J , которые демонстрируют хорошее согласие между экспериментальны-

ми и расчётными результатами. В качестве ещё одной иллюстрации точности полученных результатов, в нижней части Рисунков 2.3–2.5 представлены соответствующие синтетически смоделированные спектры. В целом, заметно хорошее согласие между экспериментальными и теоретически смоделированными результатами. Положения линий в смоделированных спектрах были рассчитаны с параметрами из столбца 2 Таблицы 2.4. Сила линий (интенсивности) были оценены с использованием параметров из Таблицы 2.5.

2.4.2. Анализ интенсивностей линий в полосе поглощения ν_2

Для анализа интенсивностей линий был использован спектр IV (подробности см. в Таблице 2.2). В качестве первого шага в настоящем анализе были определены величины абсолютных интенсивностей для приблизительно 300 переходов при помощи процедуры подгонки формы линий (аппроксимации), учитывая при этом содержание 3% молекулы N_2 в образце. В данной процедуре был задействован контур Хартманна-Тран [56; 57] и функция аподизации формы линии (Boxcar) [58]. Использование профиля Хартманна-Тран в нашем исследовании обосновано тем фактом, что эта модель обобщает многие из ранее использовавшихся профильных моделей (см., к примеру, профиль Фойгта [59]; профиль Раутиана [60]). Будучи единственной зависящей от скорости столкновения молекул моделью, профиль Хартманна-Тран позволяет правильно учитывать сужение из-за столкновения для каждой обособленной спектральной линии в случае давления меньше 100 Торр [61].

В качестве примера настоящего анализа на Рисунке 2.7 показано определение интенсивностей посредством аппроксимации формы линии. Значение $\tau(\tilde{\nu})/(PL)$ (в единицах $\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$) отображается в зависимости от волнового

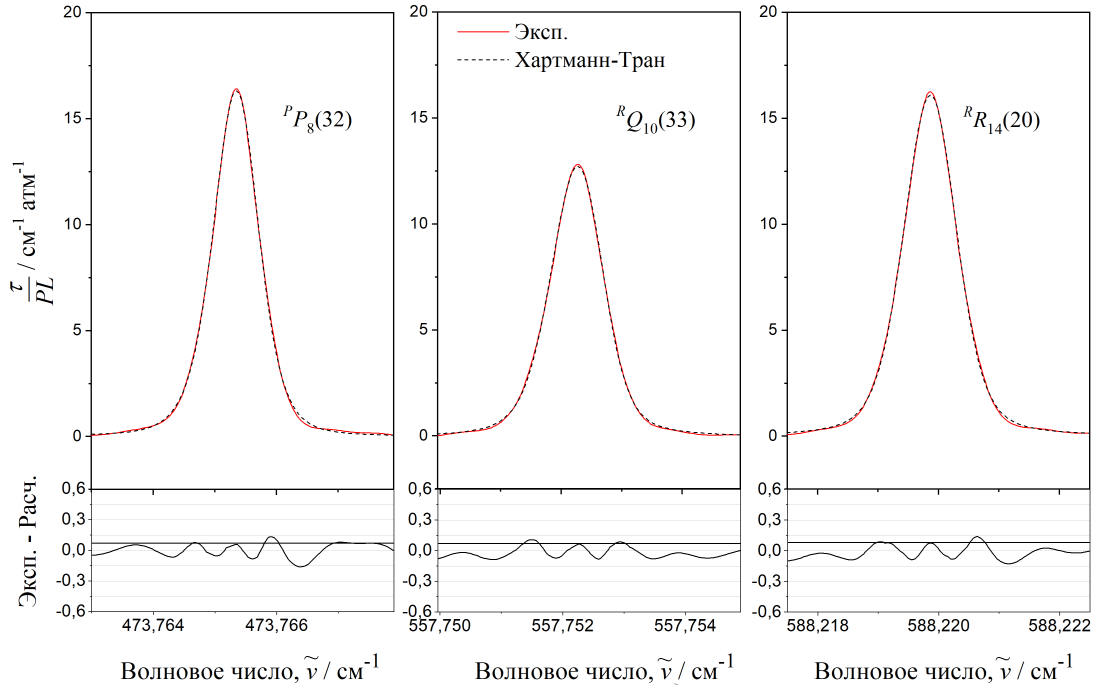


Рисунок 2.7. – Форма зарегистрированных спектральных линий (красная линия) и их аппроксимация контуром Хартманна-Тран (пунктирная линия) полосы ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

числа $\tilde{\nu}$, где

$$\tau(\tilde{\nu}) = I_{\tilde{\nu}_0}^N \cdot F^{HT}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \cdot N \cdot L. \quad (2.12)$$

В уравнении (2.12) L – оптическая длина пути; $F^{HT}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ – функция профиля Хартманна-Тран; и $I_{\tilde{\nu}_0} = (I_{\tilde{\nu}_0}^N \cdot N)$ (или $I(f \leftarrow i)$ в Разделе 1.6) – интенсивность отдельной линии, которая определяется в соответствии с известной формулой (1.79). На основании теории, изложенной в Разделе 1.6, и применяя её к нашему конкретному случаю, функция распределения $Q(T)$ в формуле определения интенсивности (1.79) будет равняться следующему значению $Q(297, 15) = 6380,08$ для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. А член $S(f \leftarrow i)$, который по сути является квадратом матричного элемента оператора эффективного дипольного момента (см.

формулу (1.81)), для нашего случая можно переписать в следующем виде:

$$S(f \leftarrow i) = |\langle A | \mu'_z | B \rangle|^2, \quad (2.13)$$

где $|A\rangle$ и $|B\rangle$ – волновые функции нижнего и верхнего колебательно-вращательных состояний, а оператор преобразованного дипольного момента можно записать, как

$$\mu'_z = G^+ \mu_z G = G^+ \left[\sum_{\alpha} k_{z\alpha} \left(\mu_{\alpha}^e + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\lambda, \nu \geq \lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda\nu} q_{\lambda} q_{\nu} + \dots \right) \right] G, \quad (2.14)$$

где μ_z – это z –компонента оператора дипольного момента в пространственно фиксированной системе координат; оператор G является унитарным оператором, известным из теории эффективных операторов [62]; $k_{z\alpha}$ – это элементы матрицы направляющих косинусов; значения μ_{α}^e , μ_{α}^{λ} , $\mu_{\alpha}^{\lambda\nu}$, ..., и q_{λ} , q_{ν} – это параметры электронного дипольного момента и нормальные координаты [62] для конкретного изотополога молекулы.

В случае молекулы типа асимметричного волчка, рассмотренной в настоящем исследовании, уравнение (2.14) можно переписать в следующем виде, совпадающем с соответствующей формулой из работы Фло и др. [63]

$$\mu'_z = \sum_v |0\rangle^v \mu_z \langle v|. \quad (2.15)$$

В данной работе мы обозначили $|0\rangle$ в качестве основного колебательного состояния, а состояние (010) в виде $|v\rangle$, также ${}^v\mu_z$ – это вращательные операторы

вида

$${}^v\mu_z = \sum_j {}^v\mu_j {}^vA_j, \quad (2.16)$$

и ${}^v\mu_j$, vA_j являются параметрами эффективного дипольного момента и симметризованными вращательными операторами, соответственно. Матричные элементы операторов vA_j , как функции вращательных квантовых чисел, можно найти в Таблицах II и III работы [63].

Мультиспектральная весовая подгонка была основана на значениях 300 экспериментально полученных интенсивностей спектральных линий. Результатом сей процедуры стало получение значений четырёх параметров эффективного дипольного момента ${}^v\mu_j$ (см. уравнение 2.16) состояния (010). На последующей стадии анализа рассчитанные значения параметров были использованы для оценки значений абсолютных интенсивностей дополнительных, ненакрытых более сильными линиями, слабых линий, которые не удалось определить в течение первой стадии. Окончательная мультиспектральная весовая подгонка была выполнена с использованием 992 экспериментальных интенсивностей линий, что привело к определению значений четырёх параметров эффективного дипольного момента, которые представлены в столбце 3 Таблицы 2.5 вместе с их доверительными интервалами 1σ , которые представлены в скобках. Параметры из Таблицы 2.5 воспроизводят исходные значения 992 интенсивностей спектральных линий с $d_{rms} = 5,7 \%$. Значение d_{rms} было рассчитано в соответствии с формулой

$$d_{rms} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_i \left(100 \times \frac{I_{\nu_i}^{N^{exp.}} - I_{\nu_i}^{N^{calc.}}}{I_{\nu_i}^{N^{exp.}}} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (2.17)$$

Таблица 2.5. – Параметры эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (в дебаях)

Оператор	Параметр	Значение
1	2	3
k_{zx}	$^{010}\mu_1^x$	-0.134352(60)
$\{k_{zx}, J^2\}$	$^{010}\mu_2^x$	
$\{k_{zx}, J_z^2\}$	$^{010}\mu_3^x \times 10^{-4}$	-0.235(47)
$\{ik_{zy}, J_z\}$	$^{010}\mu_4^x \times 10^{-3}$	0.594(15)
$\{k_{zz}, iJ_y\}$	$^{010}\mu_5^x \times 10^{-3}$	0.574(67)
$\{k_{zz}, \{J_x, J_z\}\}$	$^{010}\mu_6^x$	
$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, J_{xy}^2\} - \{ik_{zy}, i\{J_x, J_y\}\}]$	$^{010}\mu_7^x$	
$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, J_{xy}^2\} + \{ik_{zy}, i\{J_x, J_y\}\}]$	$^{010}\mu_8^x$	

^{a)} $\{A, B\} = AB + BA$, и $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$.

^{b)} Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы.

С целью демонстрации параметров эффективного дипольного момента, на Рисунке 2.8 показаны значения невязок для интенсивностей линий, как функции квантового числа J (см. также синтетически смоделированный спектр в области полосы ν_2 на Рисунке 2.3). Для примера в Таблице 2.6 представлено сравнение нескольких значений сил линий, измеренных в работе [8] (см. столбец 9) с соответствующими экспериментальными значениями сил линий, полученными в настоящем исследовании (столбец 6). В столбцах 7 и 8 представлены значения силы линий, рассчитанные с параметрами из Таблицы 2.6, и в столбце «Отклонение» представлена разница (в процентах) между экспериментальными и расчётными значениями. Можно отметить хорошую согласованность между наборами данных в столбцах 6, 7 и 9.

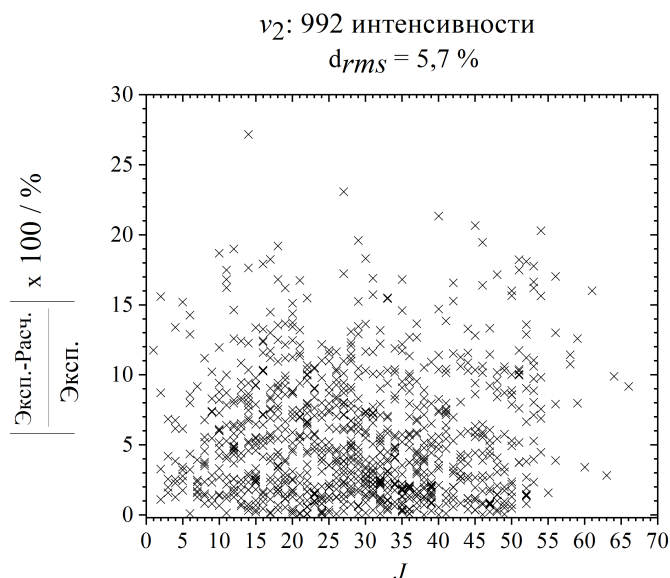


Рисунок 2.8. – Значения невязок для интенсивностей линий в зависимости от J

2.4.3. Анализ полуширин спектральных линий

Для того, чтобы провести анализ полуширин спектральных линий (полуширина на полувысоте, FWHM), были зарегистрированы пять дополнительных спектров для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ при более высоких давлениях (до 100 мбар) в ячейке с длиной 8,25 см (информация об условиях эксперимента представлена в Таблице 2.2). Всего было проанализировано 132 изолированных ненасыщенных и не очень слабых линии (см. Таблицу 2.7). Была использована мультиспектральная подгонка линий профилем Хартманна-Тран, и коэффициенты уширения γ были получены путём варьирования полученных значений формы линий, зарегистрированных при различных давлениях (спектры VIa–VIe в Таблице 2.2). Значения коэффициентов самоуширения γ_{self} были оценены в соответствии с формулой [64]:

$$\gamma P = \gamma_{self} P_{\text{SO}_2} + \gamma_{(\text{SO}_2-\text{N}_2)} P_{\text{N}_2}, \quad (2.18)$$

где γ_{self} и $\gamma_{(\text{SO}_2-\text{N}_2)}$ – коэффициенты самоуширения и коэффициенты стороннего (N_2) уширения, а P , P_{SO_2} и P_{N_2} – полное давление образца и парциальные давле-

ния молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и N_2 соответственно. Значения $\gamma_{(\text{SO}_2-\text{N}_2)}$ известны и равны $0,095\text{--}0,123 \text{ см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ [64]. В качестве оценки использовалось среднее значение, $(0,109 \pm 0,014) \text{ см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$, которое (учитывая наличие 3 % N_2 в образце) приводит к среднему вкладу, благодаря второму слагаемому в уравнении (2.18), ограниченного до $(0,0033 \pm 0,0004) \text{ см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$, то есть не превышающее 1–2 % от значения γ_{self} . Значения коэффициентов самоуширения γ_{self} , полученные из процедуры подгонки в соответствии с уравнением (2.18) для строк из Таблицы 2.7, показаны в последнем столбце этой Таблицы. На Рисунке 2.9 представлена зависимость полуширины линии от давления (при температуре 297 К) в полосе поглощения ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, что можно рассматривать как хорошую иллюстрацию, показывающую корректность полученных результатов. Также

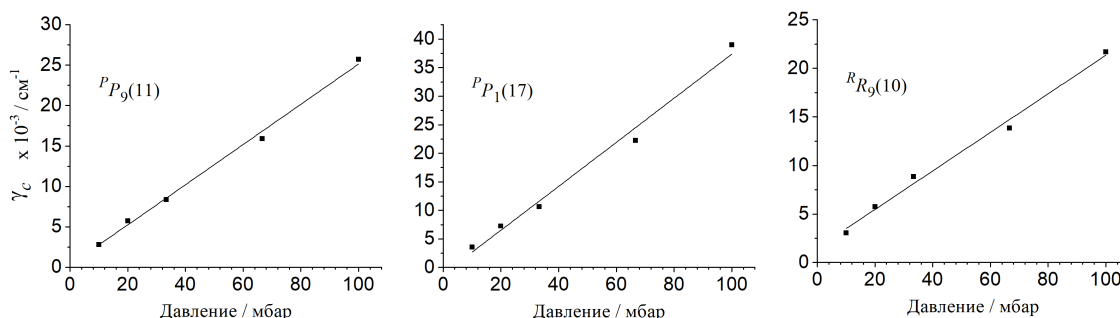


Рисунок 2.9. – Зависимость полуширины линии от давления

для примера в Таблице 2.6 приведено сравнение нескольких коэффициентов самоуширения из работы [8] (столбец 5) с соответствующими коэффициентами самоуширения, полученными в настоящем исследовании (столбец 4). Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы. Значения γ_{self} , которые представлены без доверительных интервалов и отмечены «звёздочкой», были получены из двух спектров самого низкого давления. Последнее было сделано для слабых линий или для линий, которые накрыты сильными линиями в спектрах более высокого давления (качество двух экспериментальных линий, при $574,1228 \text{ см}^{-1}$ и $595,9294 \text{ см}^{-1}$, не достаточно в спектрах более высоких давлений, и по этой

причине их коэффициенты самоуширения γ_{self} также оценивались по двум спектрам самого низкого давления). Из сравнения данных в столбцах 4 и 5 Таблицы 2.6 видно удовлетворительное согласие между нашими данными и данными из работы [8]. В частности, разница d_{rms} (оценённая в соответствии с формулой, аналогичной формуле (2.17)) между данными из столбцов 4 и 5 Таблицы 2.6 составляет не более 9,8%.

Таблица 2.6. – Интенсивности и коэффициенты самоуширения некоторых линий в полосе ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

$\nu^a)$	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\gamma_{self}^{b) c)}$	$\gamma_{self}^{c)}$	$I_{exp.}^d)$	$I_{calc.}^d)$	Отклонение ^{e)}	$I_{exp.}^d)$	$I_{NITRAN1996}^d)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
544.1444	44	1	43	43	2	42	0.335(32)	0.404	13.13	12.58	4.19	10.4	15.00
544.1870	49	8	42	49	7	43	0.47*	0.449	2.71	2.18	19.56	1.47	3.100
544.1930	46	8	38	46	7	39	0.43*	0.42	3.25	3.17	2.46	2.03	4.50
544.2079	27	4	24	26	3	23	0.398(73)	0.447	14.55	13.08	10.10	7.8	16.69
544.2214	46	0	46	45	1	45	0.326(41)	0.398	15.34	13.53	11.80	8.71	16.10
565.6422	12	11	1	11	10	2	0.275(14)	0.306	19.67	21.28	8.20	17.5	29.79
565.6706	25	9	17	24	8	16	0.326(24)	0.344	14.05	14.55	3.56	12.03	19.79
565.6833	52	13	39	52	12	40	0.25*	0.23	0.50	0.61	22.00	0.45	
565.6858	39	7	33	38	6	32	0.32*	0.364	5.05	4.89	3.17	4.0	6.389
574.1044	32	10	22	31	9	23	0.306(23)	0.322	8.06	8.32	3.23	7.02	11.20
574.1228	46	8	38	45	7	39	0.38*	0.364	2.11	2.29	8.53	1.84	2.709
574.2369	19	12	8	18	11	7	0.334(42)	0.316	13.83	15.23	10.12	11.90	21.09
574.2431	39	9	31	38	8	30	0.37*	0.382	4.84	4.65	3.93	4.21	6.169
577.7873	38	10	28	37	9	29	0.338(71)	0.356	4.91	4.79	2.44	5.13	6.41
577.8029	18	13	5	17	12	6	0.267(23)	0.280	12.61	14.20	12.61	13.5	19.69
592.6522	28	15	13	27	14	14	0.246(23)	0.274	5.41	5.97	10.35	4.67	8.099
592.7702	35	14	22	34	13	21	0.318(66)	0.279	3.69	3.93	6.50	3.05	5.29
595.8910	40	14	26	39	13	27	0.256(25)	0.251	2.30	2.36	2.61	1.88	3.16
595.9294	47	13	35	46	12	34	0.24*	0.267	1.06	1.18	11.32	1.28	1.56
609.3593	20	20	0	19	19	1	0.159(24)	0.186	2.85	3.64	27.72	2.19	
609.4203	27	19	9	26	18	8	0.231(50)	0.206	2.29	2.90	26.64	1.56	

а) В см^{-1} .b) Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы. Значения γ_{self} , которые представлены без доверительных интервалов и отмечены «звёздочкой», были получены из двух спектров наименьшего давления.c) На $10^{-3} \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$.d) На $10^{-22} \text{ см}^{-1}/\text{мол.}^{-1}\text{см}^{-2}$.

e) В %

Таблица 2.7. – Часть коэффициентов уширения линий полосы ν_2 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (в $10^{-3} \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$)

J	n	γ	J'	n'	γ'	$\tilde{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)}$	γ_{self}
1			2			3	4
14	13	1	15	14	2	469.3283	224.5 (5.3)
13	13	1	14	14	0	469.9757	207.9 (7.0)
15	12	4	16	13	3	471.0176	287.6 (8.4)
14	12	2	15	13	3	471.6652	251.9 (8.7)
12	12	0	13	13	1	472.9588	222.0 (5.5)
21	7	15	22	8	14	480.1594	357.4 (6.6)
12	9	3	13	10	4	480.4949	338.6 (5.5)
19	7	13	20	8	12	481.4482	333.8 (7.0)
18	7	11	19	8	12	482.0929	353.0 (9.3)
13	8	6	14	9	5	482.5390	338.8 (5.9)
21	6	16	22	7	15	483.0463	355.5 (6.7)
12	8	4	13	9	5	483.1841	331.7 (8.1)
11	8	4	12	9	3	483.8290	288.5 (6.3)
10	8	2	11	9	3	484.4734	302.2 (8.2)
14	7	7	15	8	8	484.6729	357.5 (6.9)
22	5	17	23	6	18	485.4209	375.6 (6.8)
17	6	12	18	7	11	485.6122	367.1 (7.4)
8	8	0	9	9	1	485.7608	337.3 (7.2)
48	0	48	48	1	47	490.1168	343.1 (8.1)
6	6	0	7	7	1	492.6874	339.5 (8.3)
36	1	35	37	2	36	495.0594	336.8 (9.3)

2.5. Исследование спектра материнской молекулы в районе второго деформационного обертона

Инфракрасный диапазон, о котором далее пойдёт речь, ранее не изучался. В данном параграфе сообщается о впервые проделанном анализе [66] высокого разрешения спектральной области $1450\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, где расположен очень слабый второй деформационный обертон $3\nu_2$ (см. Рисунок 2.10). Кроме того, была проанализирована спектральная область $950\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ с целью определения переходов, принадлежащих «горячей» полосе $3\nu_2 - \nu_2$.

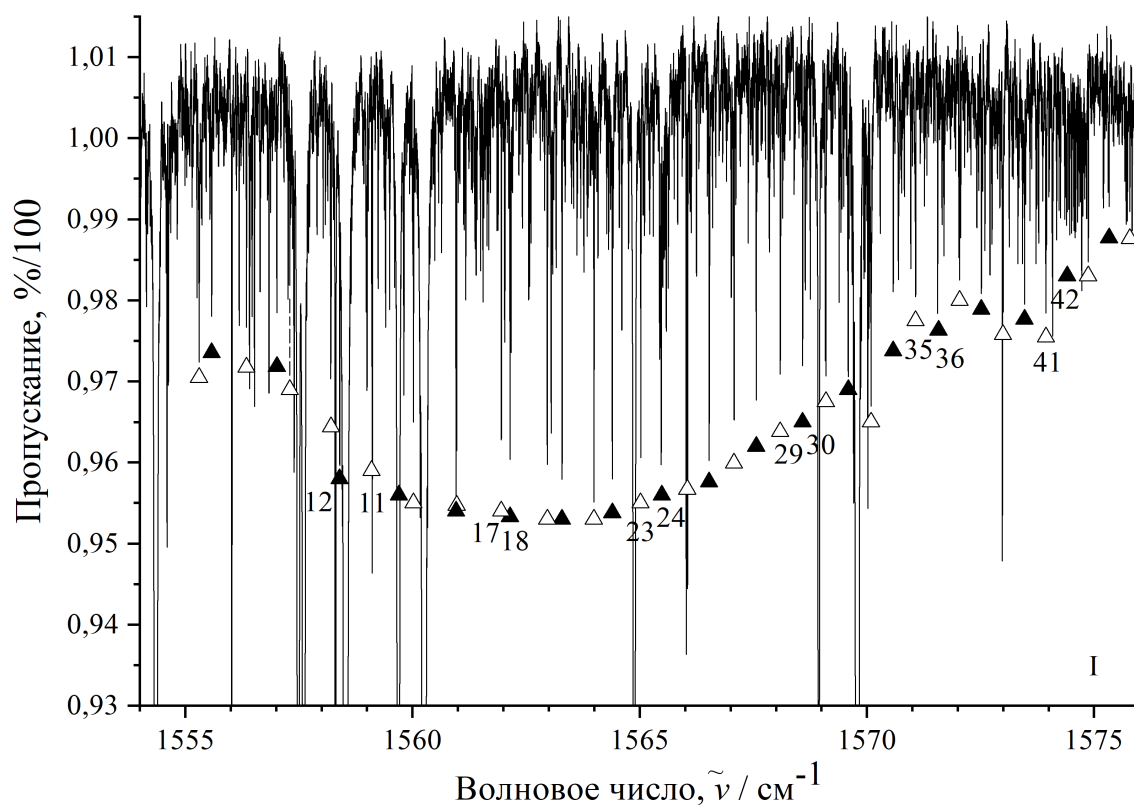


Рисунок 2.10. – Часть спектра I в районе R -ветви полосы $3\nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Три спектра молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (см. Таблицу 2.8) в спектральных областях $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и $1100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы с помощью ИК спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 120HR с Фурье-преобразованием, оснащённого ячейкой Уайта из нержавеющей стали. Данная многоходовая ячейка была сконструирована Хорнеманом и др. [67], и имела базовую длину

2,4 м, и максимальную оптическую длину пути 200 м. В данном эксперименте она использовалась при оптической длине пути в 163,2 м. Для регистрации спектров были задействованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – Глобар, оптические окна и светоделитель из бромида калия (KBr) и полупроводниковый МСТ-детектор. Спектр пропускания был получен путём

Таблица 2.8. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров в районе полос $3\nu_2$ и $3\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Номер спектра	Диапазон / см^{-1}	Разрешение / см^{-1}	Число сканов	Опт. длина пути/м	Апертура /мм	Темпер. / $^{\circ}\text{C}$	Давление /Торр
I	1100–2000	0.0033	1050	163	1.7	25	800
II	600–1200	0.0021	1650	163	1.7	25	400
III	1100–2000	0.0033	300	163	2.0	25	3333

вычитания из одноканального спектра высокого разрешения фонового спектра с более низким разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ (в среднем 200 сканирований). Детали эксперимента представлены в Таблице 2.8: оптическое разрешение составило $0,0021 \text{ см}^{-1}$ в нижнем и $0,0033 \text{ см}^{-1}$ в более высоком диапазонах, что привело к инструментальной ширине линии $0,0014 \text{ см}^{-1}$ и $0,0022 \text{ см}^{-1}$ в сочетании с само-аподизацией (Boxcar). Спектр III использовался в качестве индикаторного спектра для проверки возможности детектирования каких-либо линий полосы $3\nu_2$, и не рассматривался в данном анализе. Доплеровское уширение для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ при 298,15 К было в пределах $0,0015 \text{ см}^{-1}$ (при 950 см^{-1}) и $0,0026 \text{ см}^{-1}$ (при 1700 см^{-1}). Уширение спектральных линий посредством давления, которое составило от $0,0013$ до $0,0027 \text{ см}^{-1}$ при давлениях 400 и 800 Па, вносит значительный вклад в общую ширину линии, которая находится в интервале от $0,0030$ до $0,0044 \text{ см}^{-1}$. Линии N_2O при парциальном давлении N_2O около 10 Па использовались для калибровки спектральных линий [54]. Во

время регистрации спектров в спектрометре практически полностью отсутствовала вода, так как она непрерывно откачивалась турбомолекулярным насосом, создающим давление ниже 10^{-2} Па.

Две небольшие части спектра I, экспериментально зарегистрированного в диапазоне $1100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, представлены на Рисунках 2.10 и 2.11. В частности

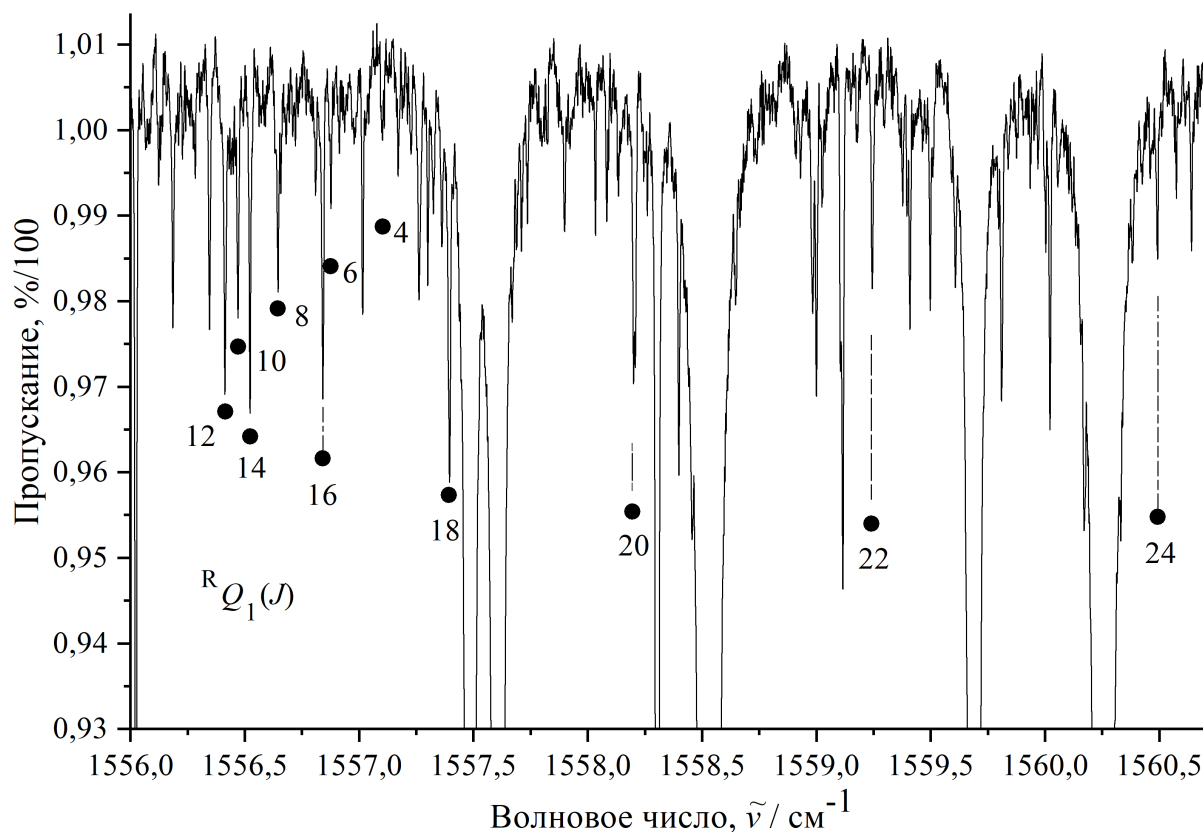


Рисунок 2.11. – Небольшая часть спектра I в районе Q -ветви полосы $3\nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

на Рисунке 2.10 можно увидеть ярко выраженную структуру переходов, относящихся к R-ветви, типа $[J K_a = 0/1 K_c = J] \leftarrow [J - 1 K'_a = 1/0 K'_c = J - 1]$. Переходы $[J K_a = 0 K_c = J] \leftarrow [J - 1 K'_a = 1 K'_c = J - 1]$ – чёрные треугольники, $[J K_a = 1 K_c = J] \leftarrow [J - 1 K'_a = 0 K'_c = J - 1]$ – белые треугольники. Переходы $[J K_a = 2 K_c = J - 2] \leftarrow [J K'_a = 1 K'_c = J - 1]$, относящиеся к Q -ветви, представлены на Рисунке 2.11.

Интерпретация экспериментального спектра полосы $3\nu_2$ была проведена

на основе метода комбинационных разностей. Для этого энергетическая вращательная структура основного состояния была рассчитана с использованием параметров из статьи [5]. В результате интерпретации было определено около 1530 переходов с $J^{max} = 53$ и $K_a^{max} = 15$ (см. Таблицу 2.9). На этой основе

Таблица 2.9. – Статистическая информация для полос $3\nu_2$ и $3\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Полоса	Центр/ см^{-1}	J^{max}	K_a^{max}	$N_t^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3^{c)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$3\nu_2$	1551.7294	53	15	1530	728	56.1	28.2	15.7
d_{rms}	$9.0 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$							
$3\nu_2 - \nu_2$	1033.8567	36	18	746	495	42.4	36.5	21.1
d_{rms}	$9.8 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$							

a) N_t – число проинтерпретированных переводов.

b) N_l – число энергий переходов верхнего колебательного состояния.

c) Здесь $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 , и n_3 – число энергий, для которых разности $\delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$ удовлетворяют условиям $\delta \leq 8 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$, $8 \times 10^{-4} \text{см}^{-1} < \delta \leq 15 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$, и $\delta > 15 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$.

было получено 728 колебательно-вращательных энергий верхнего состояния. В качестве иллюстрации небольшая часть определённых переходов представлена в Таблице 2.10. Для сравнения, в столбце 10 Таблицы 2.10 показана разность значений в положениях линий между экспериментальными данными из столбца 1 Таблицы 2.10 и данными из работы [9], которые были получены с использованием эмпирически усовершенствованной поверхности потенциальной энергии для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [10]. Можно увидеть хорошую корреляцию обоих результатов. Разница в положениях линий между экспериментальными данными, полученных в рамках данного исследования, и данными из работы [9] составляет около $0,03 \text{см}^{-1}$ для переходов с небольшими значениями квантового числа K_a ($K_a = 0, 1, 2$), и плавно увеличивается до $0,08 \text{см}^{-1}$ для переходов со значением квантового числа $K_a = 15$. На следующем этапе работы на основе данных, полученных при исследовании полосы $3\nu_2$, была проанализирована «горячая»

Таблица 2.10. – Переходы, относящиеся к полосам $3\nu_2$ и $3\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

$\tilde{\nu}/\text{см}^{-1}$	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	Пропуск./ %	$\delta_{tr}^a)$	$\delta_{tr}^b)$
1	2			3			4	5	6
1548.8869	8	0	8	8	1	7	97.7	-1	-.0299
1555.5810	8	0	8	7	1	7	97.8	3	-.0299
1545.2209	8	0	8	9	1	9	96.2	4	-.0301
1544.8065	16	0	16	16	1	15	98.5	2	-.0292
1541.0426	16	0	16	17	1	17	96.1	7	-.0311
1560.9600	16	0	16	15	1	15	95.4	1	-.0311
1565.4724	24	0	24	23	1	23	96.0	-1	-.0330
1536.1317	24	0	24	25	1	25	96.9	-2	-.0339
1538.9854	24	0	24	24	1	23	94.9	18	-.0286
1533.3235	32	0	32	32	1	31	99.8	-1	-.0322
1530.8673	32	0	32	33	1	33	98.7	-8	-.0371
1569.5882	32	0	32	31	1	31	97.1	-8	-.0359
1573.4707	40	0	40	39	1	39	98.0	-3	-.0381
1525.3858	40	0	40	41	1	41	98.9	4	-.0388
1519.7048	48	0	48	49	1	49	98.5	6	-.0425
1521.9577	48	0	48	48	1	47	99.8	17	-.0354
1577.1412	48	0	48	47	1	47	99.0	6	-.0407
1570.0763	7	4	4	6	3	3	98.5	2	-.0324
1533.2171	7	4	4	8	5	3	97.0	2	-.0320
1565.6046	7	4	4	7	3	5	99.5	-2	-.0329
1554.8255	15	4	12	16	3	13	98.9	8	-.0320
1528.0105	15	4	12	16	5	11	98.5	-9	-.0338
1565.4549	15	4	12	15	3	13	98.5	-11	-.0345
1538.2483	15	4	12	15	5	11	92.2	-14	-.0342
1522.7442	23	4	20	24	5	19	96.3	1	-.0341
1538.1825	23	4	20	23	5	19	97.0	-20	-.0364
1578.2785	23	4	20	22	3	19	99.4	-3	-.0337
1565.6275	23	4	20	23	3	21	98.1	-3	-.0354
1537.7768	31	4	28	31	5	27	98.8	5	-.0368
1516.6595	31	4	28	32	5	27	99.0	-3	-.0368
1567.0516	31	4	28	31	3	29	98.5	7	-.0390

^{a)} Разница между экспериментальным и расчётным значением (в 10^{-4} см^{-1}).

^{b)} Разница между экспериментальным значением и значением, взятым из статьи [9] (в см^{-1}).

полоса $3\nu_2 - \nu_2$ (нижние колебательно-вращательные энергии колебательного состояния (010) были рассчитаны с параметрами из работы [5]). В результате

было определено 746 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max} = 36$ и $K_a^{max} = 18$ (см. Таблицу 2.9).

После процедуры интерпретации спектров был проведён теоретический анализ определённых экспериментальных переходов на основе модели эффективного гамильтониана, выбранного в виде гамильтониана Уотсона изолированного колебательного состояния в A -редукции и I^r представлении (см. Раздел 2.2). Изначальные значения вращательных параметров и коэффициентов центробежного искажения колебательного состояния (030) взяты из работы [68] (они представлены в столбце 2 Таблицы 2.11). В результате процедуры решения

Таблица 2.11. – Спектроскопические параметры колебательного состояния (030) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Из работы [69]	др ^{a)}
1	2	3
E	1551.76	1551.729446(73)
A	2.15053	2.1506745(26)
B	0.34437	0.34437403(72)
C	0.29192	0.2919489(29)
$\Delta_K \times 10^4$	1.1812	1.182808(93)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.4459	-0.44363(61)
$\Delta_J \times 10^6$	0.2212	0.22078(47)
$\delta_K \times 10^5$	0.1449	0.1023(51)
$\delta_J \times 10^7$	0.5779	0.5832(24)
$H_K \times 10^7$	0.2306	0.2306
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.9635	-0.9635
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.4064	0.4064
$H_J \times 10^{12}$	0.0370	0.0370
$h_K \times 10^9$	1.0650	1.0650
$h_{JK} \times 10^{12}$	-6.2593	-6.2593
$h_J \times 10^{12}$	0.2153	0.2153
$L_K \times 10^{11}$	-0.4600	-0.4600
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	-0.0609	-0.0609

^{a)} Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы. Параметры представленные без доверительных интервалов были фиксированы предсказанным значениям из колонки 2.

обратной спектроскопической задачи были определены 9 параметров, которые представлены в столбце 3 Таблицы 2.11 вместе с их 1σ статистическими доверительными интервалами (последние указаны в скобках). Данный набор параметров воспроизводит начальные экспериментальные данные (1530 переходов для полосы $3\nu_2$ и 746 переходов для полосы $3\nu_2 - \nu_2$) со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 9,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-4}$ и $d_{rms} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-4}$ (см. также статистическую информацию в Таблице 2.9), что близко по значению к экспериментальной точности. Можно заметить, что изученные в данном разделе полосы являются очень слабыми и как следствие, точность в положениях линий не очень высока. Чтобы проиллюстрировать качество результатов, в столбце 5 Таблицы 2.10 представлена разность между значениями экспериментальных переходов и соответствующими значениями, рассчитанными с помощью параметров из столбца 3 Таблицы 2.11. Если принять во внимание экспериментальные точности для очень слабых исследуемых полос, можно отметить более чем удовлетворительную корреляцию между экспериментальными и расчетными данными.

2.6. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фундаментальных полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Предметом исследования в данном параграфе является одна из изотопических модификаций диоксида серы, а именно молекула $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. Во всех работах по исследованию спектров данной молекулы опубликованных ранее (см. Введение) не было учтено резонансное взаимодействие между изучаемыми состояниями. Таким образом, данное исследование [70–72] посвящено новому анализу полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, а также – анализу основного колебательного состояния этого изотополога.

2.6.1. Оценка параметров эффективного оператора на основе теории изотопозамещения

В данном разделе кратко рассмотрена проблема численной оценки спектроскопических постоянных S^{18}O_2 на основе значений соответствующих параметров материнской молекулы S^{16}O_2 , которые были определены с очень высокой точностью в [47]. Это является важным, поскольку количество исходной экспериментальной информации в данном случае значительно меньше, чем в [47]. Следовательно, с одной стороны, для решения обратной спектроскопической задачи требуется меньшее число параметров, с другой стороны, исключение некоторых параметров (в первую очередь параметров центробежного искажения высоких порядков) может привести к сильному отклонению задействованных параметров центробежного искажения от значений соответствующих параметров S^{16}O_2 . Последнее, в свою очередь, является физически не обоснованным, если вспомнить, что масса молекулы S^{18}O_2 изменяется не намного по сравнению с S^{16}O_2 .

Численная оценка спектроскопических параметров $S^{18}O_2$ может быть проведена на основе общих результатов теории изотопозамещения (см., например, [32; 35; 73]). В данных работах было показано, что в случае симметричного замещения ядер в молекулах типа XY_2 симметрии C_{2v} , где отношение $\frac{m'-m}{m'}$ достаточно мало, коэффициенты центробежного искажения P и P' основного колебательного состояния основной и замещенной модификаций можно связать следующим простым соотношением:

$$P'_{ij} = (\alpha_A)^i (\alpha_C)^j P_{ij}. \quad (2.19)$$

В (2.19) α_A и α_C – отношения значений вращательных постоянных A' и C' основного колебательного состояния молекулы $S^{18}O_2$ к соответствующим параметрам $S^{16}O_2$ (A и C)

$$\alpha_A = \frac{A'}{A}, \quad \alpha_C = \frac{C'}{C}. \quad (2.20)$$

Индексы i и j отличают различные параметры центробежного искажения. В данном случае, индекс i означает степень оператора J_z^2 того или иного слагаемого эффективного гамильтониана (2.6). Индекс j равен $(m - 2i)/2$, где m – полная степень соответствующего слагаемого в (2.6). В качестве иллюстрации, $\Delta_K^{gr.} \equiv P_{20}$, $\Delta_{JK}^{gr.} \equiv P_{11}$, $\Delta_J^{gr.} \equiv P_{02}$, и т. д.

Формула (2.19) была применена к изотопическому замещению $S^{18}O_2 \leftarrow S^{16}O_2$. Полученные результаты представлены в колонке 3 Таблицы 2.12. В этом случае параметры A' и C' были оценены из анализа переходов $J^{max.} \leq 4$ имеющегося экспериментального спектра (они представлены в первых трёх строках колонки 3 Таблицы 2.12).

Таблица 2.12. – Спектроскопические постоянные основного колебательного состояния молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Параметр	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^a$	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2^b$	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2^c$	[24] d
1	2	3	4	5
A	2.02735420407	1.914	1.91415659(30)	1.9141567
B	0.344173882136	0.306	0.305895171(51)	0.30589526
C	0.293526503766	0.263	0.263167850(48)	0.26316794
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.770	0.76864(12)	0.769766
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.330	-0.33776(12)	-0.33937
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.177	0.176670(36)	0.17615
$\delta_K \times 10^6$	0.846291509	0.716	0.7036(17)	0.69847
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.456	0.43585(20)	0.43547
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.104	0.1061(15)	0.115
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.64960685	-0.519	-0.5309(88)	-0.564
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.0881	0.735
$H_J \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.270	0.50
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.454	0.57
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.184	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.132	0.18
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.207	
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.136	
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.0786	
$L_{JJJ} \times 10^{17}$	-0.99508	-0.677	-0.677	
$L_J \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.0713	
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.241	
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.182	
$l_J \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.393	
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	0.438	
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.291	
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.422	
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	0.417	
$S_K \times 10^{18}$	-0.088587	-0.0628	-0.0628	
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	0.548	

^a Параметры основного колебательного состояния молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (из [47]).

^b Параметры $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ теоретически предсказанные на основании формулы (2.19).

^c Параметры $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи в рамках данной работы. Значения в скобках - 1σ доверительные интервалы. Параметры, представленные без доверительных интервалов были фиксированы в соответствии с теоретическими предсказаниями (см. колонку 2).

^d Параметры $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ из [24], пересчитанные из "ГГц" в " см^{-1} ".

2.6.2. Анализ спектра молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и основное колебательное состояние

Спектры в области фундаментальных полос ν_1 и ν_3 были записаны с помощью Фурье-спектрометра Bruker FS120 HR, оснащённого двумя оптическими ячейками из нержавеющей стали. Первая из которых, ячейка Уайта, была использована при длине оптического пути 4 м и давлении 10 Па, а вторая (single path) при давлении 170 Па и 0,23 м. Обзорный спектр этих полос представлен в верхней и нижней частях Рисунка 2.12, соответственно. В обоих случаях можно

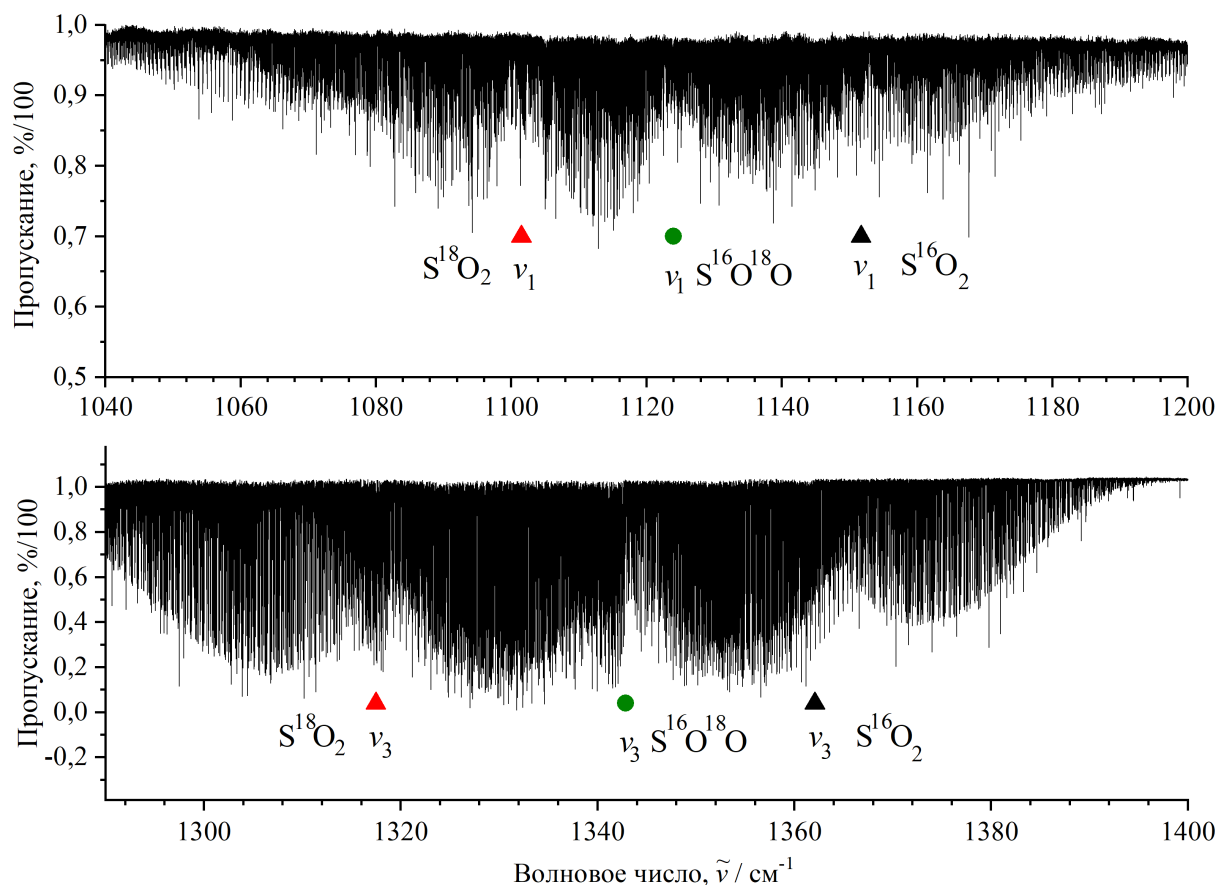


Рисунок 2.12. – Обзорные спектры полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$.

увидеть не только полосы, принадлежащие $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, но $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Однако, полосы, принадлежащие трём различным модификациям, чётко отделены друг от друга, и это обстоятельство не влияет на интерпретацию переходов молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. В качестве иллюстрации качества экспериментально зарегистри-

стрированных спектров, на Рисунке 2.13 представлена некоторая часть спектра высокого разрешения P -ветви полосы ν_3 .

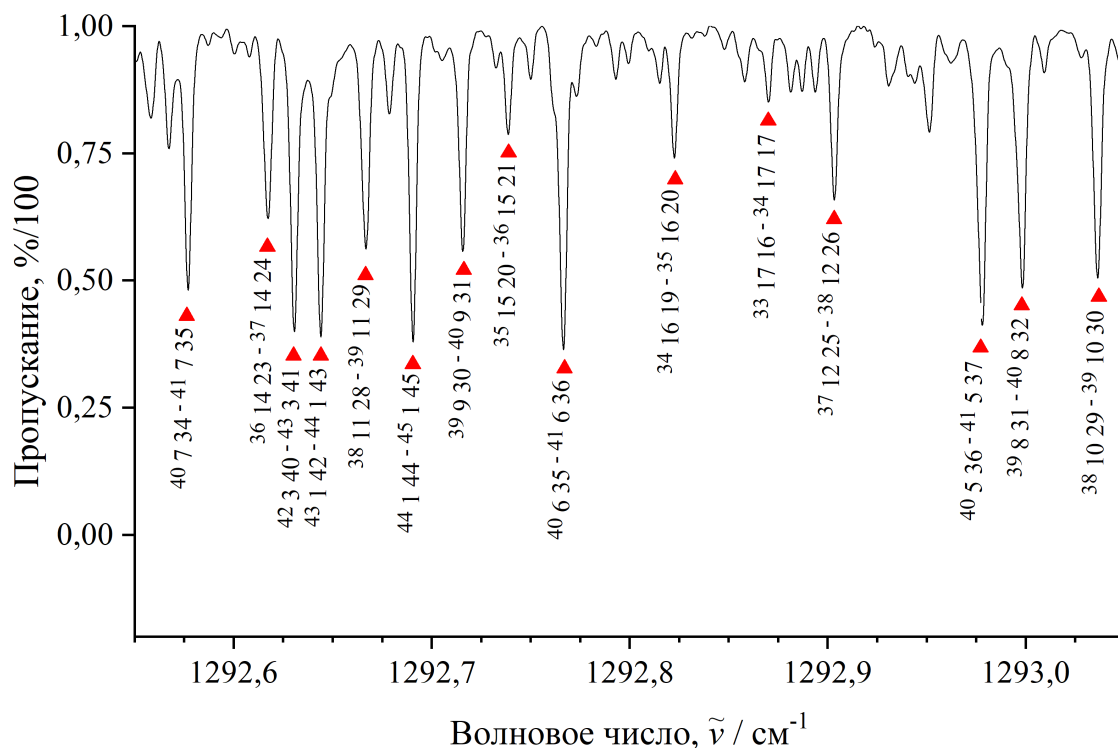


Рисунок 2.13. – Часть спектра P -ветви полосы ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$.

По результатам анализа зарегистрированного спектра было проинтерпретировано большое число переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max.} = 65$ и $K_a^{max.} = 22$. Для интерпретации спектра использовался традиционный метод комбинационных разностей основного колебательного состояния (GSCD). Вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из [24]. Для проверки корректности проведённой интерпретации были сконструированы «экспериментальные» инфракрасные комбинационные разности основного колебательного состояния. Оказалось, что начиная с $J = 34 - 38$ разности между экспериментальными значениями волнового числа перехода и расчётными значениями (последние получены с помощью параметров из работы [24]) резко возрастают вместе с увеличением значения квантово-

го числа J даже для серии переходов с $K_a = 0$. В следствии этого, в процессе настоящего исследования был выполнен новый анализ энергетической вращательной структуры основного колебательного состояния изотополога $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ на основании комбинационных разностей, определённых при выполнении анализа имеющихся инфракрасных экспериментальных данных (были использованы 305 ИК комбинационных разностей основного колебательного состояния с максимальным значением $J^{max.} = 52$ и $K_a^{max.} = 16$). Также, к исходным данным при решении обратной спектроскопической задачи для параметров основного колебательного состояния были добавлены 40 микроволновых переходов из [22–24] (они приведены в колонке 2 Таблицы 2.13). Значения параметров, полученных в результате решения ОСЗ представлены в колонке 4 Таблицы 2.12. Значения в скобках – это 1σ статистические доверительные интервалы. Параметры в колонке 4, представленные без доверительных интервалов, были фиксированы в соответствии с теоретическими предсказаниями (см. предыдущий раздел). К примеру, колонка 5 Таблицы 2.12 демонстрирует параметры основного колебательного состояния, взятые из [24] (пересчитанные из ГГц в см^{-1}). Можно увидеть, что в своём большинстве параметры весьма удовлетворительно соотносятся друг с другом. Однако, начиная с H_{JK} значения параметров в колонке 5 становятся некорректными с физической точки зрения. В частности, значение параметра H_{JK} в [24] в 6,5 раз больше, чем значение соответствующего параметра молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Значения остальных параметров, стоящих в 5 колонке после H_{JK} , сравнимы с соответствующими значениями параметров молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (см. колонку 2 Таблицы 2.12), что в свою очередь представляется физически неоправданным.

Корректность набора параметров основного колебательного состояния, рассчитанного в ходе настоящей работы, демонстрируется, в свою очередь, тем

фактом, что он воспроизводит ИК комбинационные разности основного колебательного состояния с более высокой точностью (rms -отклонение 305 ИК комбинационных разностей основного колебательного состояния, $J \leq 52/\Delta J \leq 2$ и $K_a \leq 16/\Delta K_a = 0,1$, полученных при анализе экспериментальных данных, от разностей рассчитанных с набором параметров из [24] – это есть $d_{rms} = 0,00053 \text{ см}^{-1}$; при расчете с новым набором эта величина уменьшается до $0,00016 \text{ см}^{-1}$, что является сопоставимым с экспериментальной точностью). Следует отметить, что число варьируемых в данном случае параметров сравнимо с соответствующим числом из [24] (10 параметров в данной работе и 8 – в [24]). Результаты расчета разностей между экспериментальными значениями микроволновых частот и значениями, рассчитанными с двумя наборами параметров (полученным в рамках данной работы и взятым из [24]) приведены в колонках 3 и 4 Таблицы 2.13, соответственно. Можно увидеть, что новые параметры воспроизводят экспериментальные данные, как минимум, в три раза лучше, чем параметры из [24].

2.6.3. Определение спектроскопических параметров состояний (100) и (001)

На основе параметров из 4 колонки Таблицы 2.12 была рассчитана новая вращательная структура основного колебательного состояния, которая, в свою очередь, была использована для новой интерпретации переходов зарегистрированного ИК-спектра. Было проинтерпретировано более 3400 переходов. Из этих переходов были получены 1292 «верхних» колебательно-вращательных энергий (535 значения для состояния (100) и 757 – для (001)). Полученные энергии были использованы в качестве исходных данных для решения ОСЗ методом наименьших квадратов с целью определения вращательных постоянных и параметров

Таблица 2.13. – Высокоточные микроволновые переходы состояния (000) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

J	K_a	K_c	$\leftarrow$	J'	K'_a	K'_c	Частота, эксп. в МГц	Δ (рассч.), ^{d)} в МГц	Δ (рассч.), ^{e)} в МГц
24	5	19	$\leftarrow$	25	4	22	4546.70 ^{c)}	-0.10	0.13
12	2	10	$\leftarrow$	13	1	13	9250.50 ^{c)}	-0.15	0.12
14	2	12	$\leftarrow$	15	1	15	11364.95 ^{a)}	0.13	-0.16
7	2	6	$\leftarrow$	8	1	7	12073.40 ^{a)}	-0.09	-0.03
40	8	32	$\leftarrow$	41	7	35	12741.40 ^{a)}	-0.16	0.07
23	5	19	$\leftarrow$	24	4	20	13043.10 ^{a)}	0.14	-0.09
20	4	16	$\leftarrow$	21	3	19	14007.70 ^{a)}	-0.02	-0.02
1	1	1	$\leftarrow$	2	0	2	14118.00 ^{b)}	0.41	-0.40
10	2	8	$\leftarrow$	11	1	11	15055.11 ^{a)}	0.05	-0.06
36	7	29	$\leftarrow$	37	6	32	15905.00 ^{a)}	-0.04	-0.02
16	3	13	$\leftarrow$	17	2	16	16232.35 ^{a)}	0.04	0.02
18	4	14	$\leftarrow$	19	3	17	17201.25 ^{a)}	0.10	-0.05
17	4	14	$\leftarrow$	18	3	15	17853.90 ^{a)}	0.11	0.01
34	7	27	$\leftarrow$	35	6	30	21269.40 ^{a)}	-0.04	-0.01
16	2	14	$\leftarrow$	17	1	17	21542.10 ^{a)}	-0.05	0.04
11	3	9	$\leftarrow$	12	2	10	22553.50 ^{c)}	0.24	-0.12
45	9	37	$\leftarrow$	46	8	38	22790.00 ^{a)}	-0.32	0.04
3	1	3	$\leftarrow$	4	0	4	22866.10 ^{b)}	0.04	0.06
13	3	11	$\leftarrow$	14	2	12	22889.20 ^{a)}	-0.03	0.06
42	8	34	$\leftarrow$	43	7	37	24731.60 ^{a)}	-0.32	-0.12
19	4	16	$\leftarrow$	20	3	17	26479.60 ^{a)}	-0.12	-0.08
8	2	6	$\leftarrow$	9	1	9	28101.88 ^{a)}	0.02	-0.01
25	5	21	$\leftarrow$	26	4	22	29185.90 ^{a)}	-0.04	-0.13
26	5	21	$\leftarrow$	27	4	24	29907.00 ^{a)}	-0.14	-0.13
28	6	22	$\leftarrow$	29	5	25	30190.20 ^{a)}	0.15	-0.10
39	8	32	$\leftarrow$	40	7	33	30711.70 ^{a)}	-0.28	0.02
5	2	4	$\leftarrow$	6	1	5	31050.60 ^{a)}	-0.17	0.24
12	3	9	$\leftarrow$	13	2	12	31919.30 ^{c)}	-0.11	0.16
18	3	15	$\leftarrow$	19	2	18	32533.10 ^{a)}	-0.05	-0.05
31	6	26	$\leftarrow$	32	5	27	33376.50 ^{a)}	0.44	0.21
33	7	27	$\leftarrow$	34	6	28	38475.00 ^{a)}	0.05	-0.15
22	5	17	$\leftarrow$	23	4	20	39724.40 ^{a)}	-0.48	0.59
32	6	26	$\leftarrow$	33	5	29	42671.00 ^{c)}	0.09	0.14
27	6	22	$\leftarrow$	28	5	23	45907.30 ^{c)}	-0.01	0.08
2	1	1	$\leftarrow$	2	0	2	50799.70 ^{b)}	0.06	-0.06
4	1	3	$\leftarrow$	4	0	4	55568.22 ^{a)}	0.00	-0.01
10	3	7	$\leftarrow$	11	2	10	61228.20 ^{c)}	-0.07	0.17
9	1	9	$\leftarrow$	10	0	10	140506.64 ^{a)}	-0.16	-0.07
4	1	3	$\leftarrow$	4	2	2	140557.39 ^{a)}	0.18	0.16
2	1	1	$\leftarrow$	2	2	0	144636.10 ^{b)}	0.11	0.07

Значения частот взяты из [22], [23] и [24] для ^{a)}, ^{b)}, ^{c)}, соответственно.

^{d)} Значения $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитано с параметрами из колонки 3 Таблицы III [24].

^{e)} Значения $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитано с параметрами, полученными в рамках данной работы.

центробежного искажения состояний (100) и (001). Все имеющиеся в литературе высокоточные микроволновые данные для полосы ν_1 (см. Таблицу 2.14) также были учтены.

Таблица 2.14. – Микроволновые переходы колебательного состояния (100) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Переход		Частота, эксп.	Δ (рассч.), ^{a)}	Δ (рассч.), ^{b)}
1	2	3	4	
24 5 19 $\leftarrow$ 25 4 22	7477.90 ^{c)}	0.00	0.32	
14 2 12 $\leftarrow$ 15 1 15	12102.60 ^{d)}	0.00	0.28	
1 1 1 $\leftarrow$ 2 0 2	14383.00 ^{d)}	-0.07	0.01	
17 2 16 $\leftarrow$ 16 3 13	14717.10 ^{c)}	-0.04	-0.41	
10 2 8 $\leftarrow$ 11 1 11	15900.25 ^{c)}	-0.01	0.17	
14 2 12 $\leftarrow$ 13 3 11	20999.30 ^{d)}	-0.13	-0.16	
4 0 4 $\leftarrow$ 3 1 3	22429.50 ^{d)}	0.12	0.07	
20 3 17 $\leftarrow$ 19 4 16	23807.30 ^{d)}	-0.48	0.09	
11 3 9 $\leftarrow$ 12 2 10	24191.70 ^{d)}	-0.11	0.07	
8 2 6 $\leftarrow$ 9 1 9	28927.70 ^{c)}	0.12	-0.05	
12 3 9 $\leftarrow$ 13 2 12	33356.70 ^{d)}	-0.67	0.58	
18 2 16 $\leftarrow$ 19 1 19	39951.00 ^{d)}	0.32	-0.07	
6 2 4 $\leftarrow$ 7 1 7	48051.90 ^{d)}	1.07	-1.07	
27 6 22 $\leftarrow$ 28 5 23	49412.80 ^{d)}	2.03	-0.25	
2 1 1 $\leftarrow$ 2 0 2	50892.90 ^{d)}	-0.15	-0.07	
4 1 3 $\leftarrow$ 4 0 4	55637.70 ^{d)}	0.08	0.13	
10 1 9 $\leftarrow$ 9 2 8	55916.60 ^{c)}	0.14	-0.03	
6 0 6 $\leftarrow$ 5 1 5	60920.00 ^{d)}	0.46	0.42	
3 1 3 $\leftarrow$ 2 0 2	96080.80 ^{d)}	0.09	0.24	
<i>rms</i>		0.58	0.34	

^{a)} Значения $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитаны с параметрами из колонки 2 Таблицы III работы [24], и $\nu^{exp.}$ из [23; 24].

^{b)} Δ рассчитаны с параметрами из данной работы (см. колонки 5, 8, 10 Таблицы 2.15 и Таблицы 2.16).

^{c)} из работы [24]

^{d)} из работы [23]

При проведении подгонки использовалась модель гамильтониана, описанная в Разделе 2.2. В этом случае первоначальные значения параметров были

определены следующим образом. Из общих соображений, которые подтверждаются расчетами теории изотопозамещения, разница между вращательными постоянными, параметрами центробежного искажения первых возбуждённых колебательных состояний молекул $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, должна быть близка к разнице между соответствующими параметрами основных колебательных состояний этих молекул. Для проведения такого рода оценки были использованы параметры состояний (100) и (001) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ из [47] (они представлены в колонке 4 и 7 Таблицы 2.15) и параметры основного колебательного состояния обоих изотопических модификаций из колонок 2 и 4 Таблицы 2.12 данной диссертации (для наглядности они также представлены в Таблице 2.15, см. колонки 2 и 3).

В соответствии с работой [47], также было принято во внимание взаимодействие рассматриваемых состояний (100) и (001) с колебательным состоянием (020), которое было учтено как «тёмное». Оценка вращательных постоянных и параметров центробежного искажения этого состояния проводилась исходя из тех же соображений, что (100) и (001) (см. выше) и не менялась при проведении подгонки. Значение колебательной энергии $E^{(020)}$ было оценено на основе параметров поверхности потенциальной энергии из работы [42] и также не менялось (значения исходных параметров молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и теоретически оцененные значения параметров молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ представлены в колонках 10 и 11 Таблицы 2.15, соответственно). За первоначальные значения параметров резонансного взаимодействия были приняты значения соответствующих параметров молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ из работы [47].

Результаты решения ОСЗ, которая осуществлялась с использованием гамильтониана (2.5–2.9), представлены в колонках 5 и 8 Таблицы 2.15 и Таблицы 2.16 (значения в скобках – 1σ доверительные интервалы). Параметры, пред-

ставленные без доверительных интервалов были фиксированы в соответствии с первоначальной оценкой, процедура которой была описана выше. Для сравнения результатов, полученных в рамках данной работы, с уже известными на данный момент, в колонках 6 и 9 представлены значения спектроскопических параметров из работ [24; 25]. Можно увидеть хорошее согласие между вращательными постоянными и наибольшими из параметров центробежного искажения. Однако, параметры, полученные в рамках данной работы, с более высокой точностью описывают инфракрасные данные. В частности, среднеквадратичное отклонение 2838 колебательно-вращательных переходов, интерпретация которых проводилась в данном исследовании, из имеющихся экспериментальных данных, при расчете с новыми параметрами из колонок 5, 8 и 11 Таблицы 2.15 составляет $d_{rms} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а для аналогичных расчетов с параметрами из [24; 25] $d_{rms} = 230 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, в то время как точность экспериментальных данных составляет $\sim (1 - 2) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Это объясняется тем фактом, что ранее учитывались переходы с меньшими значениями $J^{max.}$ и $K_a^{max.}$, не учитывались резонансные взаимодействия, а точность эксперимента составляла 0,001 см^{-1} .

Таблица 2.15. – Спектроскопические параметры полос колебательных состояний (100), (001) и (020) молекулы S¹⁸O₂ (в см⁻¹)^a

Параметр	(000), [47] S ¹⁶ O ₂	(000), др ^b S ¹⁸ O ₂	(100), [47] S ¹⁶ O ₂	(100), др ^b S ¹⁸ O ₂	(100), [24] S ¹⁸ O ₂	(001), [47] S ¹⁶ O ₂	(001), др ^b S ¹⁸ O ₂	(001), [25] S ¹⁸ O ₂	(020), [47] S ¹⁶ O ₂	(020), др ^b S ¹⁸ O ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>E</i>			1151.68575415	1101.136603(21)	1101.16692	1362.06030242	1318.547997(19)	1318.55067	1035.1535902	992.58
<i>A</i>	2.02735420407	1.91415659	2.0284219524	1.91621938(79)	1.9162445	2.006648486	1.89476649(47)	1.8947590	2.107666447	1.99446883
<i>B</i>	0.344173882136	0.305895171	0.3425072831	0.30445535(11)	0.30446045	0.3430035682	0.304893436(60)	0.3048968	0.3443180685	0.30603936
<i>C</i>	0.293526503766	0.263167850	0.2922516577	0.262063456(62)	0.26193084	0.2922918154	0.262091268(71)	0.26222358	0.2924639658	0.26210531
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.76864	0.87785264	0.781770(89)	0.78331	0.8487019	0.754600(27)	0.756280	1.0631021	0.96773
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.33776	-0.3905198	-0.341267(33)	-0.3300	-0.3921223	-0.336423(34)	-0.350873	-0.4255028	-0.37314
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.176670	0.2193355	0.175629(34)	0.1754	0.2234330	0.178944(33)	0.17868	0.2216133	0.177744
$\delta_K \times 10^6$	0.846291509	0.7036	0.846291509	0.6925(27)	0.7362	0.8542019	0.7278(10)	0.66396	1.23853	1.0958
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.43585	0.567423257	0.43670(20)	0.43303	0.5719439	0.438658(91)	0.44217	0.574481	0.44291
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.1061	0.1272614	0.10683(26)	0.115	0.1202984	0.103513(38)	0.115	0.182918	0.1654
$H_{KK} \times 10^9$	-0.64960685	-0.5309	-0.656738	-0.5380	-0.564	-0.651555	-0.5394(14)	-0.564	-0.8644971	-0.7458
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.1160311	0.0881	0.73	0.1160311	0.0881	0.73	0.79840	0.7705
$H_J \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.371073	0.266	0.50	0.383059	0.2560(70)	0.50	0.373265	0.269
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.5679872	0.454	0.63	0.577289	0.463	0.63	0.954963	0.841
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.243030	-0.184	-5.0	-0.243030	-0.184	-5.0	-1.3097	-1.251
$h_J \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.184502	0.133	0.090	0.184898	0.134	0.090	0.183500	0.132
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.271360	-0.217		-0.24940	-0.196		-0.478860	-0.425
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.1868310	0.142		0.175030	0.130		0.29657	0.252
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.110391	-0.0793		-0.1097261	-0.0786		-0.1993	-0.1682
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.99508	-0.677	-0.99508	-0.677		-0.99508	-0.677		-0.7190	-0.401
$L_J \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.110360	-0.0713		-0.10166	-0.0626		-0.0957	-0.0566
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.324991	-0.247		-0.315084	-0.237		-0.5895	-0.511
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.284853	0.212		0.254416	0.182		0.273	0.201
$l_{JK} \times 10^{17}$									-0.24	-0.24
$l_J \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.607568	-0.393		-0.607568	-0.393		-0.69185	-0.477
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	0.599887	0.454		0.55386	0.408		1.443	1.297
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.408713	-0.291		-0.408713	-0.291		-0.78360	-0.666
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.623763	-0.422		-0.623763	-0.422		-1.286	-1.084
$P_{JJK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	0.649369	0.417		0.649369	0.417		1.666	1.434
$S_K \times 10^{19}$	-0.88587	-0.628	-0.88587	-0.628		-0.88587	-0.628		-3.30	-3.04
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	0.81536	0.548		0.81536	0.548		1.615	1.348

^a Значения в скобках – 1 σ доверительные интервалы. Параметры представленные без доверительных интервалов были фиксированы в соответствии с первоначальной оценкой;^b Данная работа.

Таблица 2.16. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (100), (020) и (001) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$^{(100),(020)}F_0$	1.78	$^{(100),(020)}F_{Kxy} \times 10^7$	0.714042		
$(2C'\zeta^y)^{(100),(001)}$	-0.17	$^{(100),(001)}C_K^1 \times 10^4$	-0.16849	$^{(100),(001)}C^2 \times 10^2$	0.20827
$^{(100),(001)}C^3 \times 10^6$	0.31773	$^{(100),(001)}C_J^3 \times 10^{11}$	-0.2335		

Что касается высокоточных микроволновых данных, в колонках 3 и 4 Таблицы 2.14 приведены значения $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитаны с параметрами из колонки 2 Таблицы III работы [24] и новыми параметрами, соответственно. Можно увидеть хорошее согласие, и отметить, что среднеквадратичное отклонение (*rms*) для 19 МВ переходов в случае нового набора параметров уменьшается с $0,58 \text{ см}^{-1}$ до $0,34 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с предыдущим.

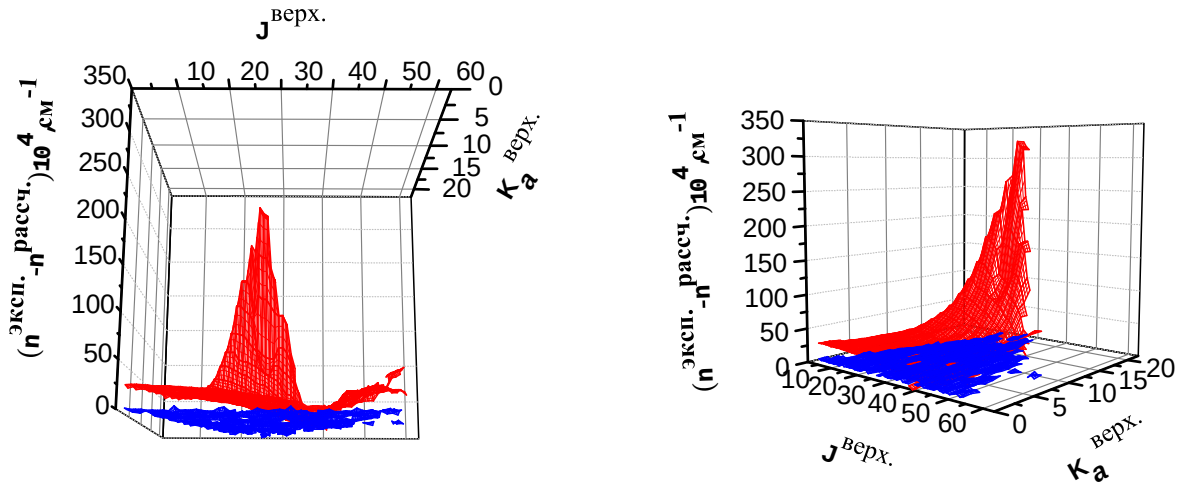


Рисунок 2.14. – График зависимости $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$ от квантовых чисел J и K_a верхнего энергетического уровня для колебательного состояния (001).

Поверхность, где значения Δ рассчитаны с новым набором параметров изображена синим цветом. Поверхность, где значения Δ рассчитаны с набором параметров из [24; 25] изображена красным цветом.

В качестве иллюстрации преимущества полученного набора параметров, на Рисунке 2.14 изображены две поверхности, соответствующие зависимости разности между экспериментальным значением волнового числа перехода и расчетным значением (с новым набором параметров – синяя поверхность, с набо-

ром из [24; 25] – красная), от квантовых чисел J и K_a верхнего уровня, для состояния (001).

2.7. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих комбинационных полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Предметом исследования в данном параграфе являются две комбинационные полосы $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$, которые расположены в диапазоне $1580\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ (см. Рисунок 2.15). Данный диапазон исследовался ранее только для молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, таким образом, настоящий анализ проведён впервые [74].

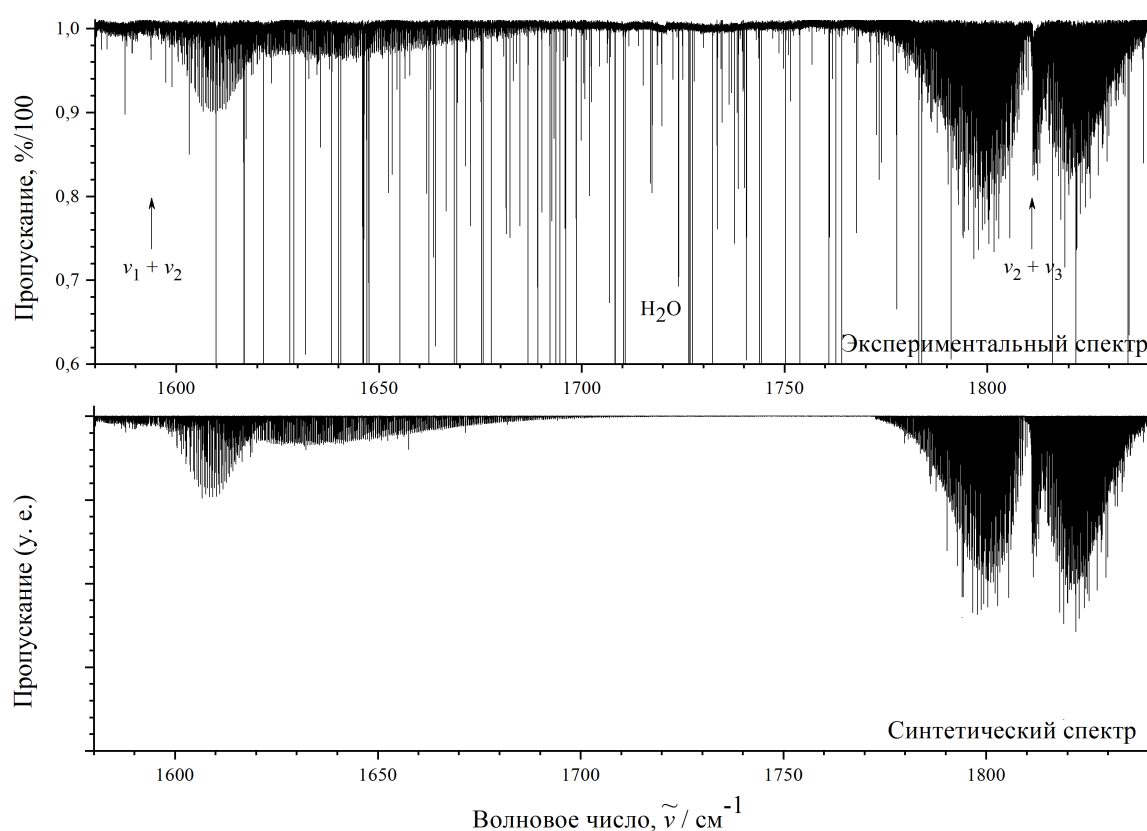


Рисунок 2.15. – Обзорный и синтетический спектры полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Три спектра в диапазоне $1580\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы с использованием инфракрасного спектрометра Bruker IFS 120 HR с Фурье-преобразованием и ячейки Уайта из нержавеющей стали с базовой длиной, равной один метр, настроенной на оптического путь в 24 м. Для регистрации спектров также использовался источник ИК излучения – глобар, оптические окна и светодетектор из бромида калия (KBr) и полупроводниковый МСТ-детектор. Спектр

пропускания был получен путём вычитания из одноканального спектра с высокой разрешающей способностью фонового спектра с более низким разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ (в среднем по 200 сканирований). Оптическое разрешение составляло $0,0025 \text{ см}^{-1}$ для всех спектров, определяемое как $0,9 \times 1/d_{MOPD}$ (максимальная разность хода). В сочетании со слабой аподизацией Нортон-Бира, это привело к инструментальной ширине линии в $0,002 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне $1580\text{--}1850 \text{ см}^{-1}$. Доплеровское уширение для $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ при $298,15 \text{ К}$ было в пределах $0,0024 \text{ см}^{-1}$ (при 1580 см^{-1}) и $0,0028 \text{ см}^{-1}$ (при 1850 см^{-1}). Уширение линии по средством давления составляло от $0,0012$ до $0,0015 \text{ см}^{-1}$ при используемых давлениях в 360 и 450 Па , что говорит о том, что оно было на грани увеличения значения оптической плотности. Таким образом, общая ширина спектральной линий составила от $0,0033$ до $0,0037 \text{ см}^{-1}$, что соответствует экспериментальным результатам. Спектральные линии образца N_2O , при парциальном давлении N_2O около 10 Па , и линии воды использовались для калибровки спектральных линий [75]. Общее время записи составило 23 и 34 часа (550 и 810 сканирований) для спектров, зарегистрированных при 450 Па , и 29 часов (690 сканирований) для спектра, зарегистрированного при 360 Па . По сравнению с аналогичными экспериментами для основной модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ячейка Уайта с длиной пути 200 м не была использована (хотя она имела в наличии) из-за ограниченного количества материала исследуемого образца $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и, следовательно, соответствующее спектральное качество не было достигнуто. Во время измерения небольшое количество воды попадало в ячейку Уайта, которое в дальнейшем использовалось в качестве калибровки. В противовес, в самом спектрометре вода практически отсутствовала во время регистрации спектров, так как она непрерывно выкачивалась турбомолекулярным насосом, создающим давление меньше 10^{-2} Па .

Исследование спектров (см. Рисунок 2.15), проводилось в области $1580\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. Из Рисунка 2.15 можно оценить относительную интенсивность анализируемых полос. В частности, явно выражены P -, Q - и R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$. Что касается R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$, то здесь ситуация повторяется аналогично полосам $\nu_1 + \nu_2$ образцов $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, она очень плохо прослеживается. Для лучшего представления качества экспериментального спектра, на Рисунках 2.16 и 2.17 продемонстрированы небольшие части ИК спектра высокого разрешения в областях R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$ и Q -ветви полос $\nu_2 + \nu_3$ соответственно.

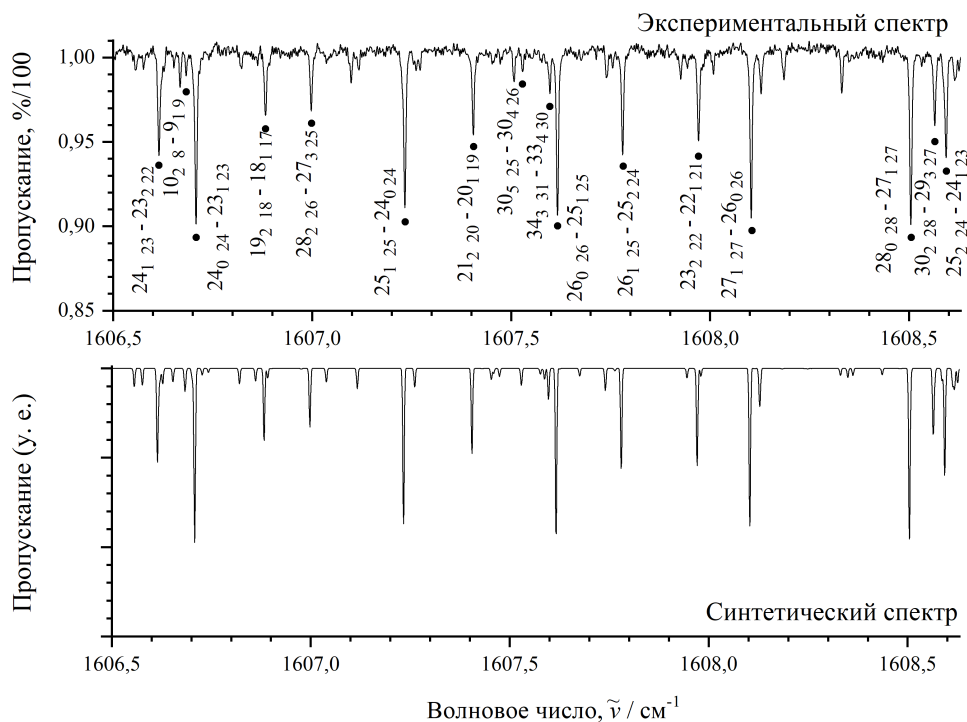


Рисунок 2.16. – Часть проинтерпретированных переходов в области R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

2.7.1. Оценка спектроскопических параметров

На основании обсуждения настоящей проблемы, представленном в подразделе 2.6.1, возможно следующее предположение – различие в значениях между вращательными параметрами и параметрами центробежного искажения для

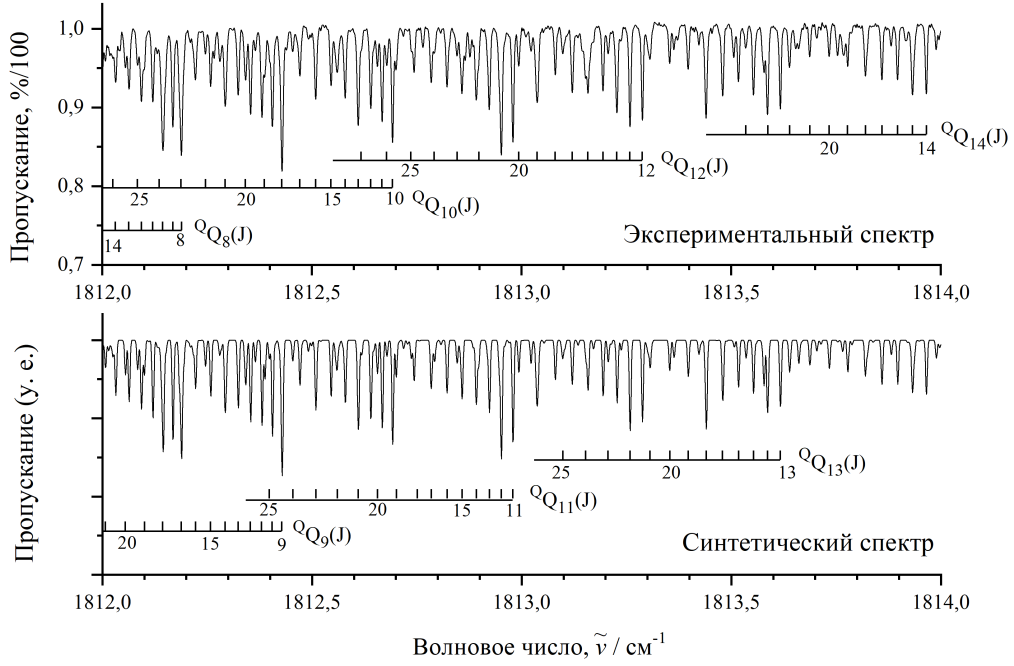


Рисунок 2.17. – Небольшая часть спектра высокого разрешения в области Q -ветви полосы $\nu_2 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

относительно низких возбуждённых колебательных состояний (здесь это колебательные состояния (110), (011) и (030)) молекул $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ должно быть близко к разнице между соответствующими параметрами их основных колебательных состояний. В данном случае значения вращательных параметров и параметров центробежного искажения основных колебательных состояний молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ были взяты из работ [47; 76] (они воспроизведены в столбцах 2 и 3 Таблицы 2.17). Начальные значения параметров колебательных состояний (110), (011) и (030) основной модификации были оценены из следующих соображений: для оценки вращательных параметров и параметров центробежного искажения была использована формула

$$P^{(\nu_1\nu_2\nu_3)} = P^{(000)} + \sum_{\lambda=1}^3 p_{\lambda}\nu_{\lambda}, \quad (2.21)$$

где $P^{(\nu_1\nu_2\nu_3)}$ – любой вращательный параметр или параметр центробежного искажения состояния $P^{(\nu_1=1\nu_2=1\nu_3=0)}$ или $P^{(\nu_1=0\nu_2=1\nu_3=1)}$; $P^{(000)}$ – соответствующий параметр основного колебательного состояния. Значения параметров p_λ ($\lambda = 1, 2, 3$) были оценены на основе значений параметров $P^{(000)}$ и $P^{(010)}$ из работ [5; 47], соответственно, и параметров $P^{(100)}$ и $P^{(001)}$ из [47]. Значения параметров состояния (030) были интерполированы в соответствии с формулой

$$P^{(030)} = P^{(000)} + q\nu_3 + r\nu_3^2, \quad (2.22)$$

а упомянутые выше спектроскопические параметры состояний (000), (010), (100), (001), а также состояния (020) из работы [47], были использованы для оценки коэффициентов q и r (полученные результаты представлены в столбцах 4–6 Таблицы 2.17). После этого начальные значения параметров колебательных состояний (110), (011) и (030) были оценены в соответствии с рассмотренной выше стратегией (см. Подраздел 2.6.1). Результаты такой оценки представлены в столбцах 7–9 Таблицы 2.17. При дальнейшем решении обратной спектроскопической задачи, состояние (030) рассматривалось как «тёмное», и его вращательные параметры и параметры центробежного искажения были фиксированы.

Оценка начальных значений невозмущённых колебательных энергий состояний (110), (011) и (030) была проделана на основе параметров поверхности потенциальной энергии из работы [42]. В этом случае колебательная энергия $E^{(020)}$ была фиксирована первоначальному предсказанному значению и не участвовала в последующей подгонке. Начальные значения параметров резонансного взаимодействия были приняты равными значениям соответствующих параметров молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ из [69].

Таблица 2.17. – Спектроскопические параметры колебательных состояний (110), (011) и (030) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})^{a)}

Параметр	S^{16}O_2 , (000) ^{b)}	S^{18}O_2 , (000) ^{c)}	S^{16}O_2 , (110) ^{d)}	S^{16}O_2 , (011) ^{d)}	S^{16}O_2 , (030) ^{d)}
1	2	3	Расчёт 4	Расчёт 5	Расчёт 6
E					
A	2.02735420407	1.91415659	2.0676580790	2.0458846126	2.1505825532
B	0.344173882136	0.305895171	0.34258479604	0.34308108114	0.34437390268
C	0.293526503766	0.263167850	0.2917230612	0.2917632189	0.2919246789
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.76864	0.97194594	0.94279520	1.17899556
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.33776	-0.40752705	-0.40912955	-0.44523899
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.176670	0.2198166	0.2239141	0.2223176
$\delta_K \times 10^6$	0.846291509	0.7036	1.035275	1.043185	1.456056
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.43585	0.57096366	0.57526686	0.57863030
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.1061	0.156991	0.150028	0.212356
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.64960685	-0.5309	-0.7640608	-0.7588778	-0.9723091
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.45728	0.45728	1.13939
$H_J \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.371035	0.383021	0.370675
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.761006	0.770308	1.149858
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.77103	-0.77103	-1.85904
$h_J \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.184720	0.185116	0.183832
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.382622	-0.360662	-0.581010
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.24435	0.23255	0.35560
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.1550	-0.1543	0.2447
$L_{JJJ} \times 10^{16}$	-0.99508	-0.677	-0.404	-0.404	-1.045
$L_J \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.1060	-0.0973	-0.0795
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.4588	-0.4489	0.7288
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.304	0.274	-0.251
$l_{JK} \times 10^{17}$			-0.24	-0.24	
$l_J \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.64438	-0.64438	-0.74998
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	1.0620	1.0157	1.7752
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.58867	-0.58867	-0.99350
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.9947	-0.9947	-1.4977
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	1.222	1.222	1.981
$S_K \times 10^{19}$	-0.88587	-0.628	-2.26	-2.26	-4.01
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	1.156	1.156	2.192

Таблица 2.17. – *продолжение*

Параметр	$S^{18}O_2, (110)^d$	$S^{18}O_2, (011)^d$	$S^{18}O_2, (030)^d$	$S^{18}O_2, (110)^e$	$S^{18}O_2, (011)^e$	$S^{18}O_2, (030)^e$
1	Расчёт	Расчёт	Расчёт	ОСЗ	ОСЗ	ОСЗ
E	1595.2	1810.9	1487.9	1594.6731325(42)	1811.2609942(25)	1487.9
A	1.9544604650	1.9326869986	2.0373849392	1.9495952(87)	1.929189998(76)	2.0373849392
B	0.30430608504	0.30480237014	0.30609519168	0.30455399(12)	0.304968818(10)	0.30609519168
C	0.2613644072	0.2614045649	0.2615660249	0.26168238(18)	0.261648281(12)	0.2615660249
$\Delta_K \times 10^4$	0.87657052	0.84741978	1.08362014	0.96010(90)	0.4293489(76)	1.08362014
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.35516322	-0.35676572	-0.39287516	-0.35516321600	-0.380242(28)	-0.39287516
$\Delta_J \times 10^6$	0.1759471	0.1800446	0.1784481	0.178061(26)	0.1789220(69)	0.1784481
$\delta_K \times 10^6$	0.892583	0.900494	1.313365	0.89258349100	0.90319(28)	1.313365
$\delta_J \times 10^7$	0.43939041	0.44369361	0.44705704	0.426990(66)	0.443743(22)	0.44705704
$H_K \times 10^7$	0.139487	0.132524	0.194852	0.13110(23)	0.1282362(96)	0.194852
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.6453540	-0.6401710	-0.8536022	-0.6453540	-0.6401710	-0.8536022
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.42935	0.42935	1.11146	0.42935	0.42935	1.11146
$H_J \times 10^{12}$	0.266418	0.278404	0.266058	0.266418	0.2697(18)	0.266058
$h_K \times 10^9$	0.647019	0.656321	1.03587	0.647019	0.656321	1.03587
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.71201	-0.71201	-1.80001	-0.71201	-0.71201	-1.80001
$h_J \times 10^{12}$	0.133714	0.134110	0.132825	0.133714	0.134110	0.132825
$L_K \times 10^{11}$	-0.328730	-0.306770	-0.527118	-0.328730	-0.306770	-0.527118
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.19957	0.18777	0.31082	0.19957	0.18777	0.31082
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1238	-0.1232	0.2136	-0.1238	-0.1232	0.2136
$L_{JK} \times 10^{16}$	-0.372	-0.372	-1.013	-0.372	-0.372	-1.013
$L_J \times 10^{17}$	-0.0669	-0.0582	-0.0404	-0.0669	-0.0582	-0.0404
$l_K \times 10^{12}$	-0.3806	-0.3707	0.6506	-0.3806	-0.3707	0.6506
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.232	0.202	-0.179	0.232	0.202	-0.179
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.24	-0.24		-0.24	-0.24	
$l_J \times 10^{18}$	-0.42981	-0.42981	-0.53541	-0.42981	-0.42981	-0.53541
$P_K \times 10^{15}$	0.9156	0.8695	1.6290	0.9156	0.8695	1.6290
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.47096	-0.47096	-0.87579	-0.47096	-0.47096	-0.87579
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.7929	-0.7929	-1.2959	-0.7929	-0.7929	-1.2959
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.990	0.990	1.749	0.990	0.990	1.749
$S_K \times 10^{19}$	-2.00	-2.00	-3.75	-2.00	-2.00	-3.75
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.889	0.889	1.925	0.889	0.889	1.925
d_{rms}^f , данная работа	1.8×10^{-4}					

a) Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы. Параметры представленные без доверительных интервалов были фиксированы теоретически оценённым значениям.

b) Из работы [47].

c) Из работы [76].

d) Оценены теоретически (см. текст для более подробной информации).

e) Получены из решения обратной спектроскопической задачи (ОСЗ).

f) В см^{-1} .

2.7.2. Анализ спектров и определение спектроскопических параметров состояний (110) и (011)

Присвоение квантовых чисел колебательно-вращательным переходам было выполнено на основе метода комбинационных разностей основного колебательного состояния (GSCD). В этом случае вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [76] (параметры основного колебательного состояния из работы [76] приведены в колонке 3 Таблицы 2.17). В результате около 940 и 1210 переходов со значениями квантовых чисел J^{max}/K_a^{max} , равными 60/20 и 60/21, были идентифицированы для полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$. На основе информации об этих переходах мы получили 587 и 642 верхних колебательно-вращательных энергии для колебательных состояний (110) и (011). В качестве иллюстрации небольшая часть полученных значений энергий представлены в столбце 2 Таблиц 2.18 и 2.19 вместе с их экспериментальными неопределённостями Δ , которые показаны в столбце 3.

На последнем этапе анализа 1229 верхних колебательно-вращательных энергий, полученных из экспериментальных данных, использовались в качестве начальных данных для весовой подгонки на основе метода наименьших квадратов с целью определения параметров вращательного, центробежного искажения и резонансного взаимодействия состояний (110) и (011). В этом случае верхние значения энергии, полученные на основе проинтерпретированных экспериментальных данных ИК Фурье-спектров, были выбраны с весами $10^{-5} \text{ см}^{-1}/\Delta$ (здесь Δ – доверительный интервал для верхнего значения энергии, рассчитанного исходя из нескольких переходов). Если значение энергии для верхнего состояния было получено на основании информации об единственном переходе, то она использовалась с весом 0. Также в процедуре весовой подгонки

Таблица 2.18. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательного состояния (110) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})^{a)}.

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ		
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
11	1	11	1632.2407	2	-1	15	1	15	1661.3715		0	18	6	12	1751.6663		5		
11	2	10	1638.7054	3	-1	15	2	14	1669.0495	4	0	18	7	11	1773.2429		-1		
11	3	9	1647.2002	1	-2	15	3	13	1677.8745	1	-1	18	8	10	1798.1206	1	1		
11	5	7	1673.8178		-2	15	4	12	1689.5085	0	-1	18	9	9	1826.2780	3	-4		
11	6	6	1692.1087	2	-2	15	6	10	1722.7290	2	-2	18	10	8	1857.6979		3		
11	7	5	1713.7041	3	3	15	7	9	1744.3182	2	2	18	11	7	1892.3585		1		
11	8	4	1738.5876	2	-2	15	8	8	1769.2003	4	-2	18	12	6	1930.2398		1		
11	9	3	1766.7456		2	15	9	7	1797.3599		3	18	14	4	2015.5753		5		
11	11	1	1832.8125		4	15	10	6	1828.7772	-1		18	15	3	2062.9804		0		
12	0	12	1638.1536	1	0	15	11	5	1863.4351	4		18	16	2	2113.5107		0		
12	1	11	1642.0302	3	0	15	12	4	1901.3112		0	18	17	1	2167.1384	0	-1		
12	2	10	1646.2153	2	1	15	13	3	1942.3853		2	18	18	0	2223.8354		-3		
12	3	9	1654.0641	4	0	15	14	2	1986.6337		6	19	1	19	1698.9702	1	1		
12	4	8	1665.6574		4	16	0	16	1669.7170		-1	19	2	18	1708.1918	1	0		
12	5	7	1680.6232	2	1	16	1	15	1675.5691	3	-2	19	3	17	1717.6410	1	-1		
12	6	6	1698.9117	1	-1	16	2	14	1680.0180	3	2	19	5	15	1744.2073	1	0		
12	7	5	1720.5055	1	-3	16	3	13	1687.2204	3	-2	19	6	14	1762.4505	0	1		
12	8	4	1745.3902		3	16	4	12	1698.6145	3	-1	19	7	13	1784.0219	2	0		
12	9	3	1773.5476		-5	16	5	11	1713.5353		0	19	8	12	1808.8965	1	0		
12	10	2	1804.9636		3	16	6	10	1731.8051		-4	19	9	11	1837.0537	2	2		
12	11	1	1839.6173		4	16	7	9	1753.3911	2	-2	19	10	10	1868.4728	2	0		
12	12	0	1877.4891		4	16	8	8	1778.2728	2	2	19	11	9	1903.1343		-1		
13	1	13	1645.7431		-2	16	9	7	1806.4318	4	2	19	13	7	1982.0997		3		
13	2	12	1652.7703	2	0	16	10	6	1837.8499	2	-1	19	14	6	2026.3571		1		
13	3	11	1661.3990	2	2	16	11	5	1872.5087	1	2	19	15	5	2073.7656		1		
13	4	10	1673.0361	2	2	16	12	4	1910.3868		1	19	16	4	2124.2994		5		
13	5	9	1687.9968		-1	16	13	3	1951.4625	3	0	19	17	3	2177.9304		2		
13	6	8	1706.2830		3	16	14	2	1995.7132	1	3	19	18	2	2234.6313	2	2		
13	7	7	1727.8756		2	16	15	1	2043.1131		0	19	19	1	2294.3727	1	1		
13	8	6	1752.7590	3	-2	16	16	0	2093.6376	2	3	20	0	20	1709.5795	1	0		
13	10	4	1812.3342		1	17	1	17	1679.1161	3	-3	20	1	19	1717.8417	2	-1		
13	11	3	1846.9891	3	2	17	3	15	1696.6241	3	-2	20	2	18	1723.2905		2		
13	12	2	1884.8624		2	17	4	14	1708.2679	2	-1	20	3	17	1729.8573	3	-1		
13	13	1	1925.9323	3	0	17	5	13	1723.1879		0	20	4	16	1740.7722	1	0		
14	0	14	1652.8968	2	1	17	7	11	1763.0327	2	-2	20	5	15	1755.5776		0		
14	1	13	1657.6861	2	-1	17	8	10	1787.9126		0	20	6	14	1773.8054	2	2		
14	2	12	1661.9229	2	2	17	9	9	1816.0710	2	-2	20	7	13	1795.3702		3		
14	3	11	1669.4713		-4	17	10	8	1847.4902	3	1	20	8	12	1820.2409	0	-1		
14	4	10	1680.9913	3	3	17	11	7	1882.1496	2	-1	20	9	11	1848.3962	1	-2		
14	5	9	1695.9398		-2	17	12	6	1920.0297		2	20	10	10	1879.8156	4	0		
14	6	8	1714.2215		-2	17	13	5	1961.1073		-1	20	11	9	1914.4783	3	3		
14	7	7	1735.8126		-1	17	14	4	2005.3602	1		20	12	8	1952.3627		2		
14	8	6	1760.6961		0	17	15	3	2052.7631	1		20	13	7	1993.4466		1		
14	9	5	1788.8549		-2	17	17	1	2156.9148		1	20	14	6	2037.7068		1		
14	10	4	1820.2722	3	2	18	0	18	1688.6109		1	20	15	5	2085.1182		1		
14	11	3	1854.9279	2	-2	18	1	17	1695.6362	1	1	20	16	4	2135.6548		0		
14	12	2	1892.8032	4	1	18	2	16	1700.4826	2	-3	20	17	3	2189.2897		1		
14	13	1	1933.8751		1	18	3	15	1707.3395	3	-1	20	18	2	2245.9946		2		
14	14	0	1978.1210		1	18	4	14	1718.5374	2	0	20	19	1	2305.7399		-1		

^{a)} Δ – экспериментальная неопределённость в верхних значениях энергии в единицах измерения $\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (Δ отсутствует, когда уровень энергии возбуждённого состояния был определён из единичного перехода); δ – разница между экспериментальным и расчётным значением энергии $E^{exp.} - E^{calc.}$ в единицах измерения $\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2.19. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательного состояния (011) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})^{a)}.

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
1			2	3	4	1			2	3	4	1			2	3	4
11	0	11	1848.0994	0	0	14	13	2	2146.7139	3	1	17	16	1	2314.3037		1
11	2	9	1855.7220	2	0	14	14	1	2190.3770		1	17	17	0	2367.2307		-1
11	3	8	1863.5748	1	1	15	0	15	1877.6041	2	0	18	1	18	1905.3492	2	0
11	4	7	1875.0320	1	0	15	1	14	1882.9080	1	0	18	2	17	1914.1031		-1
11	5	6	1889.8013	1	1	15	2	13	1887.1846	1	1	18	3	16	1923.2682	1	0
11	6	5	1907.8456	1	0	15	3	12	1894.4408	1	0	18	4	15	1934.7702		0
11	7	4	1929.1499	1	0	15	4	11	1905.7420	2	-1	18	5	14	1949.4725		-1
11	8	3	1953.7000	2	0	15	5	10	1920.4753	2	1	18	6	13	1967.4794	2	-1
11	9	2	1981.4806	2	-1	15	6	9	1938.5052		-1	18	7	12	1988.7665	1	1
11	10	1	2012.4755	1	0	15	7	8	1959.8036	2	-1	18	8	11	2013.3103	2	0
11	11	0	2046.6667		2	15	8	7	1984.3527		2	18	9	10	2041.0919	1	1
12	1	12	1855.2468	1	-1	15	9	6	2012.1350	1	0	18	10	9	2072.0925	2	1
12	2	11	1861.9209	2	1	15	10	5	2043.1337	2	0	18	12	7	2143.6724	2	0
12	3	10	1870.3668	1	-1	15	11	4	2077.3299		-2	18	14	5	2227.8835	3	0
12	4	9	1881.8503	2	1	15	12	3	2114.7045		0	18	15	4	2274.6686		5
12	5	8	1896.6151	1	0	15	13	2	2155.2358	1	1	18	17	2	2377.4699		0
12	6	7	1914.6573	0	1	15	14	1	2198.9009	3	-2	18	18	1	2433.4332		-2
12	7	6	1935.9608	1	0	15	15	0	2245.6770		0	19	0	19	1915.4212	1	0
12	8	5	1960.5109	2	0	16	1	16	1886.5313	0	-1	19	1	18	1923.0608	3	0
12	9	4	1988.2923	3	0	16	2	15	1894.5105	1	1	19	2	17	1928.1641		0
12	10	3	2019.2883	2	2	16	3	14	1903.3594	1	0	19	3	16	1934.7510	3	2
12	11	2	2053.4808		3	16	4	13	1914.8398	0	0	19	4	15	1945.6456	1	0
12	12	1	2090.8498		2	16	5	12	1929.5696	2	0	19	6	13	1978.2781	1	-1
13	0	13	1861.8098		1	16	6	11	1947.5934	1	0	19	7	12	1999.5593	0	0
13	1	12	1866.1170	2	-1	16	7	10	1968.8888	0	0	19	8	11	2024.1005	0	0
13	2	11	1870.2563	2	2	16	8	9	1993.4365	0	0	19	9	10	2051.8810		0
13	3	10	1877.8414	1	-1	16	9	8	2021.2189	1	0	19	10	9	2082.8817	3	-1
13	4	9	1889.2425		0	16	10	7	2052.2182	3	-2	19	11	8	2117.0830	3	-2
13	5	8	1903.9986	1	1	16	11	6	2086.4163	1	1	19	12	7	2154.4647	3	-1
13	6	7	1922.0375	1	0	16	12	5	2123.7921	2	-2	19	13	6	2195.0048	1	-1
13	7	6	1943.3398	2	-1	16	13	4	2164.3256	1	-1	19	14	5	2238.6809		0
13	8	5	1967.8899	1	0	16	14	3	2207.9935	1	-1	19	15	4	2285.4688	0	1
13	9	4	1995.6715	3	-2	16	15	2	2254.7722		-1	19	16	3	2335.3428	3	-2
13	10	3	2026.6685	4	-1	16	16	1	2304.6366	0		19	17	2	2388.2778	2	1
13	11	2	2060.8623	1	0	17	0	17	1895.4745		-1	19	18	1	2444.2454		1
13	12	1	2098.2331	3	-1	17	1	16	1901.9044	2	1	19	19	0	2503.2172		-3
13	13	0	2138.7604	2	2	17	2	15	1906.4951		-1	20	1	20	1926.2745	1	1
14	1	14	1869.8278		0	17	3	14	1913.4005	0	0	20	2	19	1935.8734	1	-1
14	2	13	1877.1111	1	0	17	4	13	1924.5394	1	1	20	3	18	1945.4415	1	0
14	3	12	1885.7240		1	17	5	12	1939.2358	1	0	20	4	17	1956.9953	1	-1
14	4	11	1897.2011	0	0	17	6	11	1957.2513	0	0	20	5	16	1971.6648	1	0
14	5	10	1911.9517	1	0	17	7	10	1978.5429	0	0	20	6	15	1989.6478	1	0
14	6	9	1929.9868	2	0	17	8	9	2003.0890	2	0	20	7	14	2010.9220	1	-1
14	7	8	1951.2873	2	-1	17	10	7	2061.8713	1	1	20	8	13	2035.4597	0	0
14	8	7	1975.8372	3	0	17	11	6	2096.0705	3	2	20	9	12	2063.2389	1	0
14	9	6	2003.6192	0	-1	17	12	5	2133.4484	3	1	20	10	11	2094.2398	1	1
14	10	5	2034.6170	2	-1	17	13	4	2173.9840	1	1	20	11	10	2128.4420	2	-1
14	11	4	2068.8126		-4	17	14	3	2217.6545	1	1	20	12	9	2165.8251	2	-2
14	12	3	2106.1849	3	1	17	15	2	2264.4360	1	0	20	13	8	2206.3680	3	2

^{a)} См. примечание к Таблице 2.18.

учитывалось взаимодействие с колебательным состоянием (030).

На основании теории колебательно-вращательной спектроскопии (см., например, [39]) различие значений параметров гамильтониана диагонального бло-

ка от таких же параметров основного состояния не должно превышать 5–10%. Соответственно, вначале была проведёна процедура весовой подгонки лишь для значений центров полос и вращательных постоянных. С целью получения удовлетворительного согласия между теоретическими и экспериментальными данными, количество разного рода резонансных постоянных было больше, чем как правило используется в подобных процедурах весовой подгонки. Далее в процесс весовой подгонки были включены лишь несколько параметров центробежного искажения более высокого порядка, что позволило уменьшить количество используемых резонансных постоянных. В этом случае, если варьируемое значение параметра центробежного искажения было меньше или даже сопоставимо с его доверительным статистическим интервалом 1σ , такой параметр был фиксирован значению соответствующего параметра основного колебательного состояния.

Результаты анализа представлены в столбцах 10–12 Таблицы 4.2 и в Таблице 2.20 (значения в скобках представляют собой 1σ – статистические доверительные интервалы). Параметры, у которых отсутствуют значения в скобках в виде доверительных интервалов, были фиксированы их начальными значениями, как обсуждалось выше. Видно, что значения параметров в столбцах 10–12 очень хорошо коррелируют со значениями соответствующих параметров как из столбца 3, так и из столбцов 7–9.

Набор из 26 параметров (19 параметров диагональных блоков и 7 параметров резонансного взаимодействия), полученных при весовой подгонке, воспроизводит начальные колебательно-вращательные энергии состояний (110) и (011) с среднеквадратичным отклонением, равным $1,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (в этом случае учитывались только верхние энергии, полученные из не смешанных и не накрытых переходов относительно больших интенсивностей). В качестве иллюстрации ка-

чества расчёта можно увидеть значения разностей $\delta = E^{exp.} - E^{calc.}$ между «экспериментальными» и расчётными значениями колебательно-вращательных энергий, которые являются удовлетворительными (см. столбец 4 Таблиц 2.18 и 2.19).

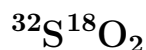
Таблица 2.20. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (110), (030) и (011) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$^{(110),(030)}F_0$	3.08	$^{(110),(030)}F_K \times 10$	0.31245(94)	$^{(110),(030)}F_J \times 10^3$	-0.4468(24)
$^{(110),(030)}F_{KK} \times 10^4$	0.12141(64)	$^{(110),(030)}F_{JK} \times 10^8$	0.4908(26)	$^{(110),(030)}F_{xy} \times 10^3$	0.16591(89)
$^{(110),(030)}F_{Kxy} \times 10^6$	-0.4046(63)				
$^{(2C\zeta y)^{(110),(011)}}$	-0.17	$^{(110),(011)}C_K^1 \times 10^3$	0.10922(22)		

В качестве ещё одной иллюстрации правильности результатов, полученных в настоящем исследовании, были смоделированы синтетические спектры полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$. Данный анализ был проведён в соответствии с аналогичным анализом основной модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (см. [69]). Положения линий в синтетических спектрах были рассчитаны на основе параметров из столбцов 10–12 Таблицы 2.17 и из Таблицы 2.20. Расчётные схемы из работы [77] были использованы при оценке силы линий. В этом случае рассчитывались только относительные интенсивности линий, а для полосы $\nu_2 + \nu_3$ при расчёте использовался только один основной параметр эффективного дипольного момента. В то же время было обнаружено, что использование только одного основного параметра эффективного дипольного момента для полосы $\nu_1 + \nu_2$ не позволяет нам воспроизвести форму полосы с достаточным качеством. Только добавление констант интенсивности более высокого порядка (эффект Германа-Уоллиса) позволило нам правильно смоделировать спектр полосы $\nu_1 + \nu_2$. Три эффективных параметра дипольного момента были использованы для моделирования синте-

тического спектра полосы $\nu_1 + \nu_2$, и их относительные значения были приняты как $\varphi_x = 1$, $\{i\varphi_y, J_z\} = 0,040$, и $\{\varphi_z, iJ_y\} = -0,024$. Чтобы воспроизвести относительные интенсивности, значение единственного параметра эффективного дипольного момента полосы $\nu_2 + \nu_3$ было принято равным 3. При расчёте использовался Доплеровский профиль линии. Полученные смоделированные синтетические спектры представлены на нижнем уровне Рисунков 2.15, 2.16 и 2.17. Можно заметить весьма удовлетворительное согласие между экспериментальным и теоретически синтезированным спектрами.

2.8. Исследование колебательных полос $2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы



Настоящее исследование посвящено ИК спектроскопическому анализу изотополога диоксида серы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ в области полос поглощения $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ [78–80] (см. Рисунок 2.18). На данный момент информация о спектрах высокого разрешения молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ в литературе представлена в недостаточном количестве. А именно, в то время как полосы $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ обсуждались в 14 исследованиях для таких молекул как $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (подробности см. в Разделе Введение), ИК анализ этого же диапазона для изотополога $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ вообще не проводился.

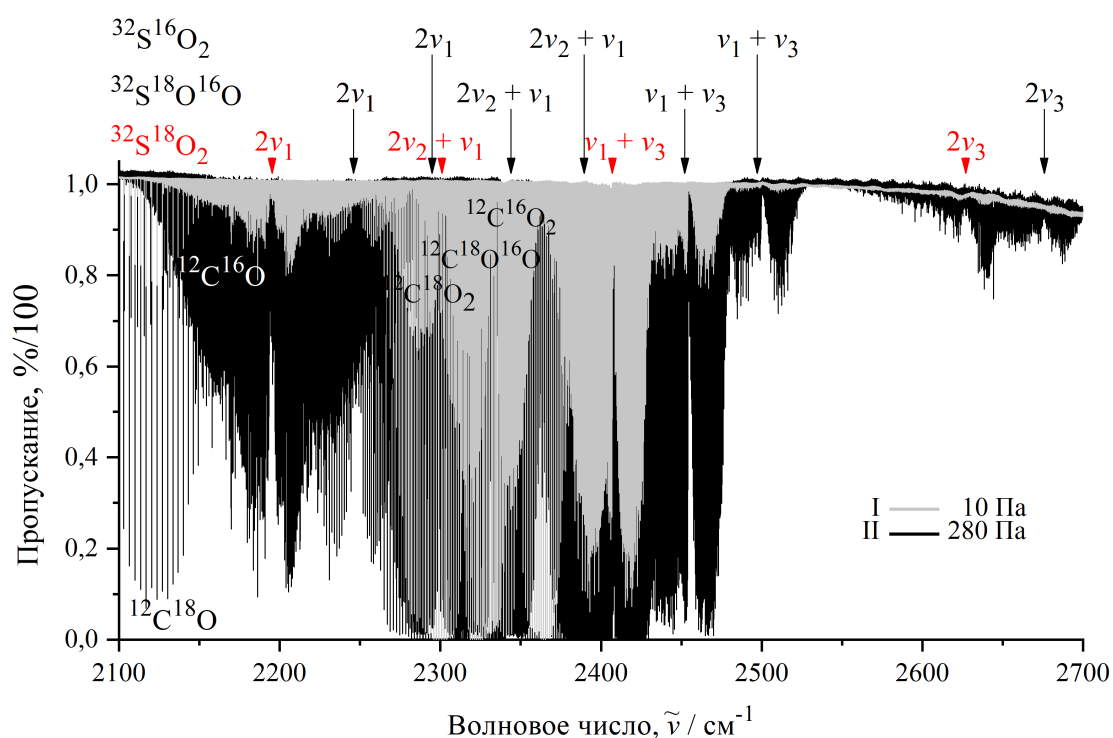


Рисунок 2.18. – Обзорные спектры полос $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Два спектра были зарегистрированы в спектральной области между 1800 и 2800 cm^{-1} (см. Таблицу 2.21) с помощью ИК спектрометра Bruker IFS 120 HR с преобразованием Фурье, с использованием ячейки Уайта из нержавеющей стали

Таблица 2.21. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров в районе 1800–2800 см^{-1} молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Спектр	Диапазон / см^{-1}	Число сканов	Опт. длина пути/м	Апертура /мм	Давление /Па
I	1800–2800	1080	4	1.0	10
II	1800–2800	580	24	1.15	280

с базовой длиной 1 метр, которая была настроена на оптические пути в 4 и 24 м. Также для регистрации спектров были использованы: источник ИК излучения – Глобар (работающий при 24 В; 3,8 А и N_2 при давлении 1 Па), светоделитель и оптические окна из бромида калия (KBr), полупроводниковый детектор на основе ртути, кадмия и теллура (МСТ). По средством использования турбомолекулярного насоса, во всем спектрометре давление держалось в среднем ниже 0,1 Па. Спектр пропускания был получен путем вычитания из одноканального спектра высокого разрешения фонового спектра с более низким разрешением в 0,1 см^{-1} (200 сканирований). При использовании слабой аподизации Нортон-Бира номинальное оптическое разрешение составило 0,0025 см^{-1} для обоих спектров, и определялось как $0,9 \times 1/d_{MOPD}$, что привело к инструментальной ширине линии в 0,002 см^{-1} . Доплеровское уширение для $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ при 298,15 К было в диапазоне 0,0027 см^{-1} (при 1800 см^{-1}) и 0,0042 см^{-1} (при 2800 см^{-1}). Уширение в следствии давления составляло 0,00003 и 0,0005 см^{-1} при используемых давлениях 10 и 150 Па. Под этим подразумевается незначительный вклад в общую ширину линии, которая составляет от 0,0034 до 0,0047 см^{-1} и соответствует экспериментальным результатам. Спектры калибровались по линиям N_2O при парциальном давлении N_2O около 10 Па.

Обзорные спектры I, II в области 2100–2700 см^{-1} , где локализованы поло-

сы $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, а также полосы поглощения материнской молекулы и изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ изображены на Рисунке 2.18. Помимо этого можно увидеть сильное поглощение, вызванное присутствием таких соединений как C^{16}O_2 , C^{18}O_2 , и $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (средняя часть Рисунка 2.18), и C^{18}O , и C^{16}O (левая часть Рисунка 2.18). P - и R -ветви полос $\nu_1 + \nu_3$ (самая сильная полоса с центром, близким к 2407 см^{-1}) и $2\nu_1$ (центр полосы - около 2196 см^{-1}) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ чётко выражены в обоих спектрах I и II. Слабая полоса $2\nu_3$ (центр

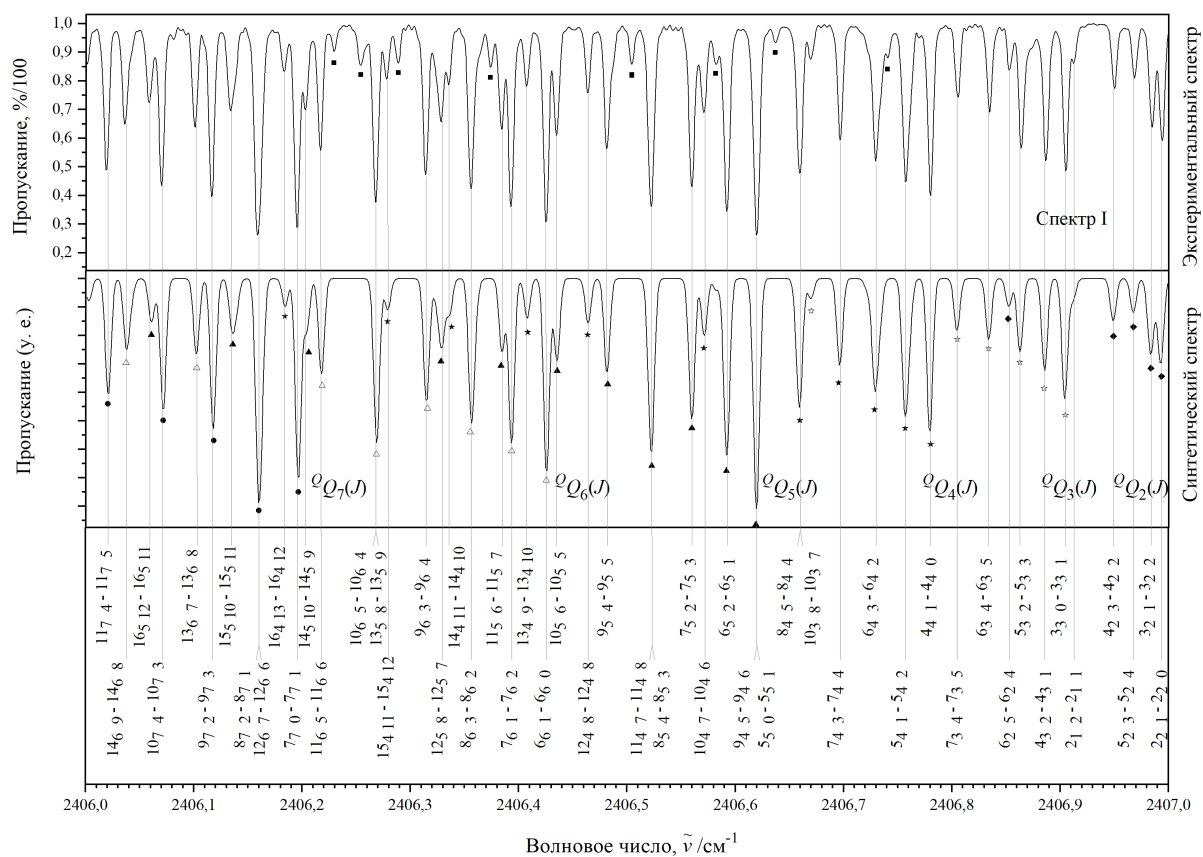


Рисунок 2.19. – Небольшая часть спектра I (верхний уровень) в районе Q-ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

полосы расположен около 2627 см^{-1}) видна только в спектре II. Из Рисунка 2.18 можно также получить представление об относительных интенсивностях полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$. Чтобы проиллюстрировать качество экспериментальных результатов, в верхних частях Рисунков 2.19–2.21 показаны небольшие фрагменты спектров высокого разрешения в области Q-ветвей полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$.

Как видно, структуры Q -ветвей чётко выражены, и также стоит обратить внимание на Рисунок 2.20, где показаны два набора переходов $^PQ_5(J)$ полосы $2\nu_1$. Серия с нечётными значениями квантового числа J демонстрирует традиционное поведение и распространяется в «красную» сторону. Серия же с чётными значениями квантового числа J демонстрирует аномальное поведение, которое можно объяснить соотношением между значениями параметров C , Δ_J , и H_J (как показал анализ, резонансные взаимодействия не могут рассматриваться как причина, вызывающая такое аномальное поведение переходов $^PQ_5(J)$).

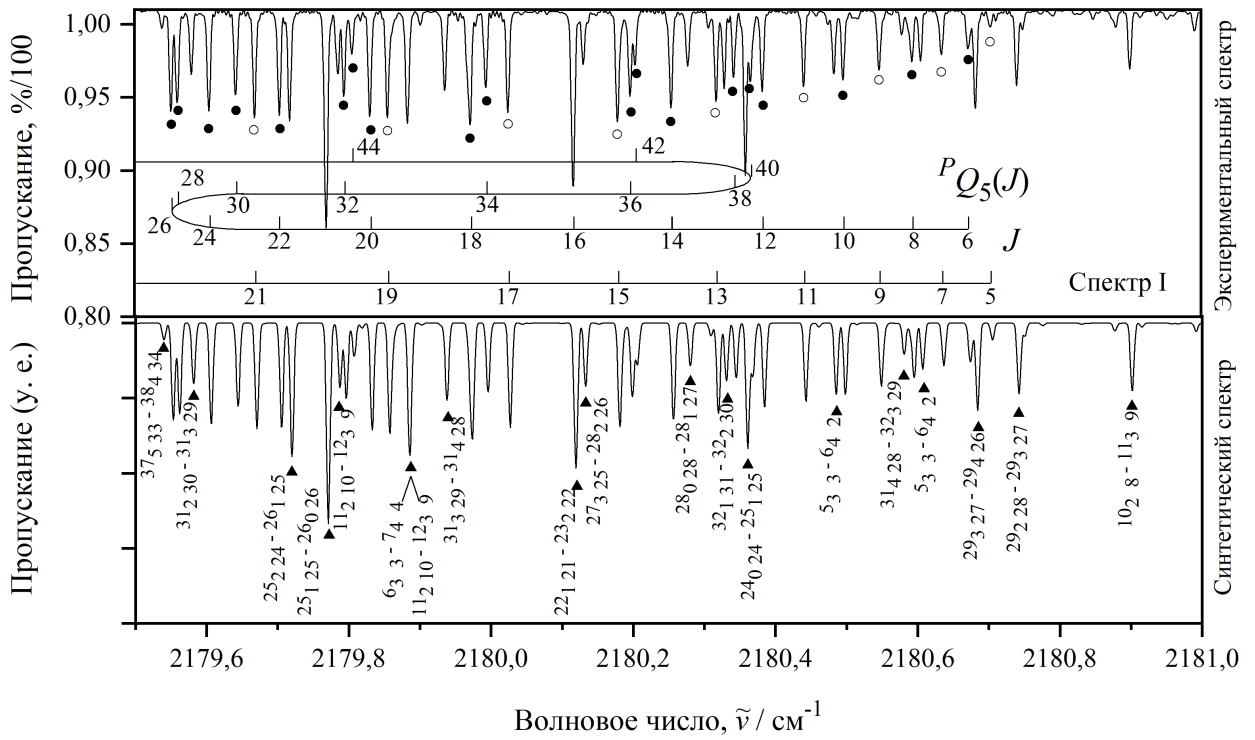


Рисунок 2.20. – Небольшая часть спектра I (верхний уровень) в районе Q -ветви полосы $2\nu_1$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

2.8.1. Оценка спектроскопических параметров

В этом Подразделе кратко обсуждается проблема численной оценки спектроскопических параметров шести колебательных состояний: $|1\rangle \equiv (040, A_1)$, $|2\rangle \equiv (120, A_1)$, $|3\rangle \equiv (200, A_1)$, $|4\rangle \equiv (002, A_1)$, $|5\rangle \equiv (021, B_1)$ и $|6\rangle \equiv (101, B_1)$.

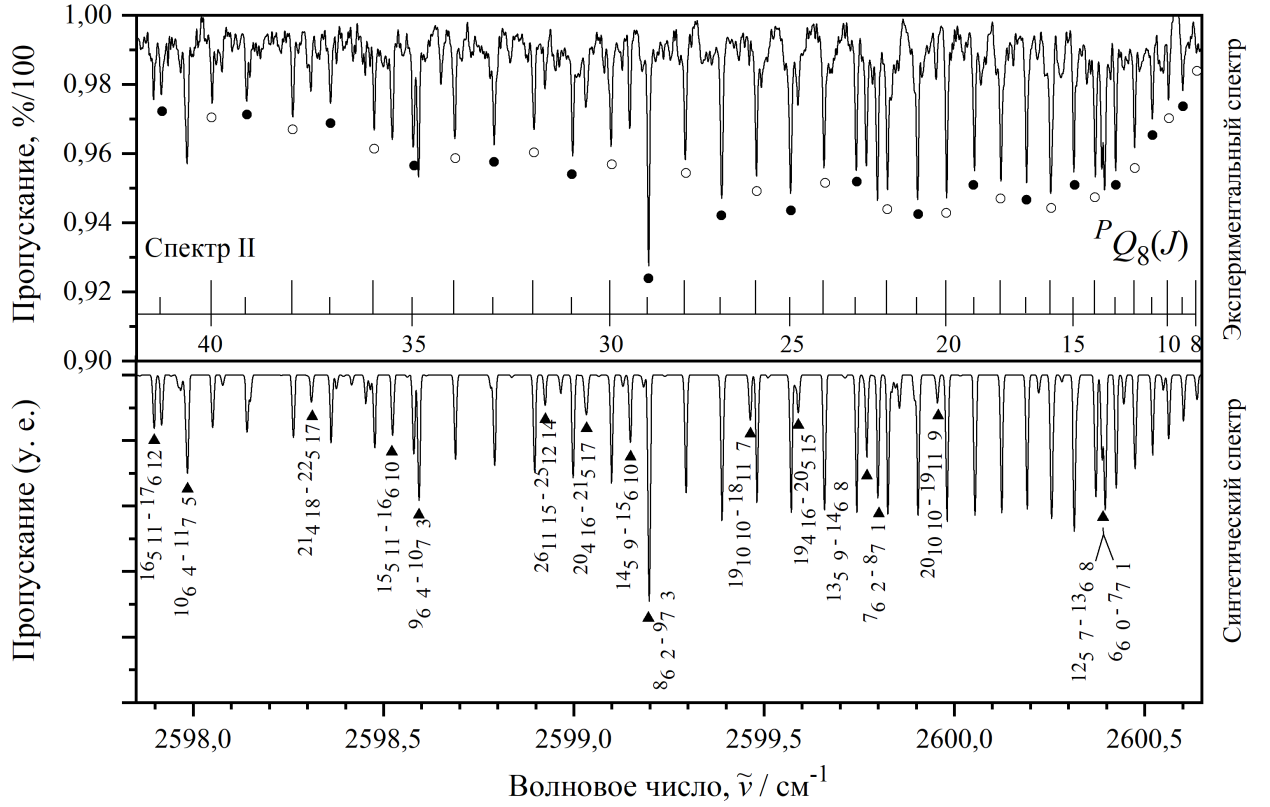


Рисунок 2.21. – Небольшая часть спектра II (верхний уровень) в районе Q -ветви слабой полосы $2\nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Как уже обсуждалось в Подразделе 2.6.1, масса $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ изменяется всего на несколько процентов по сравнению с массой молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$.

1. Таким образом, оценка значений параметров вращательного и центробежного искажения состояний $(\nu_1\nu_2\nu_3) = (200), (101), (002), (120)$ и (021) проводилась по простой формуле:

$$P(\nu_1\nu_2\nu_3) = P^{(0\nu_20)} + \nu_1(P^{(100)} - P^{(000)}) + \nu_3(P^{(001)} - P^{(000)}), \quad (2.23)$$

где $P(\nu_1\nu_2\nu_3)$ – любой вращательный параметр или параметр центробежного искажения пяти упомянутых колебательных состояний, $(\nu_1\nu_2\nu_3)$. Исходные значения параметров $P^{(000)}$, $P^{(020)}$, $P^{(100)}$ и $P^{(001)}$ взяты из работы [76]. Оценённые значения параметров представлены в колонках 2, 4, 6, 8, 9 и 10 Таблицы 2.22.

2. Начальные значения центров полос были оценены на основе утверждений и результатов теории изотопозамещения [73]. Они также представлены в столбцах 2, 4, 6, 8, 9 и 10 Таблицы 2.22.
3. Для оценки начальных значений в главные вклады в параметры резонансного взаимодействия по типу Кориолиса, ${}^{\nu\tilde{\nu}}C^i$, ($i = 1, 2$), и Ферми, ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_0$ и ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_{xy}$ были применены следующие тривиальные соотношения, которые довольно несложно можно получить исходя из теории колебательно-вращательной спектроскопии [62]:

$${}^{(200),(101)}C^1 = -{}^{(002),(101)}C^1 = \sqrt{2}{}^{(120),(021)}C^1 = \sqrt{2}{}^{(100),(001)}C^1, \quad (2.24)$$

$${}^{(200),(101)}C^2 = {}^{(002),(101)}C^2 = \sqrt{2}{}^{(120),(021)}C^2 = \sqrt{2}{}^{(100),(001)}C^2, \quad (2.25)$$

и

$${}^{(120),(040)}F_0 = \sqrt{3}{}^{(200),(120)}F_{\dots} = \sqrt{6}{}^{(101),(021)}F_{\dots} = \sqrt{6}{}^{(100),(020)}F_{\dots}, \quad (2.26)$$

где ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_{\dots}$ – это есть ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_0$ и/или ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_{xy}$. Начальные значения параметров ${}^{(100),(001)}C^1$, ${}^{(100),(001)}C^2$, ${}^{(100),(020)}F_0$ и ${}^{(100),(020)}F_{xy}$ были взяты из работы [76].

Результаты оценки данных параметров представлены в Таблице 2.23.

4. Для оценки значений параметров состояния (040) мы использовали следующую формулу:

$$P^{(040)} = P^{(000)} + q\nu_2 + r\nu_2^2. \quad (2.27)$$

Коэффициенты q и r в формуле 2.27 были определены со значениями

соответствующих параметров состояний (000), (020) и (030) из работ [74; 76], а затем был рассчитан набор параметров $P^{(040)}$. Результаты численной оценки представлены в столбце 10 Таблицы 2.22.

Таблица 2.22. – Спектроскопические параметры колебательных состояний (200), (101), (002), (021), (120) и (040) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1}).

Параметр	(200)		(101)		(002)		(021)		(120)		(040)	
	Расчёт	ОСЗ	Расчёт	ОСЗ	Расчёт	ОСЗ	Расчёт	ОСЗ	Расчёт	ОСЗ	Расчёт	ОСЗ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
E	2196.19	2195.2545477(18)	2407.53	2407.0412884(17)	2626.58	2626.8803080(41)	2303.09	2088.86	1982.53			
A	1.91829	1.918276092(55)	1.89683	1.896626230(56)	1.87538	1.87562375(14)	1.97508	1.99654	2.08214			
B	0.30302	0.303018678(12)	0.30345	0.3034493460(71)	0.30389	0.303890445(28)	0.30504	0.30460	0.30614			
C	0.26096	0.2609717921(79)	0.26099	0.2609502060(50)	0.26101	0.261023609(19)	0.26103	0.26100	0.26102			
$\Delta_K \times 10^4$	0.7959	0.7958513(43)	0.7682	0.7681026(48)	0.7406	0.741684(13)	0.9537	0.9813	1.2104			
$\Delta_{KJ} \times 10^5$	-0.3448	-0.3397197(46)	-0.3399	-0.3407457(34)	-0.3351	-0.340444(18)	-0.3718	-0.3766	-0.4140			
$\Delta_J \times 10^6$	0.1749	0.1754948(42)	0.1780	0.1779435(21)	0.1812	0.180429(19)	0.1800	0.1768	0.1793			
$\delta_K \times 10^6$	0.6916	0.71759(13)	0.7218	0.711430(51)	0.7520	0.71356(12)	1.1200	1.0898	1.5452			
$\delta_J \times 10^7$	0.4386	0.432856(32)	0.4400	0.439441(15)	0.4415	0.44839(12)	0.4457	0.4443	0.4516			
$H_K \times 10^7$	0.1101	0.112064(11)	0.1055	0.106624(14)	0.1009	0.101984(35)	0.1628	0.1674	0.2241			
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.5451	-0.57147(28)	-0.5465	-0.53986(23)	-0.5479	-0.5413(11)	-0.7543	-0.7529	-0.9620			
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.0881	0.0881	0.0881	0.0881	0.0881	0.0881	0.7705	0.7705	1.4523			
$H_J \times 10^{12}$	0.2620	0.26099(88)	0.2520	0.26002(34)	0.2420	0.2519(71)	0.2550	0.2650	0.2615			
$h_K \times 10^9$	0.4412	0.4412	0.4566	0.4566	0.4720	0.4720	0.8500	0.8346	1.2320			
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-1.251	-1.251	-2.359			
$h_J \times 10^{12}$	0.134	0.13725(64)	0.135	0.13404(23)	0.136	0.1777(44)	0.134	0.134	0.134			
$L_K \times 10^{11}$	-0.227	-0.218040(83)	-0.206	-0.20693(12)	-0.185	-0.185	-0.414	-0.435	-0.625			
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.148	0.14997(43)	0.136	0.14806(41)	0.124	0.124	0.246	0.258	0.370			
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.080	-0.080	-0.079	-0.079	-0.079	-0.079	-0.168	-0.169	-0.259			
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.677	-0.677	-0.677	-0.677	-0.677	-0.677	-4.010	-4.010	-18.907			
$L_J \times 10^{17}$	-0.071	-0.071	-0.062	-0.062	-0.054	-0.054	-0.048	-0.057	-0.018			
$l_K \times 10^{12}$	-0.253	-0.253	-0.243	-0.243	-0.233	-0.233	-0.507	-0.517	-0.793			
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.242	0.242	0.212	0.212	0.182	0.182	0.201	0.231	0.136			
$l_{JK} \times 10^{17}$												
$l_J \times 10^{18}$	-0.393	-0.393	-0.393	-0.393	-0.393	-0.393	-0.477	-0.477	-0.605			
$P_K \times 10^{15}$	0.470	0.470	0.424	0.424	0.378	0.378	1.267	1.313	1.896			
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.291	-0.291	-0.291	-0.291	-0.291	-0.291	-0.666	-0.666	-1.100			
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.422	-0.422	-0.422	-0.422	-0.422	-0.422	-1.084	-1.084	-1.428			
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	1.434	1.434	1.935			
$S_K \times 10^{19}$	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-3.040	-3.040	-4.129			
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.550	0.550	0.550	0.550	0.550	0.550	1.350	1.350	2.620			

Таблица 2.23. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (200), (101) и (002) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$(101),(021)F_0$	1.78	$(101),(021)F_{xy} \times 10^7$	0.714
$(200),(120)F_0$	2.52	$(200),(120)F_{xy} \times 10^6$	0.101
$(120),(040)F_0$	4.36		
$(2C\zeta^y)^{(101),(002)}$	-0.24	$(101),(002)C^2 \times 10^2$	0.295
$(2C\zeta^y)^{(120),(021)}$	-0.17	$(120),(021)C^2 \times 10^2$	0.208
$(2C\zeta^y)^{(200),(101)}$	-0.24	$(200),(101)C^2 \times 10^2$	0.295

2.8.2. Анализ спектров и определение спектроскопических параметров

Для процедуры интерпретации спектров, проведённой исходя из метода комбинационных разностей, энергетическая вращательная структура основного колебательного состояния была получена на основе параметров из [76]. Результатом чего стала идентификация более чем 2910, 2130 и 1390 переходов со значениями квантовых чисел $J^{max.}/K_a^{max.}$ равными 67/26, 81/25 и 53/16 для полос $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ соответственно (см. также статистическую информацию в Таблице 2.24).

Из более чем 6430 переходов, идентифицированных для полос $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$, были определены 925, 1025 и 434 значений колебательно-вращательных энергий состояний (200), (101) и (002). В качестве иллюстрации небольшая

Таблица 2.24. – Статистическая информация для $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ полос поглощения молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Полоса	Центр/см ⁻¹	J^{max}	K_a^{max}	$N_{tr}^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3^{c)}$	$d_{rms}^{d)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2\nu_1$	2195.3143	67	26	2910	925	72.7	19.8	7.5	1.75
$\nu_1 + \nu_3$	2407.0713	81	25	2130	1025	77.5	15.2	7.3	1.52
$2\nu_3$	2626.8803	53	16	1390	434	62.5	29.5	8.0	1.84
Всего		81	26	6430	2384	73.6	19.0	7.4	1.74

a) N_{tr} – число проинтерпретированных переводов.

b) N_l – число варьируемых энергий.

c) Здесь $m_i = n_i/N_l \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1 , n_2 и n_3 – число энергий, для которых разности $\delta = E^{exp} - E^{calc}$ удовлетворяют условиям $\delta \leq 1,5 \times 10^{-4}$ см⁻¹, $1,5 \times 10^{-4}$ см⁻¹ < $\delta \leq 3,0 \times 10^{-4}$ см⁻¹ и $\delta > 3,0 \times 10^{-4}$ см⁻¹.

d) На 10^{-4} см⁻¹.

часть полученных значений энергии представлена в Таблице 2.25 (столбцы 2, 5 и 8) вместе с их экспериментальными неопределённостями Δ , которые показаны в столбцах 3, 6 и 9 (на 10^{-4} см⁻¹). В последствии, полученные результаты были использованы в процедуре решения ОСЗ с гамильтонианом из Раздела 2.2. В частности, в соответствии с общей колебательно-вращательной теорией, значение любого физически корректного эффективного вращательного параметра или параметра центробежного искажения возбуждённого колебательного состояния может отличаться от значения соответствующего параметра основного колебательного состояния только на 5–10 %. В то же время (это можно оценить, например, исходя из операторной теории возмущений), значения многих коэффициентов резонансного взаимодействия в уравнениях (2.7)–(2.9) сравнимы со значениями даже самых больших параметров центробежного искажения. По этой причине в нашем анализе мы старались не изменять коэффициенты центробежного искажения, а варьировали различные параметры резонансного взаимодействия, которые оказывают такое же влияние на расчётные значения энергии, что и центробежные коэффициенты. Набор из 43 парамет-

ров, участвовавших в процедуре весовой подгонки, представлен в столбцах 3, 5 и 7 Таблицы 2.22 вместе с их 1σ -статистически доверительными интервалами (последние показаны в скобках). Параметры, которые представлены в Таблице 2.22 без скобок, не варьировались и были фиксированы теоретически оценённым значениям. Можно видеть хорошее соответствие как между значениями варьируемых параметров, так и между параметрами других колебательных состояний, которые были оценены теоретически и не участвовали в процедуре весовой подгонки. Параметры резонансного взаимодействия, значения которых были оценены теоретически и представлены в Таблице 2.23, также не варьировались и были фиксированы их оценочными значениями.

В результате набор из 43 параметров, полученных в процессе процедуры весовой подгонки, воспроизводит 2384 начальных значения энергии колебательных состояний (200), (101) и (002) с $d_{rms} = 1,74 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (см. Таблицу 2.24), что может рассматриваться как хорошее подтверждение корректности использованной модели. Также в качестве иллюстрации в столбцах 4, 7 и 10 Таблицы 2.25 представлены значения разностей δ (в единицах 10^{-4} см^{-1}) между экспериментальными и расчётными значениями колебательно-вращательных энергий. Ещё одна иллюстрация корректности полученных результатов – нижняя часть Рисунков 2.19–2.21, на которой представлены небольшие участки синтетически смоделированных спектров $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ в области Q -ветви для полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$. Видно более чем удовлетворительное соответствие между экспериментальным и синтетическим спектрами. Положения линий в синтетических спектрах были рассчитаны с нашими параметрами из Таблиц 2.22 и 2.23. Схема расчёта из работы [81] использовалась при оценке значений относительных интенсивностей линий (в этом случае учитывался только главный вклад параметра эффективного дипольного момента для любой из полос $\nu_1 + \nu_3$ или $2\nu_1$ и доплеровский

профиль линий). Что касается очень слабой полосы $2\nu_3$, даже для её качественного описания нужно, как минимум, три параметра: $\varphi_x = 1$, $\{i\varphi_y, J_z\} = 0,002$ и $\{i\varphi_z, J_y\} = -0,0012$ [63]. О качестве и согласии полученных результатов можно судить исходя из Рисунка 2.22, на котором показана зависимость разности между экспериментальным значением колебательно-вращательной энергии и расчётным значением от квантового числа J верхнего уровня.

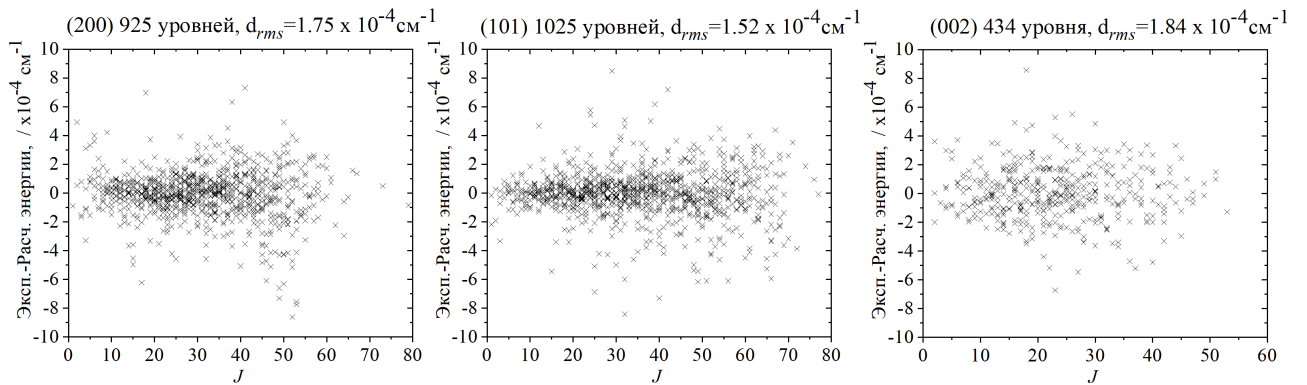


Рисунок 2.22. – Разницы между экспериментальными и расчётными значениями энергий состояний (200), (101) и (002) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Таблица 2.25. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательных состояния $(v_1 = 2)$, $(v_1 = v_3 = 1)$ и $(v_3 = 2)$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1}).

Состояние			$(v_1 = 2)$			$(v_1 = v_3 = 1)$			$(v_3 = 2)$		
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1			2	3	4	2	3	4	2	3	4
7	0	7				2422.7705	0	0			
7	1	7	2212.1203	2	1				2643.6787	1	0
7	1	6				2425.0594	0	0			
7	2	6	2217.6307	2	-1				2649.0636	2	-2
7	2	5				2429.4230	1	-2			
7	3	5	2225.8366	2	0				2657.0538	2	0
7	3	4				2437.4178	1	1			
7	4	4	2237.2733	1	1				2668.1872	2	0
7	4	3				2448.6983	1	-1			
7	5	3	2251.9700	1	0				2682.4953	3	1
7	5	2				2463.1979	1	0			
7	6	2	2269.9173	4	-1				2699.9686	2	2
7	6	1				2480.9048	1	0			
7	7	1	2291.1046		1				2720.5966	4	0
7	7	0				2501.8084		0			
8	0	8	2215.4392		0				2647.0511	1	1
8	1	8				2428.2015	1	0			
8	1	7	2217.9640	2	0				2649.5424	2	0
8	2	7				2433.8241	0	0			
8	2	6	2222.2988	1	0				2653.7494	4	-1
8	3	6				2441.9398	0	-1			
8	3	5	2230.3598	1	1				2661.5893	3	0
8	4	5				2453.2202	2	0			
8	4	4	2241.7891	1	0				2672.7155	4	2
8	5	4				2467.7184	1	-1			
8	5	3	2256.4847	1	0				2687.0218	4	-1
8	6	3				2485.4250	1	0			
8	6	2	2274.4319	1	1				2704.4946	2	-2
8	7	2				2506.3288	1	1			
8	7	1	2295.6190	1	0				2725.1229	4	-2
8	8	1				2530.4174		-1			
8	8	0	2320.0337	1	0				2748.8951	0	-1
9	0	9				2432.2022	1	0			
9	1	9	2221.3066	0	0				2652.8861	2	0
9	1	8				2434.9703	1	0			
9	2	8	2227.1890	2	0				2658.6457	3	1
9	2	7				2439.1554	1	0			
9	3	7	2235.4402	1	0				2666.6828	2	-1
9	3	6				2447.0409	1	-1			
9	4	6	2246.8710	1	0				2677.8103	3	-3
9	4	5				2458.3086	1	0			
9	5	5	2261.5646	1	0				2692.1152	1	-1
9	5	4				2472.8048	1	0			

2.9. Исследование спектра изотополога $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в районе «горячей» полосы $2\nu_2 - \nu_2$

Объектом исследования в данном разделе является спектр поглощения колебательно-вращательной полосы, образованной переходами с уровней однократно возбужденного состояния ($\nu_2 = 1, A_1$) на уровни состояния ($\nu_2 = 2, A_1$) молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [82] (см. Рисунок 2.23).

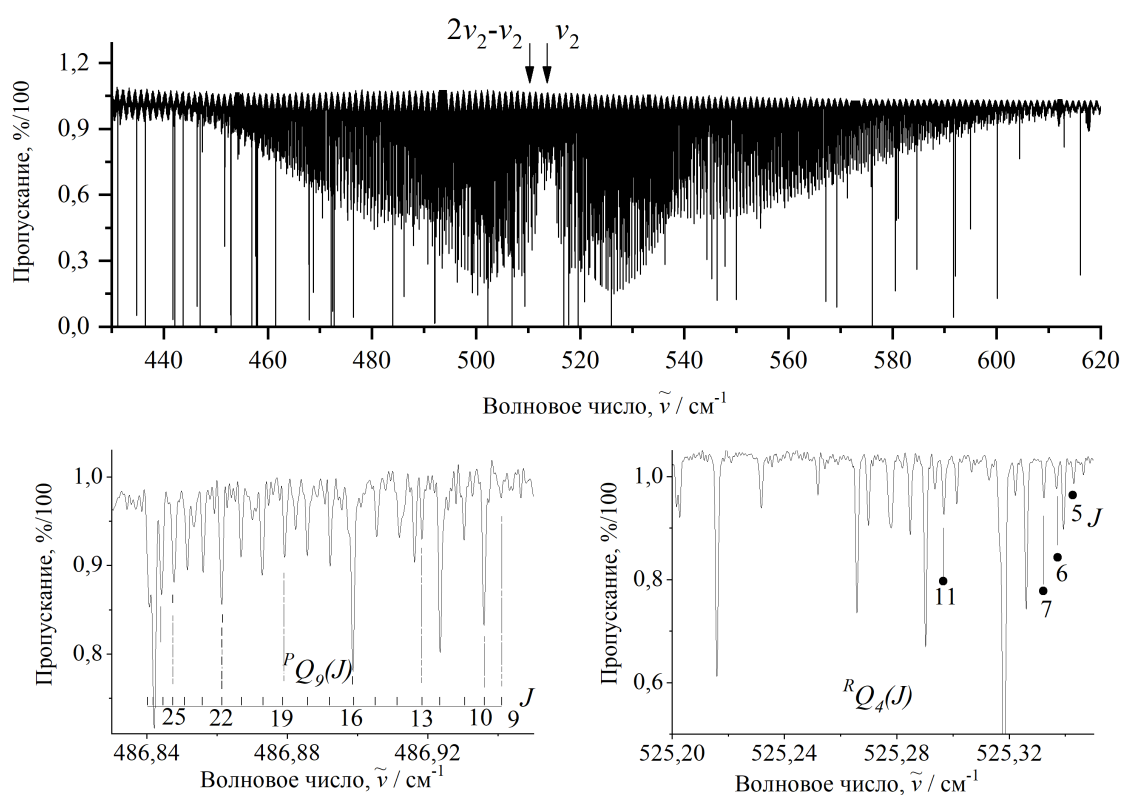


Рисунок 2.23. – Экспериментальный спектр молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в районе колебательно-вращательной полосы поглощения ν_2 , а также «горячей» полосы $2\nu_2 - \nu_2$.

Инфракрасный спектр молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ был зарегистрирован в диапазоне $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. В качестве источника инфракрасного излучения использован глобар, приёмник – полупроводниковый медно-германиевый детектор (GeCu). Серия экспериментов была выполнена при различных давлениях. Температура в ходе измерений

поддерживалась равной 300 К. В Таблице 2.26 приведены экспериментальные условия.

Таблица 2.26. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Диапазон /см ⁻¹	Давление /мбар	Опт. длина пути/м	Разрешение /см ⁻¹	Число сканов	Температура /К
350–900	0.10	400	0.00096	212	300

Для анализа экспериментальных данных была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, полученная исходя из свойств симметрии молекулы (см. Раздел 2.2). В данном случае модель гамильтониана не учитывает резонансных взаимодействий, поскольку возмущение энергетической структуры уровнями колебательно-вращательного состояния ($\nu_2 = 1, A_1$) будет наблюдаться для значений квантовых чисел $K_a = 14–16$, переходы на которые в исследуемом спектре не наблюдались. Гамильтониан для исследуемых состояний использован в форме оператора Уотсона (2.6).

Интерпретация спектра проводилась на основе метода комбинационных разностей с использованием энергий однократно возбужденного состояния ($\nu_2 = 1, A_1$), с которого реализуются переходы. Колебательно-вращательная структура нижнего состояния, также как и возбужденного ($\nu_2 = 2, A_1$), ранее исследовалась в работе [12], в которой были получены параметры эффективного гамильтониана. Для целей выполнения анализа «горячей» полосы был выполнен расчёт положений линий на основании имеющейся информации. Исследуемая полоса образована переходами *b*-типа (см. Раздел 2.1).

В результате выполненного анализа впервые проинтерпретировано около 750 переходов, принадлежащих исследуемой «горячей» полосе $2\nu_2 - \nu_2$, до значений квантовых чисел $J = 18$ и $K_a = 6$. В данном исследовании форма контура была задана функцией Хартманна – Тран [56]. В Таблице 2.27 в качестве иллюстрации приведены некоторые из колебательно-вращательных линий, определённых из анализа экспериментального спектра, а также экспериментальные значения интенсивностей. Полученные значения интенсивностей колебательно-вращательных линий в дальнейшем будут использоваться для определения параметров эффективного дипольного момента полосы $2\nu_2 - \nu_2$.

Таблица 2.27. – Экспериментальные колебательно-вращательные переходы, отнесённые к полюсе $2\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Квантовые числа возбуждённого ($'$) и основного состояний						Положение линии, см^{-1}	Интенсивность линии, [*] $10^{-22}\text{см}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{см}^{-2})$
J'	K'_a	K'_c	J	K_a	K_c		
8	0	8	9	1	9	506.5077	1.640
			8	1	7	510.0802	2.361
			7	1	7	516.8180	1.536
10	0	10	11	1	11	505.5594	2.170
			10	1	9	509.3520	2.256
			9	1	9	518.2644	1.829
12	0	12	13	1	13	504.5750	2.381
			12	1	11	508.4055	2.602
			11	1	11	519.6603	3.483
14	0	14	15	1	15	503.5389	5.688*
			14	1	13	507.2588	1.769
			13	1	13	520.9927	3.164
16	0	16	17	1	17	502.4555	2.802
			16	1	15	505.9575	1.557
			15	1	15	522.2650	3.653*
18	0	18	19	1	19	501.3308	3.848
			18	1	17	504.5627	1.493
			17	1	17	523.4884	3.583
12	4	8	13	5	9	490.0996	1.405
			12	5	7	498.3893	4.512*
			11	5	7	506.0385	2.286
			12	3	9	525.2027	1.582
			11	3	9	532.9507	6.052*
14	4	10	15	5	11	488.8320	1.694
			14	5	9	498.4030	1.320
			13	5	9	507.3326	1.251
			14	3	11	525.0720	2.013
			13	3	11	534.2219	1.539
16	4	12	17	5	13	487.5785	2.108
			16	5	11	498.4332	3.109
			15	5	11	508.6468	3.926
			16	3	13	524.8592	1.731
			15	3	13	535.5158	2.158

*) Линии, накрытые переходами полосы ν_2 .

Глава 3. Исследование спектров несимметричного изотополога диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

В текущей главе пойдёт речь о впервые проведённом инфракрасном анализе (см. [71; 78] и [83; 84]) редко встречающегося в природе (всего 0,2%) неорганического соединения $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Данный несимметричный изотополог диоксида серы является молекулой типа асимметричного волчка, с группой симметрии, изоморфной точечной группе C_s (см. Раздел 1.4) и параметром асимметричности $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0,945$. Как следствие, 1) все три колебательные координаты, q_1 , q_2 и q_3 являются симметричными, а все колебательные состояния имеют A' симметрию; 2) в A -редукции и I^r представлении три компоненты оператора углового момента J_x , J_y и J_z , а также значения k_{zx} , k_{zy} , k_{zz} преобразуются в соответствии с неприводимыми представлениями A'' , A' и A'' , соответственно; 3) в силу того, что данный изотополог диоксида серы обладает более низкой симметрией (см. Таблицу 1.4), в сравнении с молекулами, изученными в прошлой главе, инфракрасные колебательные полосы будут образовываться за счёт наложения полос других типов (в данном случае это a - и b -тип), и носить название гибридных, с соответствующими правилами отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$. Также для полиад взаимодействующих колебательных состояний, о которых далее пойдёт речь, не возможно пренебречь резонансными взаимодействиями Кориолиса и, следовательно, они должны учитываться при анализе колебательно-вращательных структур этих колебательных состояний. С другой стороны, взаимодействия между валентными и деформационными возбуждёнными состояниями данного изотополога пренебрежимо малы. Таким образом, в основе анализа, описанного ниже (см. Разделы 3.1 и 3.2) лежит модель эффективного гамильтониана,

кратко приведённая в Разделе 2.2.

3.1. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фундаментальных полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

В данном разделе впервые рассмотрен анализ ИК спектра, зарегистрированного при помощи интерферометра Bruker IFS 120 HR с преобразованием Фурье в диапазоне $930\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, в котором локализованы две фундаментальные полосы ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (Рисунок 3.1 воспроизведён из Раздела 2.6.2).

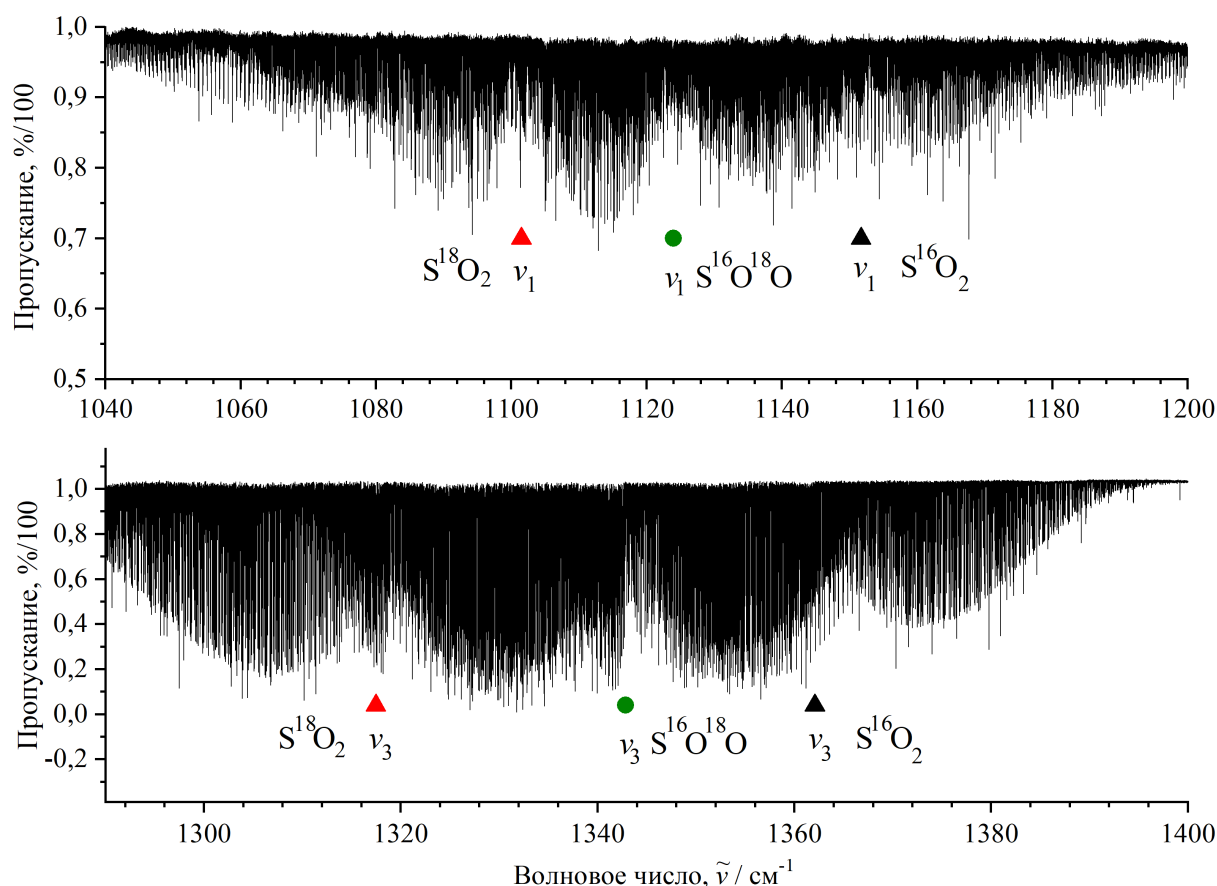


Рисунок 3.1. – Обзорные спектры полос ν_1 и ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Процедура получения образцов, использованных в эксперименте, подробно описана в разделе 2.3. Образец $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ был зарегистрирован с использованием двух оптических ячеек из нержавеющей стали. Первая ячейка (ячейка Уайта)

использовалась при оптической длине пути 4 м и давлении образца газа 10 Па (спектр I), вторая ячейка – при оптической длине пути 0,23 м и давлении в 170 Па (спектр II). При типичных скоростях утечки у таких ячеек, равных примерно 10 Па/день, водные пары из окружающей среды проникают в ячейки таким образом, что происходит частичный обмен кислорода посредством образования сернистой кислоты. В результате, часть соединений $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, а затем и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, увеличивается в течение измерения, составляющего примерно 30 часов. Во второй половине периода регистрации спектров доля изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ не выходила за пределы 30–40 % от общего содержания диоксида серы, таким образом, данный изотополог может быть зарегистрирован в течение нескольких часов. В исследовании были задействованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – Глобар; изготовленные из бромида калия (KBr) оптические окна и светоделитель; полупроводниковый детектор на основе ртути, кадмия и теллура (*MCT*). Спектрометр был запущен при максимальном оптическом разрешении, равном $0,0021\text{ см}^{-1}$, определяемом как $1/d_{MOPD}$ ($d_{MOPD} = 486\text{ см}$). В сочетании со слабой аподизацией Нортон-Бира (*Norton – Beer*) это приводит к инструментальному разрешению $0,0017\text{ см}^{-1}$. Поскольку доплеровское уширение для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ при 298,15 К было в пределах $0,0016\text{ см}^{-1}$ (при 1050 см^{-1}) и $0,0021\text{ см}^{-1}$ (при 1400 см^{-1}), и уширение по средством давления составило около $0,0006\text{ см}^{-1}$ (при 170 Па), то в результате общая ширина линии оказалась в интервале от $0,0024$ до $0,0028\text{ см}^{-1}$. Калибровка спектральных линий проводилась с помощью линий воды и линий N_2O , при парциальном давлении N_2O около 10 Па. Общее время записи составило 19 ч для 370 сканирований (оптический путь 4 м) и 27 ч для 530 сканов (оптический путь 0,23 м).

Центры обеих полос выделяются явным образом около 1124 см^{-1} и 1343

см⁻¹. Для демонстрации качества экспериментального спектра, на Рисунке 3.2 изображен небольшой фрагмент спектра высокого разрешения в области Q-ветви полосы ν_3 . Проинтерпретированные переходы для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ отмечены зелёными кружками. Линии, отмеченные чёрным и красным треугольниками, относятся к соединениям $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, соответственно. Индекс «d» в обозначениях переходов обозначает «дублет», то есть значения энергий колебательно-вращательных состояний $[JK_aK_c = J - K_a]$ и $[JK_aK_c = J - K_a + 1]$, которые совпадают друг с другом в пределах 0,0001 см⁻¹. Интерпретация пере-

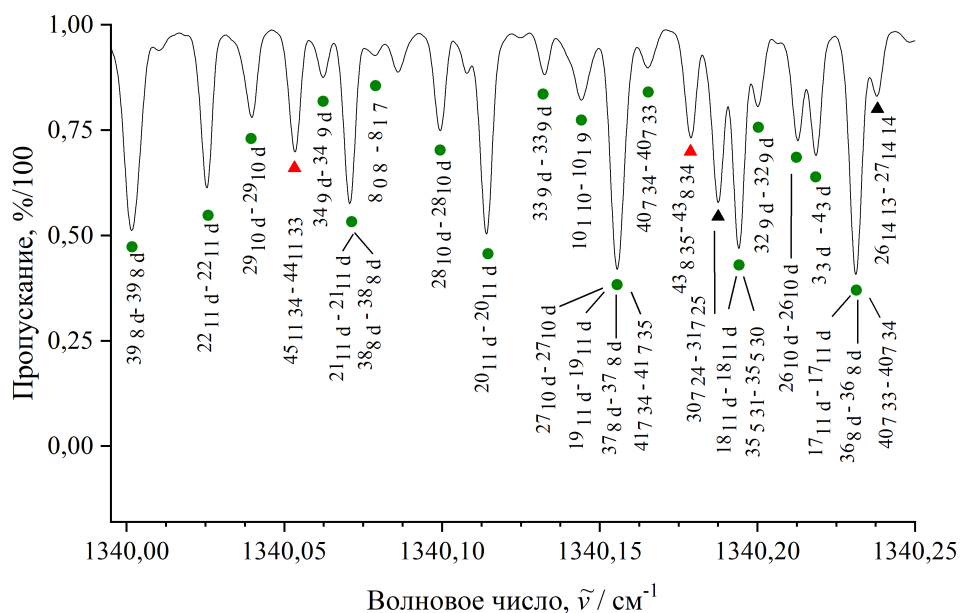


Рисунок 3.2. – Часть спектра с высоким разрешением в районе Q-ветви полосы ν_3 молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

ходов была проделана на основе метода комбинационных разностей. В данном случае, вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с использованием параметров из [21] (для удобства читателя, параметры основного колебательного состояния из [21] воспроизведены в столбце 2 Таблицы 3.1). В результате, более чем 3000 и около 2400 переходов со значениями квантовых чисел J^{max}/K_a^{max} , равных 58/23 и 68/23, были определены для полос ν_1 и ν_3 соответственно.

Таблица 3.1. – Спектроскопические параметры полос колебательных состояний (100) и (001) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Параметр	(000) ^{a)}	(100) ^{b)}	(001) ^{b)}	(100) ^{c)}	(001) ^{c)}	(100) ^{d)}
1	2	3	4	5	6	7
E		1123.930266(91)	1342.812057(94)	1124.008	1342.856	1123.93114
A	1.97140279376	1.97285823(97)	1.95147660(86)	1.97286307	1.95148564	1.9728646
B	0.32437916881	0.32283364(20)	0.32330228(21)	0.322835744	0.32330422	0.3228359
C	0.27791093317	0.27672382(19)	0.27676014(21)	0.276591065	0.27689515	0.27659137
$\Delta_K \times 10^4$	0.814875996	0.82670(21)	0.80220(13)	0.8259297	0.8120361	0.82806
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.361443882	-0.34657(88)	-0.37942(83)	-0.3441918	-0.400203	-0.35074
$\Delta_J \times 10^6$	0.1969054	0.18398(96)	0.21161(89)	0.199927	0.18658	0.1967
$\delta_K \times 10^6$	0.7714684	0.7886(61)	0.7741(76)	0.8254944	0.717576	0.83834
$\delta_J \times 10^7$	0.49628003	0.5562(73)	0.4416(71)	0.499502	0.489609	0.49457
$H_K \times 10^7$	0.1092023	0.11221(94)	0.10686(19)	0.13283	0.19363	0.131
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.5606275	-0.5606275	-0.5549(94)	-0.71759	-1.1108	-0.708
$H_{JK} \times 10^{12}$	0.242	0.242	0.242			
$H_J \times 10^{12}$	0.30118	0.30118	0.30118	0.27272		
$h_K \times 10^9$	0.442889	0.442889	0.442889	0.439554		
$h_{JK} \times 10^{13}$	-0.3813	-0.3813	-0.3813			
$h_J \times 10^{12}$	0.149629	0.149629	0.149629		0.21	
$L_K \times 10^{12}$	-0.54591	-1.00(12)	-0.54591	0.1457		
$L_{KKJ} \times 10^{13}$	0.58154	0.58154	0.58154			
$L_{JK} \times 10^{14}$	-0.1410	-0.1410	-0.1410			
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.6878	-0.6878	-0.6878			
$L_J \times 10^{18}$	-0.325	-0.325	-0.325			
$P_K \times 10^{15}$	0.62209	0.62209	0.62209			
$P_{KKKJ} \times 10^{16}$	-0.50742	-0.50742	-0.50742			
$P_{KKKKJ} \times 10^{17}$	0.1331	0.1331	0.1331			

^{a)} Параметры основного колебательного состояния молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ из [21].^{b)} Данная работа.^{c)} Из работы [26].^{d)} Из работы [47].

Из этих переходов мы смогли получить 1209 и 1481 колебательно-вращательных уровней энергий для колебательных состояний (100) и (001). Для примера, небольшие фрагменты списка полученных значений энергий представлены в столбцах 2 и 6 Таблицы 3.2 вместе с их экспериментальными погрешностями Δ , которые в свою очередь представлены в колонках под номерами 3 и 7.

Значения энергий, полученных из инфракрасных переходов, после были использованы в процедуре весовой подгонки параметров эффективного гамильтониана (см. уравнения (2.5–2.9)). В данном случае:

1. Параметры основного колебательного состояния из столбца 2 Таблицы 3.1 были использованы как начальные значения для вращательных параметров и коэффициентов центробежного искажения состояний (100) и (001).
2. Расчёт на основе параметров внутримолекулярной потенциальной функции показал [42], что значение параметра основного резонансного взаимодействия по типу Ферми $^{12}F_0$ является малой величиной. По этой причине мы приняли начальное значение параметра $^{12}F_0$ равным нулю.
3. Начальное значение параметра главного вклада резонансного взаимодействия по типу Кориолиса $^{12}C^1$ было оценено на основе формул теории изотопозамещения [32] и «расширенной» модели локальных мод [85].
4. Как было упомянуто выше, инфракрасный спектр молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ не был изучен. В то же время, обширные измерения микроволновых переходов для колебательных состояний (100) и (001) были проделаны в [26]. По этой причине, при дальнейшей процедуре варьирования спектроскопических параметров эффективного гамильтониана (см. уравнения (2.5–2.9)) в качестве входных данных мы использовали не только 2690 значений энергий, полученных из анализа наших ИК экспериментальных данных, но

также и 51 микроволновый переход колебательного состояния (100) и 30 микроволновых переходов состояния (001) (для примера, в столбце 2 Таблицы 3.3 представлены соответствующие МВ переходы, воспроизведённые из [26]).

Результаты весовой подгонки представлены в Таблицах 3.1 и 3.4. Столбцы 3 и 4 Таблицы 3.1 содержат значения колебательных энергий, вращательных параметров и некоторых коэффициентов центробежного искажения состояний (100) и (001), которые были определены из решения ОСЗ. Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы или стандартные отклонения. Параметры, представленные без данных стандартных отклонений, были фиксированы значениям основного колебательного состояния из столбца 2. Аналогично, параметры резонансного взаимодействия по типу Кориолиса представлены в Таблице 3.4 вместе с их 1σ стандартными отклонениями. Параметр $^{12}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{(100),(001)}$ не варьировался и был фиксирован теоретически оценённому значению (см. текст выше). Как показал анализ, параметры резонансного взаимодействия по типу Ферми не играют особой роли для описания набора входных экспериментальных данных, использованных в нашей работе. А именно, были предприняты попытки варьирования данных параметров, которые привели к тому, что значения стандартных отклонений варьируемых параметров намного превышали значения самих параметров. Для сравнения, столбцы 5–7 Таблицы 3.1 содержат параметры колебательных состояний (100) и (001) из [25; 26].

Можно заметить, что параметры центробежного искажения и вращательные константы для состояний (100) и (001), полученные в данном исследовании, дают хорошее согласие. В частности, все они (за исключением параметра L_K состояния (100)) очень хорошо коррелируют с параметрами основного колебательного состояния. В то время как значение параметра L_K состояния (100) в

Таблица 3.2. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательных состояний (100) и (001) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})^{a)}

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	Полоса	E	Δ	δ	Полоса
1			2	3	4	5	6	7	8	9
10	0	10	1156.4489	1	0	ν_1	1375.3649	2	0	ν_3
10	1	10	1157.1968	1	-1	ν_1	1376.0931		1	ν_3
10	1	9	1159.7178	2	-1	ν_1	1378.6222	1	0	ν_3
10	2	9	1163.5214	1	-1	ν_1	1382.3575	0	0	ν_3
10	2	8	1163.9684	3	0	ν_1	1382.8128		1	ν_3
10	3	8	1172.0090	1	-1	ν_1	1390.7390		0	ν_3
10	3	7	1172.0302	2	0	ν_1	1390.7608	0	0	ν_3
10	4	7	1183.6906	3	1	ν_1	1402.2685		2	ν_3
10	4	6	1183.6906	3	-3	ν_1	1402.2685		-2	ν_3
10	5	6	1198.7090	2	1	ν_1	1417.0918	1	1	ν_3
10	5	5	1198.7090	2	1	ν_1	1417.0918	1	1	ν_3
10	6	5	1217.0549	2	0	ν_1	1435.2001	1	0	ν_3
10	6	4	1217.0549	2	0	ν_1	1435.2001	1	0	ν_3
10	7	4	1238.7148	0	0	ν_1	1456.5801	1	1	ν_3
10	7	3	1238.7148	0	0	ν_1	1456.5801	1	1	ν_3
10	8	3	1263.6749	1	0	ν_1	1481.2180	2	-1	ν_3
10	8	2	1263.6749	1	0	ν_1	1481.2180	2	-1	ν_3
10	9	2	1291.9203	3	1	ν_1	1509.0998	1	0	ν_3
10	9	1	1291.9203	3	1	ν_1	1509.0998	1	0	ν_3
10	10	1	1323.4345	1	0	ν_1	1540.2093		0	ν_3
10	10	0	1323.4345	1	0	ν_1	1540.2093		0	ν_3
11	0	11	1162.8573	1	1	ν_1	1381.7786	2	1	ν_3
11	1	11	1163.4920	2	3	ν_1	1382.3946		1	ν_3
11	1	10	1166.5053	1	0	ν_1	1385.4178	2	1	ν_3
11	2	10	1170.0820	1	1	ν_1	1388.9256	1	0	ν_3
11	2	9	1170.7127	1	0	ν_1	1389.5679	2	1	ν_3
11	3	9	1178.6232	2	-1	ν_1	1397.3620	2	1	ν_3
11	3	8	1178.6600	4	1	ν_1	1397.3998		-1	ν_3
11	4	8	1190.3002	1	1	ν_1	1408.8866		-1	ν_3
11	5	7	1205.3141	2	1	ν_1	1423.7057	1	0	ν_3
11	5	6	1205.3141	2	1	ν_1	1423.7057	1	0	ν_3
11	6	6	1223.6581	1	0	ν_1	1441.8121	1	0	ν_3
11	6	5	1223.6581	1	0	ν_1	1441.8121	1	0	ν_3
11	7	5	1245.3173	0	-1	ν_1	1463.1914	1	0	ν_3
11	7	4	1245.3173	0	-1	ν_1	1463.1914	1	0	ν_3
11	8	4	1270.2775	1	0	ν_1	1487.8296	1	0	ν_3
11	8	3	1270.2775	1	0	ν_1	1487.8296	1	0	ν_3
11	9	3	1298.5233	2	-1	ν_1	1515.7120		0	ν_3
11	9	2	1298.5233	2	-1	ν_1	1515.7120		0	ν_3
11	10	2	1330.0386	1	0	ν_1	1546.8226	2	1	ν_3
11	10	1	1330.0386	1	0	ν_1	1546.8226	2	1	ν_3

^{a)} Δ – экспериментальная неопределённость в верхних значениях энергии в единицах измерения $\times 10^{-4}$ см^{-1} (Δ отсутствует, когда уровень энергии возбуждённого состояния был определён из единичного перехода); δ – разница между экспериментальным и расчётным значением энергии $E^{exp.} - E^{calc.}$ в единицах измерения $\times 10^{-4}$ см^{-1} .

Таблица 3.3. – Микроволновые переходы колебательного состояния (001) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в МГц)

Переход		Частота, эксп.	δ (расч.) ^{a)}	δ (расч.) ^{b)}
1		2	3	4
24 5 19 $\leftarrow$ 25 4 22		13465.62	0.12	0.08
10 1 10 $\leftarrow$ 9 2 7		17895.20	0.10	0.06
7 2 6 $\leftarrow$ 8 1 7		19414.50	0.10	-0.04
18 4 15 $\leftarrow$ 19 3 16		21158.06	0.26	0.18
18 3 16 $\leftarrow$ 17 4 13		21599.35	-0.05	0.07
23 4 20 $\leftarrow$ 22 5 17		23398.20	0.10	0.15
28 5 23 $\leftarrow$ 27 6 22		24423.60	0.30	0.64
13 2 12 $\leftarrow$ 12 3 19		24665.10	0.10	0.15
17 3 14 $\leftarrow$ 16 4 13		24908.50	-0.20	-0.15
9 1 9 $\leftarrow$ 8 2 6		25140.50	0.10	0.07
3 1 3 $\leftarrow$ 4 0 4		26219.40	0.30	0.30
6 1 5 $\leftarrow$ 5 2 4		26301.40	0.20	0.29
25 5 20 $\leftarrow$ 26 4 23		31546.50	0.00	-0.05
24 3 21 $\leftarrow$ 25 2 24		32848.50	-0.30	0.27
8 1 8 $\leftarrow$ 7 2 5		34108.50	0.20	0.32
13 3 11 $\leftarrow$ 14 2 12		36577.70	0.00	0.00
18 3 15 $\leftarrow$ 19 2 18		38876.70	0.00	0.34
17 3 15 $\leftarrow$ 16 4 12		38933.50	-0.10	-0.02
30 6 25 $\leftarrow$ 31 5 26		39003.20	0.10	0.02
12 2 11 $\leftarrow$ 11 3 8		39464.50	-0.10	0.03
22 4 19 $\leftarrow$ 21 5 16		42038.90	-0.10	-0.17
21 4 17 $\leftarrow$ 22 3 20		42334.80	0.00	0.12
8 2 7 $\leftarrow$ 9 1 8		43074.90	-0.10	-0.07
19 3 16 $\leftarrow$ 20 2 19		43526.40	0.00	0.50
7 1 7 $\leftarrow$ 6 2 4		44621.40	0.10	0.13
27 5 22 $\leftarrow$ 26 6 21		44678.00	0.10	-0.08
19 4 16 $\leftarrow$ 20 3 17		45695.70	-0.10	-0.05
4 1 4 $\leftarrow$ 5 0 5		46467.50	-0.10	0.02
16 3 13 $\leftarrow$ 15 4 12		46606.40	0.00	-0.06
27 5 23 $\leftarrow$ 26 6 20		47173.70	0.00	-0.15

^{a)} Значения $\delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитаны с параметрами из колонки 6 Таблицы 3.1 [26], и $\nu^{exp.}$ Таблицы 5 работы [26].

^{b)} $\nu^{calc.}$ рассчитаны с параметрами из данной работы (см. колонки 3, 4 Таблицы 3.1 и Таблицы 3.4).

два раза превышает своё абсолютное значение, чем значение соответствующего параметра основного колебательного состояния. Следует отметить, что попытки фиксировать его значение к значению параметра L_K основного колебательного состояния привели к существенному ухудшению результата. Это означает, что варьирование параметра L_K является разумным. Одна из причин расхождения между значениями параметра L_K для основного и (100) колебательных состояний может заключаться в следующем: 6 из 23 параметров основного колебательного состояния для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в работе [21] не менялись при решении ОСЗ, а были фиксированы значениям соответствующих параметров основного состояния молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Естественно, что реальные значения этих 6 параметров отличаются от фиксированных значений. В свою очередь, это может привести к расхождению в значениях некоторых варьируемых параметров, в частности, в значении обсуждаемого параметра L_K колебательного состояния (100).

Полученный в настоящем исследовании набор из 26 различных параметров (11 параметров состояния (100), 11 параметров состояния (001) и 4 параметра резонансного взаимодействия) воспроизводит исходные данные ИК спектра (1209 значений колебательно-вращательных энергий, $J^{max.}/K_a^{max.} = 58/23$ для состояния (100), и 1481 значение колебательно-вращательных энергий, $J^{max.}/K_a^{max.} = 68/23$ для состояния (001), которые были получены из более чем 5400 ИК переходов) с $d_{rms} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Чтобы проиллюстрировать качество весовой подгонки, на Рисунке 3.3 представлены графики зависимости значения $\Delta_{K_a}(J) = E_{[JK_aK_c]}^{exp.} - E_{[JK_aK_c]}^{calc.}$ от значений квантового числа J при $K_a = 0, 10$, и 20. Верхняя и нижняя части Рисунка 3.3 показывают значение Δ_{K_a} для состояний (100) и (001) соответственно. Можно заметить хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями.

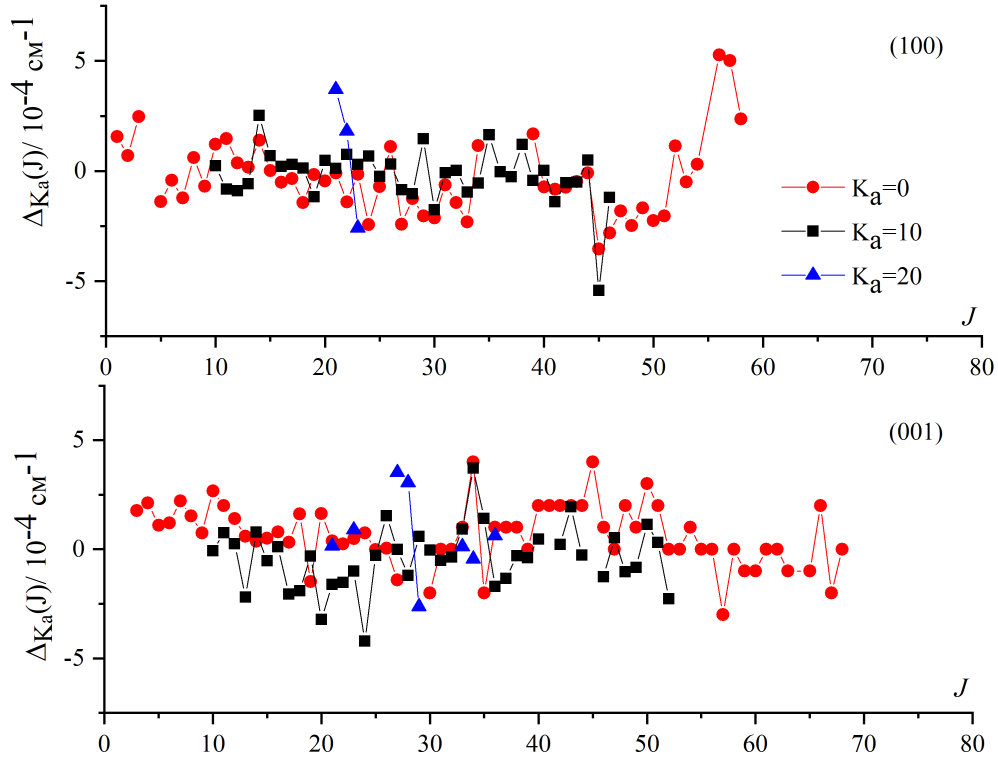


Рисунок 3.3. – График зависимости между экспериментально и теоретически рассчитанными значениями комбинационных разностей состояний (100) и (001) от квантового числа J ($K_a = 0, 10$ и 20).

Чтобы сравнить результаты настоящего анализа с результатами предыдущих исследований, мы произвели расчёт тех же значений энергии с параметрами из работы [26] (они воспроизведены из работы [26] в столбцах 5 и 6 Таблицы 3.1), что даёт $d_{rms} = 1313 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Параметры состояния (100) из работы [25] (они представлены в столбце 7 Таблицы 3.1)) воспроизводят те же значения энергии колебательного состояния (100) с $d_{rms} = 201 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Что же касается микроволновых данных из работы [26] (см., например, Таблицу 3.3), которые также были использованы в нашей подгонке, набор параметров, полученных в настоящем исследовании, воспроизводит упомянутый 81 микроволновый переход с $d_{rms} = 0.158 \text{ МГц}$, что сопоставимо со значениями $d_{rms} = 0.126 \text{ МГц}$ для состояния (100) и $d_{rms} = 0.147 \text{ МГц}$ для состояния (001) в первоначальном исследовании [26] (сравните также значения $\delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$ в столбцах 3 и 4 Таблицы 3.3).

Таблица 3.4. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (100) и (001) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$(2C\zeta^y)^{(100),(001)}$	-0.171 ^{a)}	$^{(100),(001)}C_K^1 \times 10^4$	0.326(59)	$^{(100),(001)}C_J^1 \times 10^4$	-0.152(17)
$^{(100),(001)}C_{KK}^1 \times 10^7$	-0.293(50)	$^{(100),(001)}C_{JJ}^1 \times 10^9$	0.399(86)		

^{a)} Параметр $(2C\zeta^y)^{(100),(001)}$ был оценён теоретически.

3.2. Исследование вращательной структуры дважды возбуждённых колебательных состояний молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

В данном разделе пойдёт речь о впервые проведённом анализе полиады взаимодействующих колебательных состояний (200), (101) и (002) изотопозамещённой модификации диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, которые расположены в спектральной области $2100\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ (см. Рисунок 3.4).

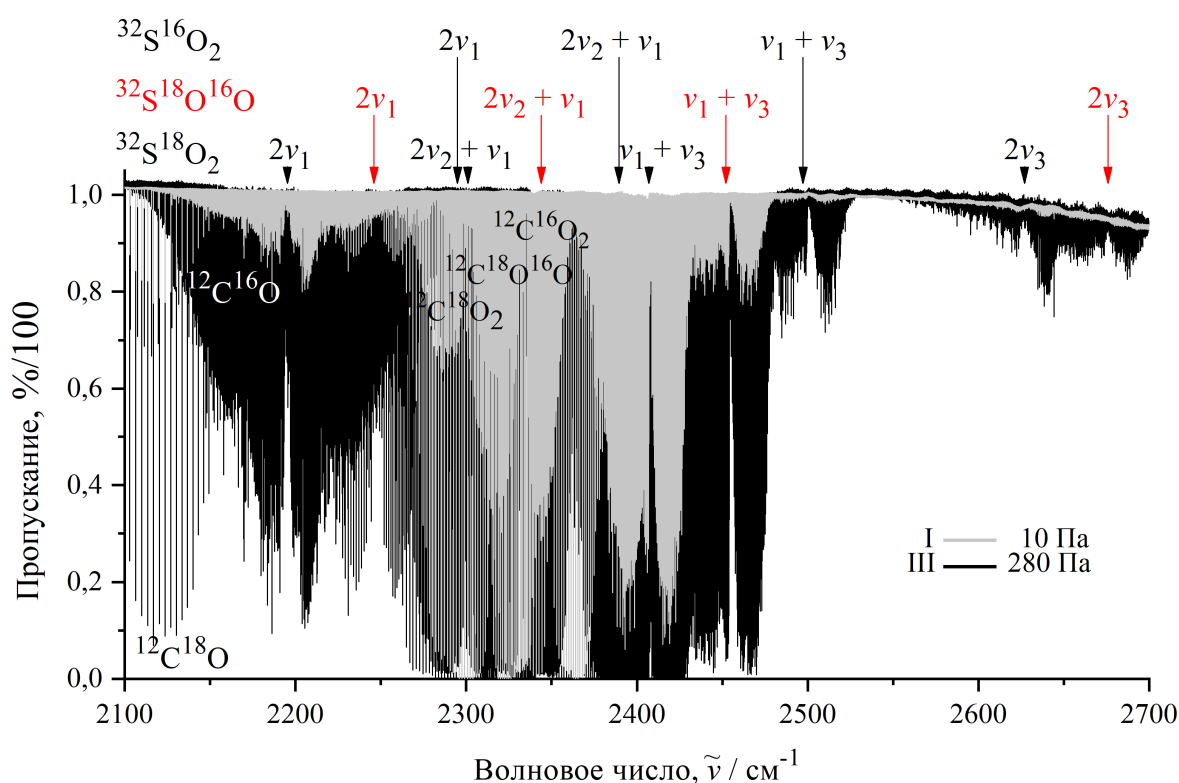


Рисунок 3.4. – Обзорные спектры (I и III) полос $2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Образец $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ был получен в два этапа. На первом этапе образец газа $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ был получен путем контролируемого изохорного сгорания серы ^{32}S в $^{18}\text{O}_2$. Процедура была подробно описана в Разделе 2.3.

Четыре спектра были зарегистрированы в спектральной области между 1800 и 2800 см^{-1} при помощи ИК спектрометра Bruker IFS 120 HR с преобразованием Фурье в сочетании с уже упомянутой ячейкой Уайта (см. Таблицу 3.5).

Таблица 3.5. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров в районе $1800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Номер спектра	Диапазон / см^{-1}	Время регистрации/ч	Число сканов	Опт. длина пути/м	Апертура /мм	Давление /Па
I	1800–2800	43	1080	4	1.00	10
II	1800–2800	11	280	16	1.00	52
III	1800–2800	23	580	24	1.15	280
IV	1800–2800	21	520	24	1.30	430

При регистрации спектров были использованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – Глобар (управляемый при 24 В; 3,8 А и N_2 при давлении в 1 Па), оптические окна из бромида калия (KBr), CaF_2 -светоделитель и полупроводниковый детектор из антимонида индия (InSb). К спектрометру был подключён турбомолекулярный насос при среднем давлении ниже 0,1 Па. Спектр пропускания был получен путем вычитания из одноканального спектра высокого разрешения фонового спектра с более низким разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$ (в среднем 200 сканирований). Используя слабую аподизацию Нортон-Бира, номинальное оптическое разрешение составило $0,0025\text{ см}^{-1}$ для всех спектров, определяемых как $0,9 \times 1/d_{\text{MOPD}}$, что привело к инструментальной ширине линии $0,002\text{ см}^{-1}$. Доплеровское уширение для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ при температуре 298,15 К было в пределах $0,0027\text{ см}^{-1}$ (при 1800 см^{-1}) и $0,0042\text{ см}^{-1}$ (при 2800 см^{-1}). Уширение по средством давления, которое составило от $0,00003$ до $0,0014\text{ см}^{-1}$ в используемом диапазоне давлений от 10 до 430 Па, вносит незначительный, но в тоже время не пренебрежимо малый вклад в ширину спектральной линии. Таким образом, общая ширина спектральной линии составила от $0,0034$ до $0,0049\text{ см}^{-1}$, что согласуется с экспериментальными результатами. Время измерения одного сканирования составило около 2,4 минуты, в результате чего общее время сканирований составило от 11 до 43 часов. Спектры калибровались

по линиям N_2O при парциальном давлении N_2O около 10 Па.

На Рисунке 3.4, воспроизведённого из Раздела 2.8, изображены обзорные спектры I и III в области $2100\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ (условия эксперимента см. в Таблице 3.5). Также в обоих спектрах можно наблюдать полосы трёх изотопических модификаций, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Однако, как видно из сравнения спектров I и III, содержание $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в образце III выше, чем в образце I. Таким образом, полоса $2\nu_1$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (центр полосы около 2240 см^{-1}) значительно лучше выражена в спектре III. Также все три ветви полосы $2\nu_3$ с центром около 2675 см^{-1} чётко выражены в спектре III, в то время как в спектре I данная полоса практически не видна. Что касается полосы $\nu_1 + \nu_3$, её легко идентифицировать в обоих спектрах, в частности, она более насыщена в спектре III. В качестве иллюстрации, на втором и третьем уровнях Рисунка 3.5 приведена часть спектра полосы $\nu_1 + \nu_3$ с высоким разрешением. На третьем уровне Рисунка 3.5 можно увидеть чётко выраженные кластерные структуры переходов в Q-ветви данной полосы.

3.2.1. Оценка спектроскопических параметров

Значения энергии, полученные из экспериментальных инфракрасных переходов, были использованы затем в весовой подгонке параметров гамильтониана (см. уравнения (2.5–2.9)). В этом случае представляется разумным оценить значения основных спектроскопических параметров колебательных состояний, рассмотренных здесь, до реализации процедуры подгонки. Это разумно, потому что наличие многочисленных корреляций между различными спектроскопическими параметрами может привести к физически некорректным значениям варьируемых параметров.

1. Начальные значения вращательных параметров и всех коэффициентов

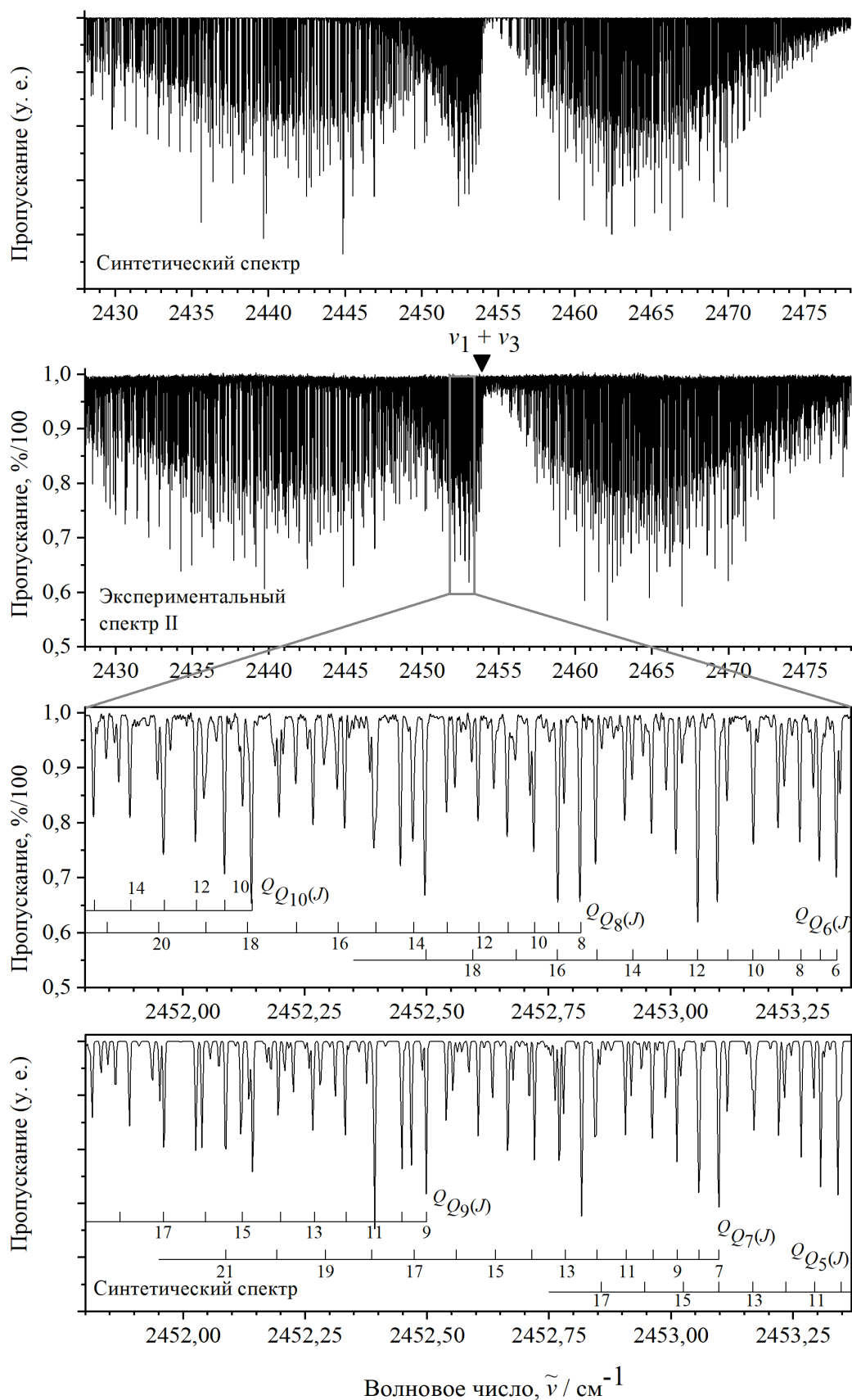


Рисунок 3.5. – Небольшая часть спектра II с низким (второй уровень) и с высоким разрешением (третий уровень) в районе полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (см. условия эксперимента в Таблице 3.5)

центробежного искажения оценивались по следующей формуле

$$P^{(v_1 0 v_3)} = v_1 P^{(100)} + v_3 P^{(001)} - P^{(000)}. \quad (3.1)$$

Здесь $P^{(v_1 0 v_3)}$ – любой из вращательных параметров, A , B , C , или параметр центробежного искажения, Δ_K , Δ_{JK} , Δ_J и т. д. состояния $(v_1 0 v_3)$. Начальные значения параметров $P^{(000)}$, $P^{(100)}$ и $P^{(001)}$ были взяты из [83]. Результаты оценок представлены в Таблице 3.8.

2. Из расчёта потенциальной функции [42], вклады в параметры взаимодействия по типу Дарлинга-Деннисона, $^{13}F_0$, и Ферми, $^{12}F_0$ и $^{23}F_0$, оказались малы (см. уравнение (2.7)). По этой причине эти резонансы не учитывались, а значения параметров приравнены нулю.
3. Начальные значения в главные вклады в параметры Кориолиса, $^{12}C^1$ и $^{23}C^1$, были оценены с использованием формул теории изотопического замещения, [73], и операторной теории возмущения, а также «расширенной» модели локальных мод [85]. Численно оценённые значения параметров представлены в Таблице 3.8.

3.2.2. Анализ спектров и определение спектроскопических параметров

Интерпретация переходов была проведена на основе метода комбинационных разностей. В настоящем случае вращательные энергии основного колебательного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [21] (для удобства читателя параметры основного колебательного состояния из работы [21] воспроизведены в колонке 2 Таблицы 3.8). В результате около 3970, 2960 и 3450 переходов со значениями квантовых чисел $J^{max.}/K_a^{max.}$ равными 59/20, 68/25 и

43/18 были определены для полос $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$, соответственно (см. также статистическую информацию в Таблице 3.6).

Таблица 3.6. – Статистическая информация для $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ полос поглощения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Полоса	Центр/см ⁻¹	J^{max}	K_a^{max}	$N_{tr}^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3^{c)}$	$d_{rms}^{d)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2\nu_1$	2240.3512	59	20	3970	934	46.4	29.2	24.4	2.5
$\nu_1 + \nu_3$	2454.0257	68	25	2960	1284	57.8	24.4	17.8	2.2
$2\nu_3$	2674.7833	43	18	3450	982	43.0	27.4	29.6	2.7

a) N_{tr} – число проинтерпретированных переводов.

b) N_l – число варьируемых энергий.

c) Здесь $m_i = n_i/N_l \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1 , n_2 , и n_3 – число энергий, для которых разности $\delta = E^{exp} - E^{calc}$ удовлетворяют условиям $\delta \leq 1,5 \times 10^{-4}$ см⁻¹, $1,5 \times 10^{-4}$ см⁻¹ < $\delta \leq 3,0 \times 10^{-4}$ см⁻¹, и $\delta > 3,0 \times 10^{-4}$ см⁻¹.

d) На 10^{-4} см⁻¹.

На основе проинтерпретированных переходов в полученных спектрах, удалось определить 937, 1287 и 989 верхних значений колебательно-вращательных уровней энергии для (200), (101) и (002) колебательных состояний соответственно. В качестве иллюстрации, небольшие фрагменты из списка полученных значений энергий представлены в столбцах 2, 5 и 8 Таблицы 3.7, вместе с их экспериментальными погрешностями Δ , которые представлены в столбцах 3, 6 и 9.

После полученные значения были использованы в качестве начальных данных при весовой подгонке параметров эффективного гамильтониана (см. уравнения (2.5–2.9)). Результаты данной подгонки представлены в столбцах 3, 4 и 5 Таблицы 3.8 и в Таблице 3.9 (в скобках представлены значения статистических доверительных интервалов). Параметры без доверительных интервалов являются теоретически оценёнными величинами. Можно заметить, что значения параметров, представленные в столбцах 3–5 Таблицы 3.8, более чем удовле-

творительно коррелируют как между состояниями (200), (101), (002), так и с основным колебательным состоянием из столбца 2. Следует подчеркнуть, что значения параметров δ_K , δ_J , H_K , H_{KJ} и L_K для всех трёх колебательных состояний были подогнаны таким образом, чтобы они равнялись друг-другу. По этой причине, доверительные интервалы представлены только для параметров δ_K , δ_J , H_K , H_{KJ} и L_K колебательного состояния (101), и значения соответствующих параметров состояний (200) и (002) равняются значениям параметров δ_K , δ_J , H_K , H_{KJ} и L_K состояния (101). Набор параметров, полученный при весовой подгонке и представленный в Таблицах 3.8 и 3.9, воспроизводит начальные 3213 колебательно-вращательные уровни энергии со среднеквадратичным отклонением равным $0,00024 \text{ см}^{-1}$ (см. статистическую информацию в Таблице 3.6). Чтобы проиллюстрировать качество весовой подгонки, в столбцах 4, 7 и 10 Таблицы 3.7, приведена δ – разница между экспериментальными и расчётными значениями колебательно-вращательных энергий (в единицах измерения $\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) или положениями линий. Судить о качестве результатов можно исходя из Рисунка 3.6, на котором показаны значения разницы между экспериментальными и расчётными колебательно-вращательными уровнями энергии как функции квантового числа J для изученных колебательных состояний, что демонстрирует хорошее согласие между экспериментальными и расчётными результатами. Также более чем удовлетворительную согласованность между полученными данными можно увидеть на первом и четвертом уровне Рисунка 3.5, демонстрирующего синтетические спектры для полосы $\nu_1 + \nu_3$. Положения линий для данных «теоретических» спектров были рассчитаны на основе параметров из столбцов 3, 4 и 5 Таблицы 3.8 и Таблицы 3.9. При оценке значений силы линий (интенсивностей) была использована схема расчёта из работы [77], таким образом, в данном случае был учтён только вклад от главного парамет-

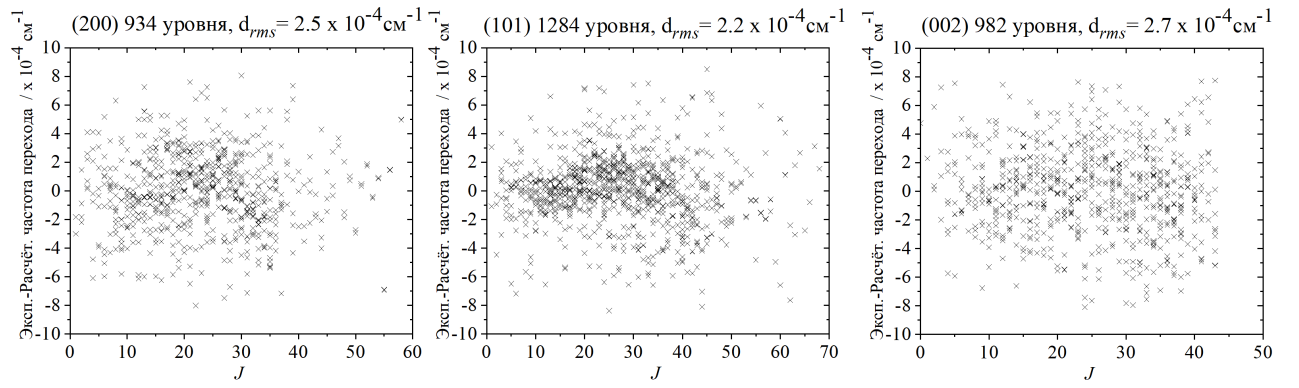


Рисунок 3.6. – Значения невязок для колебательно-вращательных переходов в зависимости от квантового числа J .

ра эффективного дипольного момента для любых полос $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ и рассмотрен Доплеровский контур линии.

Таблица 3.7. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательных состояний (200), (101) и (002) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})^{a)}.

Полоса			(200)			(101)			(002)		
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1			2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	0	7	2256.9373	2	1	2470.6297		0	2691.4072	2	2
7	1	7	2258.0613	2	0	2471.7315	4	3	2692.4869	2	-2
7	1	6	2259.3468	2	0	2473.0222	0	0	2693.7814		0
7	2	6	2263.7435	1	1	2477.3510	0	0	2698.0441	6	-3
7	2	5	2263.8608		0	2477.4711	2	1	2698.1666	4	0
7	3	5	2272.1521 ^{b)}	10	13	2485.6516 ^{b)}	17	13	2706.2385 ^{b)}	16	13
7	3	4	2272.1521 ^{b)}	10	-12	2485.6516 ^{b)}	17	-13	2706.2385 ^{b)}	16	-14
7	4	4	2283.8624	5	0	2497.2096	1	0	2717.6468	1	0
7	4	3	2283.8624	5	0	2497.2096	1	-1	2717.6468	1	0
7	5	3	2298.9130	3	2	2512.0648	1	1	2732.3096	1	-1
7	5	2	2298.9130	3	2	2512.0648	1	1	2732.3096	1	-1
7	6	2	2317.2916	4	0	2530.2056	2	2	2750.2160	0	0
7	6	1	2317.2916	4	0	2530.2056	2	2	2750.2160	0	0
7	7	1	2338.9871	1	0	2551.6206		3			
7	7	0	2338.9871	1	0	2551.6206		3			
8	0	8	2261.6330	1	0	2475.3296	8	-2	2696.1125	2	4
8	1	8	2262.6319	1	-1	2476.3067	1	-1	2697.0682	0	0
8	1	7	2264.2824	1	0	2477.9641	0	0	2698.7299		2
8	2	7	2268.5043		0	2482.1175		0	2702.8169	1	-2
8	2	6	2268.6981	2	1	2482.3154		1	2703.0185	1	0
8	3	6	2276.9331	3	-2	2490.4387		-1	2711.0323		-2
8	3	5	2276.9387	1	-2	2490.4449		2	2711.0381	5	-3
8	4	5	2288.6421	3	1	2501.9955	2	1	2722.4392	3	1
8	4	4	2288.6421	3	0	2501.9955	2	0	2722.4392	3	0
8	5	4	2303.6907	2	-2	2516.8486	3	-4	2737.1004	1	-1
8	5	3	2303.6907	2	-2	2516.8486	3	-4	2737.1004	1	-1
8	6	3	2322.0691	4	-1	2534.9890	2	-2	2755.0062	2	-2
8	6	2	2322.0691	4	-1	2534.9890	2	-2	2755.0062	2	-2
8	7	2	2343.7649	2	1	2556.4042	1	0	2776.1452		-1
8	7	1	2343.7649	2	1	2556.4042	1	0	2776.1452		-1
8	8	1	2368.7644		-1	2581.0810	1	-2	2800.5044		-3
8	8	0	2368.7644		-1	2581.0810	1	-2	2800.5044		-3
9	0	9	2266.8949		-1	2480.5963	1	0	2701.3841	2	0
9	1	9	2267.7690	2	-2	2481.4492		1	2702.2167	5	0
9	1	8	2269.8279	1	1	2483.5158		-5	2704.2890	4	0
9	2	8	2273.8561	3	0	2487.4756	2	0	2708.1821	2	1
9	2	7	2274.1561	4	-1	2487.7820	0	0	2708.4940	1	2
9	3	7	2282.3154	0	-1	2495.8280		0	2716.4287	2	-2

^{a)} Δ – экспериментальная неопределённость в верхних значениях энергии в единицах измерения $\times 10^{-4}$ см^{-1} (Δ отсутствует, когда уровень энергии возбуждённого состояния был определён из единичного перехода); δ – разница между экспериментальным и расчётным значением энергии $E^{exp.} - E^{calc.}$ в единицах измерения $\times 10^{-4}$ см^{-1} ;

^{b)} Линии, накрытые сильными переходами другой полосы. Не были использованы при решении ОСЗ.

Таблица 3.8. – Спектроскопические параметры колебательных состояний (200), (101) и (002) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Параметр	(000) ^{a)}	(200)	(101)	(002)
1	2	3	4	5
E		2240.351232(28)	2454.025702(25)	2674.782845(29)
A	1.97140279376	1.9742528(11)	1.95281269(86)	1.93174999(94)
B	0.32437916881	0.32129068(18)	0.32175733(15)	0.32221930(20)
C	0.27791093317	0.275551346(88)	0.275536284(51)	0.27561746(20)
$\Delta_K \times 10^4$	0.814875996	0.83648(11)	0.81428(18)	0.79196(14)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.361443882	-0.3263(11)	-0.3692(18)	-0.3996(14)
$\Delta_J \times 10^6$	0.1969054	0.19374(17)	0.19754(17)	0.20175(18)
$\delta_K \times 10^6$	0.7714684	0.7871	0.7871(93)	0.7871
$\delta_J \times 10^7$	0.49628003	0.49411	0.49411(88)	0.49411
$H_K \times 10^7$	0.1092023	0.10953	0.10953(20)	0.10953
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.5606275	-0.5856	-0.5856(86)	-0.5856
$H_{JK} \times 10^{12}$	0.242	0.242	0.242	0.242
$H_J \times 10^{12}$	0.30118	0.30118	0.30118	0.30118
$h_K \times 10^9$	0.442889	0.442889	0.442889	0.442889
$h_{JK} \times 10^{13}$	-0.3813	-0.3813	-0.3813	-0.3813
$h_J \times 10^{12}$	0.149629	0.149629	0.149629	0.149629
$L_K \times 10^{12}$	-0.54591	-0.482	-0.482(19)	-0.482
$L_{KKJ} \times 10^{13}$	0.58154	0.58154	0.58154	0.58154
$L_{JK} \times 10^{14}$	-0.1410	-0.1410	-0.1410	-0.1410
$L_{JJJ} \times 10^{17}$	-0.6878	-0.6878	-0.6878	-0.6878
$L_J \times 10^{18}$	-0.325	-0.325	-0.325	-0.325
$P_K \times 10^{15}$	0.62209	0.62209	0.62209	0.62209
$P_{KKKJ} \times 10^{16}$	-0.50742	-0.50742	-0.50742	-0.50742
$P_{KKKKJJ} \times 10^{17}$	0.1331	0.1331	0.1331	0.1331

^{a)} Параметры основного колебательного состояния молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, которые взяты из работы [21].

Таблица 3.9. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (200), (101) и (002) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$(2C\zeta^y)^{(200),(101)}$	-0.242 ^{a)}	$(^{(200),(101)}C_K^1 \times 10^4$	0.776(50)	$(^{(200),(101)}C_J^1 \times 10^5$	-0.1042(78)
$(^{(200),(101)}C^2 \times 10^6$	0.278(71)	$(^{(200),(101)}C_K^2 \times 10^6$	-0.226(32)	$(^{(200),(101)}C_J^2 \times 10^9$	-0.154(21)
$(^{(200),(101)}C_{KK}^2 \times 10^6$	0.373(52)	$(^{(200),(101)}C_{KJ}^2 \times 10^9$	0.891(86)		
$(^{(200),(002)}F_K \times 10^2$	-0.868(26)	$(^{(200),(002)}F_{KK} \times 10^4$	-0.2092(71)	$(^{(200),(002)}F_{KJ} \times 10^5$	0.372(22)
$(2C\zeta^y)^{(101),(002)}$	-0.242 ^{a)}	$(^{(101),(002)}C_K^1 \times 10^4$	0.676(63)	$(^{(101),(002)}C_J^1 \times 10^6$	-0.897(12)
$(^{(101),(002)}C_J^2 \times 10^{10}$	-0.76(11)				

^{a)} Параметр $(2C\zeta^y)$ был оценён теоретически.

Глава 4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида серы

Как уже говорилось, от правильности выбора исходного гамильтониана, описывающего состояние физической системы, то есть нашей молекулы, в случае решения задач молекулярной спектроскопии, зависит не только количественное, но и качественное описание физической картины. Вместе с тем, не менее важную роль для корректного описания внутренней динамики молекул играет не только кинетическая часть данного выбранного нами исходного гамильтониана, но и потенциальная его составляющая, которая в данном случае является внутримолекулярной потенциальной функцией (ВПФ).

Таким образом, в настоящей Главе представлен новый улучшенный анализ количественных данных параметров ВПФ в естественных координатах для молекулы диоксида серы на основе использования высокоточной информации об изотопологах $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, как имеющейся в литературе, так и полученной в рамках данной работы.

4.1. Представление молекулярного гамильтониана в R_i координатах

Как было показано в первой Главе настоящей диссертации, оператор исходного молекулярного гамильтониана можно представить в зависимости от нормальных колебательных координат (см. формулу (1.24)), который будет корректен для любой многоатомной молекулярной системы (см., например, [62]), с его кинетической составляющей, имеющей относительно простой вид.

Как бы то ни было, в связи с расходимостью разного рода рядов в случае применения такого типа гамильтониана, появляются разнообразные проблемы при решении конкретных численных спектроскопических задач. В добавок, из-

за характерных валентных колебаний в нормальных молекулах, вклады параметров, отвечающих за ангармоническую часть потенциала значительно возрастают, что приносит серьёзные осложнения. В довершение всего, для анализа всевозможных изотопологов необходимо включение специальных координат, а таким образом, и параметров, в связи с тем, что нормальные колебательные координаты не подходят для решения такого типа задач, так как являются изотопически неинвариантными.

С одной стороны, настоящая проблема поддаётся решению, путём введения зависимости потенциала от координат, которые бы были изотопически инвариантными. Такого рода координаты неоднократно рассматривались в литературе, в частности, координаты Морзе, учитывающие преобразования валентных связей, $y_i = 1 - \exp(-a\Delta r_i)$ (см, например, работы Ю. С. Ефремова [86; 87]), а также симметризованные ΔS_i [88] и естественные координаты Δr_i , $\Delta \alpha_{ij}$ [89]. Впрочем, с другой стороны, введение подобных координат приводит к усложнению кинетической составляющей молекулярного гамильтониана. В связи с чем появляется потребность в использовании особым образом подобранных координат [90], что также накладывает ограничение на количество атомов в изучаемых молекулах.

Таким образом, по всем вышеперечисленным причинам, для нахождения ВПФ молекулы типа XY_2 симметрии C_{2v} , будет удобно воспользоваться моделью молекулярного гамильтониана для случая колебательной задачи, сформулированной в работе [91]. А именно, как уже было показано в Разделе 1.2, при учёте приближения Борна-Оппенгеймера молекулярный гамильтониан во внутримолекулярных координатах можно записать в виде (1.24), где V отвечает за потенциальное взаимодействие и является потенциальной функцией в пределах одного электронного состояния исследуемой молекулы.

Исходя из формул (1.24)–(1.26), можно заметить, что в отличие от потенциальной составляющей (1.25), которую можно представить как функцию, зависящую от любых колебательных координат, оператор кинетической энергии имеет достаточно простое выражение. На основании всего вышеизложенного, будет удобнее рассматривать исходный оператор молекулярного гамильтониана в виде гамильтониана Морзе, координаты которого уже учитывают изменения валентных связей в молекуле. Для того, чтобы прийти к оператору такого вида, в первую очередь нужно, чтобы обе части нашего молекулярного гамильтониана, кинетическая и потенциальная, зависели от одних координат. Это возможно реализовать несколькими способами: 1) представить потенциальную часть, как функцию от координат Морзе, $V(y_1, y_2, \Delta\alpha)$ ($y_N = 1 - \exp(-a\Delta r_N)$, $N = 1, 2$), а после преобразовать и кинетическую к таким же координатам $y_1, y_2, \Delta\alpha$; 2) либо напротив, сначала рассмотреть кинетическую часть, в зависимости от координат Q_λ , а после сделать подобные преобразования и в потенциальной составляющей гамильтониана.

В нашем случае, мы пойдём по первому пути и поработаем в начале с потенциальной частью гамильтониана, а именно, представим её, как функцию в зависимости от координат $y_1, y_2, \Delta\alpha$ с точностью до вкладов, пропорциональных четвёртым степеням колебательных координат, принимая во внимание симметрию молекулы:

$$V = V_1(y_1, y_2) + V_2(Q_2) + V_3(y_1, y_2, Q_2), \quad (4.1)$$

где $V_1(y_1, y_2)$ – член, отвечающий за изменения длин валентных связей, равен

$$\begin{aligned} V_1(y_1, y_2) = & D(y_1^2 + y_2^2) + \frac{1}{6}a_{111}(y_1^3 + y_2^3) + \frac{1}{24}a_{1111}(y_1^4 + y_2^4) + a_{13}y_1y_2 \\ & + \frac{1}{2}a_{113}(y_1^2y_2 + y_1y_2^2) + \frac{1}{4}a_{1133}y_1^2y_2^2 + \frac{1}{6}a_{1113}(y_1^3y_2 + y_1y_2^3) + \dots, \end{aligned} \quad (4.2)$$

а $V_2(Q_2)$ – член, отвечающий за изменения угла между связями, имеет вид

$$V_2(Q_2) = \frac{(2\pi c\omega_2)^2}{2}Q_2^2 + \frac{1}{6}a_{222}Q_2^3 + \frac{1}{24}a_{2222}Q_2^4 + \dots, \quad (4.3)$$

и член $V_3(y_1, y_2, Q_2)$ отвечает за взаимодействие между деформационными и валентными колебаниями

$$\begin{aligned} V_3(y_1, y_2, Q_2) = & a_{12}(y_1 + y_2)Q_2 + \frac{1}{2}a_{112}(y_1^2 + y_2^2)Q_2 + \frac{1}{2}a_{122}(y_1 + y_2)Q_2^2 \\ & + a_{123}y_1y_2Q_2 + \frac{1}{6}a_{1112}(y_1^3 + y_2^3)Q_2 + \frac{1}{4}a_{1122}(y_1^2 + y_2^2)Q_2^2 \\ & + \frac{1}{6}a_{1222}(y_1 + y_2)Q_2^3 + \frac{1}{2}a_{1123}(y_1^2y_2 + y_1y_2^2)Q_2 + \frac{1}{2}a_{1223}y_1y_2Q_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

Можно увидеть, что в формуле (4.2), описывающей колебания, ассоциированные с изменениями длин валентных связей, содержится член, который отвечает за потенциальное взаимодействие в системе, состоящей из двух осцилляторов Морзе. Следовательно, для начала данная задача может быть сведена к решению задачи о двух изолированных осцилляторах Морзе и задаче об гармоническом осцилляторе для случая деформационных колебаний. А именно, в молекулярном гамильтониане (1.24) кинетическую составляющую нужно представить в координатах Морзе, $y_1, y_2, \Delta\alpha$, таким образом, чтобы основной вклад,

записанный в виде кинетической составляющей двух изолированных осцилляторов Морзе, был обособлен от такой же кинетической составляющей в случае деформационных колебаний. Итак, чтобы это реализовать, необходимо перейти к обратным преобразованиям в общих формулах, показывающих связь естественных координат молекулы с колебательными координатами Q_λ , что и было сделано в работе [91]. Здесь же мы просто приведём результат проделанных преобразований:

$$Q_\lambda = \sum_i d_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} d_{ij} \xi_i \xi_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} d_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k + \dots \quad (4.5)$$

с $\xi_1 = \Delta r_1$, $\xi_2 = \Delta r_2$, $\xi_3 = \Delta \alpha$; и $i, j = 1, 2, 3$. И импульсы $P_\lambda = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_\lambda}$, сопряжённые с координатами Q_λ , можно выразить через производные уже по естественным координатам Δr_1 , Δr_2 , $\Delta \alpha$:

$$P_\lambda = -i\hbar \sum_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial Q_\lambda} = -i\hbar \sum_i (C_\lambda^i + \frac{1}{2} \sum_\mu (C_{\lambda\mu}^i + C_{\mu\lambda}^i) Q_\mu + \dots) \frac{\partial}{\partial \xi_i}. \quad (4.6)$$

Таким образом, в действительности, если все записанные выше формулы (4.1)–(4.6) применить по отношению к исходному гамильтониану (1.24), то можно получить «новый» молекулярный гамильтониан, состоящий из двух частей, одна из которых будет относительно малой величиной в сравнении с другой, что для рассмотрения её вклада можно воспользоваться традиционной теорией возмущений. А другая же его часть будет иметь вид суммы гармонического осциллятора в случае деформационных колебаний и двух изолированных осцилляторов Морзе. Говоря иначе, настоящий, приведённый выше, метод даёт возможность довольно корректно решать задачу нахождения ВПФ для любой многоатомной молекулярной системы. Впрочем, из-за весьма массивного вида

кинетической составляющей, данный метод не является подходящим для решения практических задач. Ввиду чего, для построения молекулярного гамильтониана, из двух выбранных выше путей, придётся прибегнуть ещё и ко второму. Таким образом, далее мы постараемся подыскать набор колебательных координат, который бы дал возможность свести сложный и громоздкий вид кинетической и потенциальной составляющих молекулярного гамильтониана к более простому.

Для начала преобразуем координаты к следующему виду

$$\tilde{Q}_\lambda = \alpha_\lambda Q_\lambda, \quad (4.7)$$

где в случае валентных колебаний (а именно, когда $\lambda = 1$ или 3) $\alpha_\lambda = \mu_X^{1/2} \equiv (m_Y m_X / (m_Y + m_X))^{1/2}$, а для случая деформационных колебаний (а именно, когда $\lambda = 2$) $\alpha_\lambda = 1$. Благодаря чему кинетическая составляющая молекулярного гамильтониана (1.24) может быть представлена в следующем виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_X} \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_2^2} \right). \quad (4.8)$$

Можно заметить, что первая часть приведённой формулы на данном этапе уже представляет из себя кинетические составляющие двух изолированных осцилляторов Морзе [87] с колебательными координатами $\tilde{Q}_1$ и $\tilde{Q}_3$ (в единицах измерения «см») вместо координат Δr . Из чего следует, что вид полного молекулярного гамильтониана может быть значительно упрощён, если поработать с его потенциальной частью, а именно, представить её, в качестве ряда по переменным Морзе (с переменными в экспоненциальных частях в виде координат $\tilde{Q}_1$ и $\tilde{Q}_3$) и колебательной координате Q_2 , учитывающей деформационное колебание. Впрочем, в процессе анализа, было замечено, что в практических целях более

подходяще будет использование координат R_1 и R_2 , связанных с координатами $\tilde{Q}_1$ и $\tilde{Q}_3$ в виде следующих соотношений:

$$R_1 = \tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_3 \quad (4.9)$$

и

$$R_2 = \tilde{Q}_1 - \tilde{Q}_3. \quad (4.10)$$

Выбор данных координат обусловлен несколькими факторами: во-первых, исходя из молекулярной симметрии и её свойств включение подобных координат будет уместным и удобным шагом, во-вторых, настоящие координаты ассоциированы с преобразованиями длин валентных связей $X - Y_1$ и $X - Y_2$.

Таким образом, в настоящий момент на основании известных выражений в молекулярном гамильтониане осталось выполнить ещё один переход от выбранных нами координат R_1 и R_2 к координатам Морзе:

$$R_i = \frac{1}{a} \sum_{n=1} \frac{1}{n} y_i^n \quad (4.11)$$

с $i = 1, 2$ и $R_3 = Q_2$.

Так как мы изначально решили работать с нелинейной молекулой типа XY_2 симметрии C_{2v} , то при операции σ_{xz} , отражение в перпендикулярной плоскости, (см. Раздел 1.4) а также при повороте C_2 две из трёх координат, R_1 и R_2 , будут переходить одна в другую и обратно. В свою очередь, эти координаты будут симметричны относительно операции σ_{yz} , отражение в плоскости молекулы, и единичного элемента E . Что же до третьей введённой координаты, R_3 , она будет оставаться неизменной, то есть симметричной, при выпол-

нении какой-либо из четырёх операций симметрии из группы C_{2v} . Если же взять производные по новым координатам R_i , то полученные таким образом операторы будут преобразовываться в соответствии с такими же свойствами симметрии. Из этого следует, что выражения с операторами $(y_1^n y_3^m + y_1^m y_3^n)$ и/или $(y_1^n y_3^m \frac{\partial}{\partial R_1} + y_1^m y_3^n \frac{\partial}{\partial R_3})$ не будут изменяться (симметричны) относительно любых преобразований из группы C_{2v} , равно как, выражения с операторами $(y_1^n y_3^m - y_1^m y_3^n)$ и/или $(y_1^n y_3^m \frac{\partial}{\partial R_1} - y_1^m y_3^n \frac{\partial}{\partial R_3})$ преобразуются по антисимметричному представлению группы C_{2v} . Таким образом, молекулярный потенциал в новых координатах можно записать как:

$$V = V_1(y_1, y_2) + V_2(R_3) + V_3(y_1, y_2, R_3), \quad (4.12)$$

где

$$\begin{aligned} V_1(y_1, y_2) = & D(y_1^2 + y_2^2) + \frac{1}{6}a_{111}(y_1^3 + y_2^3) + \frac{1}{24}a_{1111}(y_1^4 + y_2^4) + a_{12}y_1y_2 \\ & + \frac{1}{2}a_{112}(y_1^2y_2 + y_1y_2^2) + \frac{1}{4}a_{1122}y_1^2y_2^2 + \frac{1}{6}a_{1112}(y_1^3y_2 + y_1y_2^3) + \dots, \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$V_2(Q_3) = \frac{(2\pi c\omega_3)^2}{2}Q_3^2 + \frac{1}{6}a_{333}Q_3^3 + \frac{1}{24}a_{3333}Q_3^4 + \dots, \quad (4.14)$$

и

$$\begin{aligned}
V_3(y_1, y_2, Q_3) = & a_{13}(y_1 + y_2)Q_3 + \frac{1}{2}a_{113}(y_1^2 + y_2^2)Q_3 + \frac{1}{2}a_{133}(y_1 + y_2)Q_3^2 \\
& + a_{123}y_1y_2Q_3 + \frac{1}{6}a_{1113}(y_1^3 + y_2^3)Q_3 + \frac{1}{4}a_{1133}(y_1^2 + y_2^2)Q_3^2 \\
& + \frac{1}{6}a_{1333}(y_1 + y_2)Q_3^3 + \frac{1}{2}a_{1123}(y_1^2y_2 + y_1y_2^2)Q_3 + \frac{1}{2}a_{1233}y_1y_2Q_3^2 + \dots
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Что же до оператора кинетической энергии, то он имеет две составляющие: первое выражение состоит из суммы трёх отдельных не взаимосвязанных членов и является точным; вид второй составляющей может быть получен путём перехода к нововведённым координатам R_i в выражении $G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu$ (см. Раздел 1.2) для операторов колебательного углового момента, зависящих от Кориолисовых постоянных.

Таким образом, подводя итог всего вышеизложенного, можно увидеть, что 1) выполнив небольшие преобразования в полученном точном молекулярном гамильтониане, его можно будет использовать и для случая всевозможных изотопологов любых нормальных молекул; 2) если молекула содержит небольшое количество атомов, то молекулярный гамильтониан примет вид подобный операторам ЕКЕ (Exact Kinetic Energy), однако, его вид будет значительно проще, и поэтому он является более подходящим для практического применения (для случая многоатомных молекулярных систем подобные операторы ЕКЕ просто не существуют); 3) если выбрать в случае координаты R_3 собственные функции гармонического осциллятора, как базисные, а в случае координат R_1 и R_2 собственные функции двух осцилляторов Морзе, то можно существенно упростить процедуру построения матрицы молекулярного гамильтониана, в зависимости от координат R_i .

4.2. Гамильтониан многоатомной молекулы в изотопически инвариантных координатах

Требует внимания факт, что для проведения параллельного анализа нескольких изотопологов модель, предложенная в предыдущем Разделе 4.1, не является подходящей, в связи с изотопической неинвариантностью нововведённых координат. Таким образом, настоящий метод требует доработки, в частности, в виде включения зависимости от, например, естественных координат Δr_N ($N = 1, 2$), $\Delta\alpha$ или симметризованных ΔS_i , где и те и другие являются инвариантами относительно изотопозамещения. В данном случае мы остановимся на естественных координатах, о которых многократно говорилось в предыдущем разделе. В виду перехода к такому типу координат метод, предложенный в Разделе 4.1, будет незначительно видоизменён, а молекулярный потенциал в естественных координатах ξ_i ($\xi_1 = \Delta r_1$, $\xi_2 = \Delta r_2$, $\xi_3 = \Delta\alpha$) можно записать как

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} f_{ij} \xi_i \xi_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} f_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} f_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (4.16)$$

Как видно, появляется необходимость вновь выполнить относительно тривиальное преобразование координат, с целью привести решение задачи уже с новой потенциальной функцией к виду, представленному в прошлом разделе. С этой целью необходимо на основании общих формул, связывающих естественные координаты молекулы с колебательными координатами Q_λ (см., к примеру, работу [91]), представить потенциальную составляющую молекулярного гамильтониана (1.24), как функцию координат Q_λ . Равным образом, выведенное выражение для молекулярного потенциала посредством выражений (4.7), (4.9), (4.10) и (4.11) несложным образом сводится к виду (4.12)–(4.15). Что до кине-

тической составляющей молекулярного гамильтониана, то её вид сохраняется (см. Раздел 4.1). Следовательно, мы возвращаемся к виду решения проблемы, разобранным в прошлом разделе, с отличием в виде появления зависимости коэффициентов $a_{i\dots j}$ (см. выражения (4.13)–(4.15)) от параметров $f_{i\dots j}$ (см. формулу (4.16)).

В последующих разделах настоящей главы можно увидеть применение данного метода для нахождения ВПФ диоксида серы. В связи с чем, были сформулированы две цели настоящего анализа: 1) зная высокоточную экспериментальную информацию, полученную как в рамках данной диссертационной работы, так и из всевозможных других литературных источников, о многочисленных изотопологах диоксида серы, провести исследование, направленное на подтверждение корректности разработанного подхода для нахождения ВПФ многоатомной молекулярной системы; 2) решение подобной проблемы обладает серьёзной индивидуальной ценностью, потому как от знания корректной ВПФ (в настоящем случае для диоксида серы) зависит решение большого количества современных спектроскопических задач, для которых данная информация является существенной. При этом хочется заметить, что большая часть ныне известной ИК информации об изотопологах диоксида серы, в частности для молекул $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, была получена в рамках данного диссертационного исследования.

4.3. ВПФ молекулы диоксида серы

Настоящий раздел заключительной главы диссертации будет в основном сфокусирован на результатах. В частности, рассмотренный ранее подход (см. Разделы 4.1 и 4.2) для нахождения внутримолекулярной потенциальной функции в случае многоатомной молекулярной системы был апроприирован по отношению к молекуле диоксида серы [92]. А именно, для решения «колебательной» задачи в роли первоначальных данных были взяты 79 центров колебательных полос молекулы диоксида серы и трёх её изотопологов. Хочется заметить, для несимметричного изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, а также симметрично-замещённой изотопической модификации $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ большая часть использованной исходной ИК информации (5 из 10 состояний для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 7 из 11 состояний для $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$) была получена в рамках настоящей диссертационной работы (см. Главы 2 и 3). В то время как в прошлом анализе ВПФ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, проведённом в 2009 году [42], использовалась информация о колебательных центрах материнской молекулы и её только одной симметрично-замещённой модификации $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Также потенциальная функция молекулы диоксида серы была получена *ab initio* расчётами 2014 года Швенке [10].

Таким образом, исходя из того, что применяемый подход достаточно хорошо изложен в предыдущих разделах, далее мы сразу приступим к рассмотрению результатов решения задачи. Заметим, что внутримолекулярный потенциал был взят в форме (4.16), так как анализ основан на ИК данных о четырёх изотопологах.

Стоит отметить, что поскольку в настоящее время количество экспериментальных данных значительно увеличилось в сравнении с 2009 годом, то это обстоятельство позволило нам определить квадратичную часть, парамет-

ры структуры, 6 кубичных и 5 квартичных параметров в разложении ВПФ в естественных координатах. Таким образом, в процессе весовой подгонки (в данном случае это определение параметров ВПФ и структуры) были получены значения 18 параметров, которые можно видеть в Таблице 4.1. Настоящие параметры дают возможность восстановить начальные экспериментальные данные о положениях центров 79 полос для четырёх изотопологов диоксида серы (а именно, 42, 16, 11, 10 колебательных центров полос для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, соответственно) со среднеквадратичным отклонением $0,02 \text{ см}^{-1}$. Полученное значение можно считать довольно удовлетворительным при условии, что (1). все исследования, проведённые в ходе данной диссертационной работы, основаны на приближении Борна-Оппенгеймера (см. Раздел 1.1), и в результате отклонения от него в случае диоксида серы поправки будут около 1 см^{-1} ; (2). в анализ были включены полиады относительно «высокоэнергетических» взаимодействующих колебательно-вращательных состояний.

Помимо колебательной части в задаче также учитывалась информация о колебательно-вращательных уровнях основного состояния, (100), (020) и (001) до $J^{max} = 5$, $K_a^{max} = 5$. Для колебательно-вращательных уровней $d_{rms} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Качество полученных результатов, основанных на корректной ВПФ и полученных в рамках данной работы, можно видеть в колонке 4 Таблиц 4.2–4.3 и колонке 3 Таблиц 4.4–4.5, где $\Delta = \nu_{exp.} - \nu_{calc.}$ есть разница между экспериментальным и расчётным значением. Сравнительный анализ проведён в колонках 4–6 Таблиц 4.2–4.3. Сравнивая результаты данной работы из колонки 4 Таблиц 4.2–4.3 с результатами проделанных ранее работ [10; 13], представленных в колонках 5–6, можно заметить значительное превосходство наших результатов, и, как следствие, модели ВПФ. Что же до данных, приведённых в колонке 3

Таблица 4.1. – Параметры внутримолекулярного потенциала диоксида серы

Параметр	Значение ^{a)}
1	2
a/A^{-1}	2.4812
$f_{rr}/aJ A^{-2}$	10.422507 (37)
$f_{rr'}/aJ A^{-1}$	0.0718 (44)
$f_{r\alpha}/aJ A^{-1}$	0.4112 (12)
$f_{\alpha\alpha}/aJ$	1.63054 (47)
$f_{rrr}/aJ A^{-3}$	-73.6151 (48)
$f_{rrr'}/aJ A^{-3}$	-1.8065 (13)
$f_{rr\alpha}/aJ A^{-2}$	-2.8986 (53)
$f_{rr'\alpha}/aJ A^{-2}$	-1.5289 (62)
$f_{r\alpha\alpha}/aJ A^{-1}$	-3.233 (23)
$f_{\alpha\alpha\alpha}/aJ$	-2.7522 (31)
$f_{rrrr}/aJ A^{-4}$	420.011 (58)
$f_{rrr'r'}/aJ A^{-4}$	0.3738 (67)
$f_{rrr'\alpha}/aJ A^{-1}$	5.346 (20)
$f_{rr\alpha\alpha}/aJ A^{-2}$	7.248 (63)
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}/aJ$	11.1201 (42)
$r_e/\text{\AA}$	1.4308 (22)
$\alpha_e/\text{deg.}$	119.298 (15)

^{a)} Величины в скобках – 1σ доверительные интервалы.

Таблиц 4.4–4.5 для изотопологов $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, настоящая информация является уникальной и представляется впервые. Вторая колонка Таблиц 4.2–4.5 отображает экспериментально полученные центры колебательно-вращательных полос.

Результат, полученный в рамках данной диссертационной работы, имеет серьёзную индивидуальную ценность и является дополнительной верификацией корректности и эффективности выбранной модели для определения внутримолекулярной потенциальной функции многоатомных молекулярных систем.

Таблица 4.2. – Колебательные центры полос молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Полоса	Центр	Из статьи	Δ , др ^{a)}	Δ , [42]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
ν_2	517.8726	др ^{a)}	0.0032	0.0106	-0.0018
$2\nu_2$	1035.1536	[47]	0.0096	0.1174	-0.0143
ν_1	1151.6858	[47]	0.0052	0.04	-0.0015
ν_3	1362.0603	[47]	-0.0085	-0.0277	-0.0018
$3\nu_2$	1551.7294	др ^{a)}	-0.0026		-0.0106
$\nu_1 + \nu_2$	1666.3348	[69]	0.0093	-0.1032	-0.0122
$\nu_2 + \nu_3$	1875.7975	[69]	-0.0075	0.0425	-0.0062
$4\nu_2$	2066.8700	[93]	-0.0065		
$\nu_1 + 2\nu_2$	2180.3312	[69]	0.0124		-0.0238
$2\nu_1$	2295.8083	[17]	0.0153	0.1473	0.0063
$2\nu_2 + \nu_3$	2388.9153	[69]	-0.0057	0.2485	0.0071
$\nu_1 + \nu_3$	2499.8712	[17]	-0.0138	-0.075	0.0206
$5\nu_2$	2581.3887	[93]	0.0191		
$\nu_1 + 3\nu_2$	2693.7278	[94]	0.0215	-0.2172	-0.0420
$2\nu_3$	2713.3821	[94]	-0.0021	-0.1044	0.0036
$2\nu_1 + \nu_2$	2807.1881	[94]	0.0031	-0.146	-0.0166
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3010.3174	[95]	-0.0017	-0.2052	-0.0029
$\nu_1 + 4\nu_2$	3206.6520	[94]	0.0026		
$\nu_2 + 2\nu_3$	3222.9725	[94]	0.0013		-0.0215
$2\nu_1 + 2\nu_2$	3317.1700	[96]	0.0181		
$4\nu_2 + \nu_3$	3414.5900	[96]	-0.0205		
$3\nu_1$	3432.2877	[96]	-0.0102	0.3017	-0.0038
$2\nu_1 + \nu_3$	3629.7615	[97]	-0.0148	-0.0941	0.0255
$2\nu_2 + 2\nu_3$	3730.9341	[93]	-0.0173		
$\nu_1 + 2\nu_3$	3837.6564	[93]	-0.0183		
$3\nu_1 + \nu_2$	3939.9427	[93]	-0.0134		
$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	4029.3903	[97]	-0.0185	0.1433	-0.0160
$3\nu_3$	4054.0009	[97]	-0.0092	-0.0828	0.0231
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	4136.9341	[97]	-0.0158		-0.0183
$3\nu_2 + 2\nu_3$	4241.5745	[93]	-0.0129		
$2\nu_1 + 4\nu_2$	4342.7842	[93]	-0.0214		
$3\nu_1 + 2\nu_2$	4446.9193	[93]	-0.0188		
$\nu_2 + 3\nu_3$	4559.4340	[97]	-0.0223		-0.0315
$4\nu_1$	4560.1502	[93]	0.0303		
$3\nu_1 + \nu_3$	4751.7169	[42]	0.0595	-0.1831	-0.0172
$\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$	4848.1404	[93]	-0.0184		

Таблица 4.2. – *продолжение*

Полоса	Центр	Из статьи	Δ , др ^{a)}	Δ , [42]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
$3\nu_1 + 3\nu_2$	4958.0212	[93]	-0.0214		
$4\nu_1 + \nu_2$	5070.3031	[93]	-0.0226		
$\nu_1 + 3\nu_3$	5164.8508	[42]	0.0715	0.2077	-0.0137
$5\nu_2 + 2\nu_3$	5261.9138	[93]	-0.0205		
$3\nu_1 + 4\nu_2$	5465.6714	[93]	-0.0362		
$5\nu_1 + \nu_2$	6190.7362	[93]	-0.0243		

^{a)} Данная работа.

Таблица 4.3. – Колебательные центры полос молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Полоса	Центр	Из статьи	Δ , др ^{a)}	Δ , [42]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
ν_2	513.538709	[12]	0.0094	-0.3713	0.0150
$2\nu_2$	1026.455469	[12]	0.0066	-0.4845	-0.0196
ν_1	1144.478633	[12]	0.0032	-0.4313	0.0095
ν_3	1345.094641	[12]	-0.0198	0.1646	-0.0119
$3\nu_2$	1538.720198	[13]	-0.0041	-0.7698	0.0070
$\nu_1 + \nu_2$	1654.708372	[98]	0.0047	-1.0509	-0.0118
$\nu_2 + \nu_3$	1854.611415	[98]	-0.0109	-0.2695	-0.0203
$4\nu_2$	2050.8600	[99]	-0.0216		
$\nu_1 + 2\nu_2$	2164.2775	[99]	0.0123		
$2\nu_1$	2281.389902	[99]	0.0091		
$2\nu_2 + \nu_3$	2363.546814	[98]	-0.0244		
$\nu_1 + \nu_3$	2475.787788	[13; 98]	-0.0138	-0.1519	0.0222
$2\nu_3$	2679.800919	[13]	-0.0179	0.3809	-0.0087
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2981.989559	[99]	-0.0088	-0.6914	-0.0129
$3\nu_1$	3410.975420	[100]	-0.0064		
$2\nu_1 + \nu_3$	3598.773915	[13]	-0.0228	-0.7260	0.0487

^{a)} Данная работа.

Таблица 4.4. – Колебательные центры полос молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ (в см^{-1})

Полоса	Центр	Δ , др ^{a)}
1	2	3
ν_2	496.59988 ^{b)}	0.0034
ν_1	1101.136481 ^{a)}	0.0051
ν_3	1318.547997 ^{a)}	0.0083
$\nu_1 + \nu_2$	1594.6731325 ^{a)}	-0.0075
$\nu_2 + \nu_3$	1811.2609942 ^{a)}	0.0069
$2\nu_1$	2195.2545477 ^{a)}	-0.0042
$2\nu_2 + \nu_3$	2303.59198 ^{c)}	-0.0109
$\nu_1 + \nu_3$	2407.0412884 ^{a)}	0.0194
$3\nu_2$	2626.8803080 ^{a)}	-0.0141
$2\nu_1 + \nu_2$	2685.732971 ^{c)}	-0.0187
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2896.650116 ^{c)}	0.0224

^{a)} Данная работа.^{b)} Из работы [101].^{c)} Из работы [102].Таблица 4.5. – Колебательные центры полос молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Полоса	Центр	Δ , др ^{a)}
1	2	3
ν_2	507.36541 ^{b)}	0.0018
ν_1	1123.930266 ^{a)}	0.0029
ν_3	1342.812057 ^{a)}	0.0045
$\nu_1 + \nu_2$	1628.186942 ^{c)}	-0.0095
$\nu_2 + \nu_3$	1846.149452 ^{c)}	0.0106
$2\nu_1$	2240.351232 ^{a)}	-0.0052
$2\nu_2 + \nu_3$	2348.908770 ^{d)}	-0.0129
$\nu_1 + \nu_3$	2454.025702 ^{a)}	0.0267
$3\nu_2$	2674.782845 ^{a)}	-0.0151
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2954.214264 ^{d)}	0.0213

^{a)} Данная работа.^{b)} Из работы [101].^{c)} Из работы [103].^{d)} Из работы [104].

Заключение

В диссертационной работе проведено исследование спектральных свойств диоксида серы. Выполнен анализ колебательно-вращательных спектров материнской молекулы и ее симметрично- и несимметрично-замещённых изотопических модификаций. Основные результаты работы:

1. Определены полуширины, коэффициенты самоуширения и интенсивности фундаментальной полосы ν_2 материнской молекулы, а также на основе мультиспектральной весовой подгонки получены значения 4 параметров эффективного дипольного момента ($d_{rms} = 5,7 \%$).
2. Экспериментальные инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, в диапазоне фундаментальных, «горячих», комбинационных и обертоновых полос были зарегистрированы в лаборатории теоретической химии Технического Университета Брауншвайга (Брауншвайг, Германия). Благодаря широкой вариативности экспериментальных условий, проведенный анализ позволил идентифицировать переходы, принадлежащие ранее не исследованным колебательно-вращательным полосам $3\nu_2$, $3\nu_2 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$; $2\nu_2 - \nu_2$ для $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$; $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$, $2\nu_3$ для $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$; ν_1 , ν_3 , $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.
3. Для пятнадцати колебательно-вращательных состояний, включая сверхслабые, была решена обратная спектроскопическая задача. Среднеквадратичное отклонение полученных наборов спектроскопических параметров составило порядка $1,5 \times 10^{-4} - 2,7 \times 10^{-4}$, в том числе для сверхслабых состояний около 9×10^{-4} , что сравнимо с погрешностями эксперимента в определении положений спектральных линий. В результате проведенного

анализа для молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ было идентифицировано около 38000 колебательно-вращательных переходов, принадлежащих 17 возбуждённым колебательным состояниям, большая часть которых наблюдалась впервые.

4. Полученные высокоточные данные обо всех изотопологах диоксида серы были использованы для коррекции параметров ВПФ.

В связи с вышесказанным, в перспективах на будущее планируется продолжить работу по изучению ИК спектров изотопологов диоксида серы, в частности:

- Для молекул $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ определить количественные характеристики поглощения, полуширин, уширений для всех исследованных в работе полос и на основе мультиспектрального анализа получить значения параметров эффективного дипольного момента.
- Продолжить исследование высоковозбужденных состояний $^M\text{S}^N\text{O}^K\text{O}$ ($M = 32, 33, 34, 36$; $N/K = 16, 17, 18$).
- Выполнить коррекцию ВПФ молекулы диоксида серы на основе высокоточных спектроскопических данных обо всех изотопологах.

Список литературы

1. Remarkable geochemical changes and degassing at Vouli crater lake, Ambae volcano, Vanuatu / P. Bani [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. — 2009. — Vol. 188, no. 4. — P. 347–357.
2. Venzk E. Report on Ambae (Vanuatu): techreport / Smithsonian Institution. — Bulletin of the Global Volcanism Network. — 2018. — Vol. 43, no. 2.
3. The detection of a hot molecular core in the Large Magellanic Cloud with ALMA / T. Shimonishi [et al.] // The Astrophysical Journal. — 2016. — Vol. 828, no. 1. — P. 72.
4. Lovas F. J. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXII. Sulfur Dioxide (SO₂) // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1985. — Vol. 14, no. 2. — P. 395–488.
5. Muller H. S. P. Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide, SO₂, in its ground vibrational and first excited bending states, $\nu_2=0, 1$, up to 2 THz / H. S. P. Muller, S. Brunken // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2005. — Vol. 232, no. 2. — P. 213–222.
6. Coudert L. High-resolution measurements of the ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands of SO₂ / L. Coudert, A. G. Maki, Wm. B. Olson // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1987. — Vol. 124, no. 2. — P. 437–442.
7. A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of ³²S¹⁶O₂ / J. M. Flaud [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1993. — Vol. 160, no. 1. — P. 272–278.
8. Sumpf B. Line intensity and self-broadening investigations in the 19 μ m ν_2 band of SO₂ // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 1999. — Vol. 55, no. 10. — P. 1931–1939.
9. Huang X. Empirical infrared line lists for five SO₂ isotopologues: ^{32/33/34/36}S¹⁶O₂ and ³²S¹⁸O₂ / X. Huang, W. D. Schwenke, J. L. Timothy // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2015. — Vol. 311, no. 2. — P. 19–24.

10. Huang X. Highly accurate potential energy surface, dipole moment surface, rovibrational energy levels, and infrared line list for $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ up to 8000 cm^{-1} / X. Huang, W. D. Schwenke, J. L. Timothy // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2014. — Vol. 140, no. 11. — P. 114–117.
11. Henningsen J. Revised molecular parameters for and from high resolution study of the infrared spectrum in the 7 – 8 μm wavelength region / J. Henningsen, A. Barbe, M.-R. D. Backer-Barilly // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2008. — Vol. 109, no. 15. — P. 2491–2510.
12. High resolution analysis of the rotational levels of the (000), (010), (100), (001), (020), (110) and (011) vibrational states of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ / W. J. Lafferty [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. — 2008. — Vol. 252, no. 1. — P. 72–76.
13. $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$: High-resolution analysis of the (030), (101), (111), (002) and (201) vibrational states; determination of equilibrium rotational constants for sulfur dioxide and anharmonic vibrational constants / W. J. Lafferty [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. — 2009. — Vol. 253, no. 1. — P. 51–54.
14. Flaud J. M. Line intensities for the ν_1 , ν_3 and $\nu_1 + \nu_3$ bands of $^{34}\text{SO}_2$ / J. M. Flaud, W. J. Lafferty, R. L. Sams // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2009. — Vol. 110, no. 9/10. — P. 669–674.
15. Spectre infrarouge haute résolution de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de la molécule $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ / A. Barbe [et al.] // Molecular Physics. — 1977. — Vol. 34, no. 1. — P. 127–130.
16. Analysis of the 4- μm $\nu_1 + \nu_3$ combination band of SO_2 / A. S. Pine [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1977. — Vol. 67, no. 1-3. — P. 386–415.
17. Guelachvili G. Analysis of the SO_2 absorption Fourier spectrum in regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm^{-1} / G. Guelachvili, O. Y. Naumenko,

- O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1987. — Vol. 125, no. 1. — P. 128–139.
18. Guelachvili G. On the analysis of some hyperweak absorption bands of SO_2 in the regions 1055 – 2000 and 2200 – 2550 cm^{-1} / G. Guelachvili, O. Y. Naumenko, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1988. — Vol. 131, no. 2. — P. 400–402.
 19. Equilibrium structure and potential function of sulfur dioxide from the microwave spectrum in the excited vibrational state / Y. Morino [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1964. — Vol. 13, no. 1-4. — P. 95–118.
 20. Riet R. van. Contribution a l'étude du spectre de rotation des molécules SO_2 isotopes // Annales de la Société scientifique de Bruxelles. — 1964. — Vol. 78. — P. 237–267.
 21. High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of SO_2 / S. P. Belov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1998. — Vol. 191, no. 1. — P. 17–27.
 22. Lovas F. J. Microwave spectral tables II. Triatomic molecules // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1978. — Vol. 7, no. 4. — P. 1445–1750.
 23. Lindenmayer J. The ν_1 bands of $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ and $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2$ from infrared-microwave double resonance / J. Lindenmayer, H. Jones, H. D. Rudolph // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1983. — Vol. 101, no. 1. — P. 221–228.
 24. Lindenmayer J. Diode laser and IR-MW double resonance spectroscopy of the ν_1 band of $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ / J. Lindenmayer, H. Jones, T. Volker // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1985. — Vol. 110, no. 2. — P. 357–363.
 25. Lindenmayer J. Laser spectroscopy of sulfur dioxide: The ν_1 band of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and the ν_3 band of $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ / J. Lindenmayer, H. Jones // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1987. — Vol. 126, no. 1. — P. 58–62.
 26. Riet R. van Spectre de rotattion de la molécule $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ / R. van Riet, G. Steenbeckeliers // Annales de la Société scientifique de Bruxelles. — 1984. —

Vol. 97, no. 1. — P. 117–153.

27. Минкин В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — М. : Феникс, 1997. — 560 с.
28. Born M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // *Annalen der Physik*. — 1927. — Vol. 389, no. 20. — P. 457–484.
29. Born M. Kopplung der Elektronen-und Kernbewegung in Molekeln und Kristallen // *Nachr. Akad. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl. (IIa)*. — 1951. — no. 6. — P. 1–3.
30. Watson J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // *Molecular Physics*. — 1968. — Vol. 15, no. 5. — P. 479–490.
31. Быков А. Д. Изотопозамещение в многатомных молекулах / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. — М. : Наука, 1985. — 160 с.
32. Bykov A. D. On isotope effects in polyatomic molecules / A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1981. — Vol. 85, no. 2. — P. 462–479.
33. Ландау Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1974. — 752 с.
34. Nielsen H. H. The Vibration-Rotation Energies of Molecules // *Reviews of Modern Physics*. — 1951. — Vol. 23, no. 2. — P. 90–136.
35. Makushkin Yu. S. Isotopic relationships for polyatomic molecules / Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // *Optics and Spectroscopy*. — 1975. — Vol. 39. — P. 629–636.
36. Любарский Г. Я. Теория групп и её применение в физике / Г. Я. Любарский. — М. :Физматгиз, 1958. — 354 с.
37. Longuet-Higgins H. C. The symmetry groups of non-rigid molecules // *Molecular Physics*. — 1963. — Vol. 6, no. 5. — P. 445–460.
38. Quack M. Detailed symmetry selection rules for reactive collisions // *Molecular Physics*. — 1977. — Vol. 34, no. 2. — P. 477–504.
39. Watson J. K. G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top

- molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Vol. 46, no. 5. — P. 1935–1949.
40. Ulenikov O. N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1986. — Vol. 119, no. 1. — P. 144–152.
 41. Intensities and Collision Broadening Parameters from Infrared Spectra / M. A. H. Smith [et al.]. — Vol. 3 / ed. by K. N. Rao. — Molecular Spectroscopy: Modern Research. — 1985. — 112 p.
 42. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2009. — Vol. 257, no. 2. — P. 137–156.
 43. Макушкин Ю. С. Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, А. И. Чеглоков. — Томск: Издательство Томского университета, 1990. — 248 с.
 44. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: пер. с англ.. — М. : ИИЛ, 1949. — 648 с.
 45. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. — М. : Наука, 1970. — 559 с.
 46. Колебания молекул / Л. М. Свердлов [и др.]. — М. : Наука, 1972. — 670 с.
 47. Re-analysis of the (100), (001), and (020) rotational structure of SO₂ on the basis of high resolution FTIR spectra / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2013. — Vol. 130. — P. 220–232.
 48. Camy-Peyret C. The interacting states (030), (110), and (011) of H₂¹⁶O / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 1976. — Vol. 59, no. 3. — P. 327–337.
 49. Modelling the anharmonic and Coriolis resonances within the six level

- polyad involving the ν_4 fundamental in the ro-vibrational spectrum of vinyl fluoride / N. Tasinato [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2012. — Vol. 113, no. 11. — P. 1240–1249.
50. High-Resolution Fourier Transform Spectra of CH₂D₂: Pentade of the Lowest Interacting Vibrational Bands ν_4 (A₁), ν_7 (B₁), ν_9 (B₂), ν_5 (A₂), and ν_3 (A₁) / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1994. — Vol. 167, no. 1. — P. 109–130.
 51. Зяткова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы ν_2 диоксида серы / А. Г. Зяткова, В. А. Замотаева, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. — 2018. — Vol. 3, no. 4. — P. 263–267.
 52. First detection of H₂³⁶S in the infrared region / V. A. Zamotaeva [et al.] // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2018. — P. 206.
 53. Zamotaeva V. A. High resolution FTIR spectrum of ³²S¹⁶O₂ in the region of the ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands: line intensities and half-widths // XIX^e Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur. Book of Abstracts. — 2018. — P. 59.
 54. Albert S. Intensities and Collision Broadening Parameters from Infrared Spectra / S. Albert, K. K. Albert, M. Quack. — Vol. 2 / ed. by M. Quack and F. Merkt. — Handbook of High-resolution Spectroscopy. — 2011. — 965–1019 p.
 55. Nwaboh J. A. Line strength and collisional broadening coefficients of H₂O at 2.7 μ m for natural gas quality assurance applications / J. A. Nwaboh, O. Werhahn, V. Ebert // Molecular Physics. — 2014. — Vol. 112, no. 18. — P. 2451–2461.
 56. Tran H. Erratum to «Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles» / H. Tran, N. H. Ngo, J. M. Hartmann // Molecular Physics. — 2013. — Vol. 134. — P. 104.
 57. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) / J. Tennyson [et al.] //

- Pure and Applied Chemistry. — 2014. — Vol. 86, no. 12. — P. 1931–1943.
58. Davis S. Fourier Transform Spectrometry / S. Davis, M. C. Abrams, J. W. Brault. — San Diego : Academic Press, 2001. — 266 p.
 59. Pickett H. M. Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines // The Journal of Chemical Physics. — 1980. — Vol. 73, no. 12. — P. 6090–6094.
 60. Rautian S. G. The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines / S. G. Rautian, T. T. Sobelman, J. M. Hartmann // Soviet Physics Uspekhi. — 1967. — Vol. 9, no. 5. — P. 701–716.
 61. Varghese P. L. Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution / P. L. Varghese, R. K. Hanson // Applied Optics. — 1984. — Vol. 23, no. 14. — P. 14.
 62. Papousek D. Fourier Transform Spectrometry / D. Papousek, H. R. Aliev. — Prague : Academia, 1982. — 324 p.
 63. Flaud J. M. Vibration-Rotation Intensities in H₂O-Type Molecules Application to the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 Bands of H₂O / J. M. Flaud, C. Camy-Peyret // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1975. — Vol. 55. — P. 278–310.
 64. N₂-, O₂- and He-collision-induced broadening of sulfur dioxide ro-vibrational lines in the 9.2 μm atmospheric window / N. Tasinato [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2014. — Vol. 118. — P. 373–379.
 65. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition / L. S. Rothman [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 1998. — Vol. 60, no. 5. — P. 665–710.
 66. Ro-vibrational study of the (030) state of sulfur dioxide / V. A. Zamotaeva [et al.] // 25th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2017. — P. 277.
 67. A long path cell for the Fourier spectrometer Bruker IFS 120 HR: application to the weak $\nu_1 + \nu_2$ and $3\nu_2$ bands of carbon disulfide / T. Ahonen [et al.] //

- Journal of Molecular Spectroscopy. — 1997. — Vol. 181, no. 181. — P. 279–286.
68. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of D₂O in the Region Near 0.97 μm / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2001. — Vol. 210, no. 1. — P. 18–27.
 69. High resolution study of the $\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ «hot» bands and ro-vibrational re-analysis of the $\nu_1 + \nu_2 / \nu_2 + \nu_3 / 3\nu_2$ polyad of the ³²SO₂ molecule / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2011. — Vol. 112, no. 3. — P. 486–512.
 70. Zamotaeva V. A. High resolution analysis of S¹⁸O₂ spectrum: The ν_1 and ν_3 interacting bands / V. A. Zamotaeva, Yu. V. Krivchikova, S. A. Zhdanovich // Abstracts of XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy. — 2015. — P. 25.
 71. High resolution analysis of S¹⁸O₂ and S¹⁶O¹⁸O spectrum: The ν_1 and ν_3 interacting bands / O. N. Ulenikov [et al.] // 24th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2015. — P. 201.
 72. Study of spectroscopic properties of XY₂ molecules on the basis of the high order operator perturbation theory / O. N. Ulenikov [et al.] // 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2014. — P. 258.
 73. Bykov A. D. On the displacements of centers of vibration-rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules / A. D. Bykov, S. Makushkin, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1982. — Vol. 93, no. 1. — P. 46–54.
 74. First high resolution analysis of the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of S¹⁸O₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2016. — Vol. 179. — P. 187–197.
 75. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database / L. S. Rothman [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. —

2009. — Vol. 110, no. 9/10. — P. 533–572.
76. High resolution analysis of $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ spectra: The ν_1 and ν_3 interacting bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2015. — Vol. 166. — P. 166.
 77. Savchenko V. N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of the irreducible tensorial set / V. N. Savchenko, O. N. Ulenikov // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 1987. — Vol. 20. — P. 67–83.
 78. High-resolution study of sulfur dioxide: $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ and $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in the region of 1800 - 2800 cm^{-1} / E. S. Bekhtereva [et al.] // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2016. — P. 60.
 79. Study of the high-resolution spectrum of the $2\nu_3$ band of the $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ molecule / V. A. Zamotaeva [et al.] // Russian Physics Journal. — 2017. — Vol. 60, no. 1. — P. 1–6.
 80. First high resolution analysis of the $2\nu_1$, $2\nu_3$ and $\nu_1 + \nu_3$ bands of S^{18}O_2 / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2016. — Vol. 185. — P. 12–21.
 81. Saveliev V. N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of irreducible tensorial sets / V. N. Saveliev, O. N. Ulenikov // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. — 1987. — Vol. 20, no 1. — P. 67–83.
 82. Zamotaeva V. A. Study of the absorption characteristics of transitions in the HOT $2\nu_2 - \nu_2$ band of the $^{34}\text{SO}_2$ molecule // Russian Physics Journal. — 2018. — Vol. 61, no 4. — P. 790–795.
 83. Study of the high resolution spectrum of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: The ν_1 and ν_3 bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2016. — Vol. 168. — P. 29–39.
 84. High resolution study of the rotational structure of doubly excited vibrational

- states of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: The first analysis of the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Vol. 189. — P. 344–350.
85. On the 'expanded local mode' approach applied to the methane molecule: isotopic substitution $\text{CH}_2\text{D}_2 \leftarrow \text{CH}_4$ / O. N. Ulenikov [et al.] // Molecular Physics. — 2011. — Vol. 109, no. 17-18. — P. 2111–2130.
 86. Efremov Y. S. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of Morse oscillators // Optics and Spectroscopy. — 1977. — Vol. 43. — P. 693–694.
 87. Efremov Y. S. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of the Sturm-Liouville equation for a Morse oscillator // Optics and Spectroscopy. — 1978. — Vol. 44. — P. 115–117.
 88. Lee T. J. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for CH_4 and isotopomers / T. J. Lee, J. M. L. Martin, P. R. Taylor // The Journal of Chemical Physics. — 1995. — Vol. 102. — P. 254–261.
 89. Halonen L. Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide / L. Halonen, T. Carrington // The Journal of Chemical Physics. — 1988. — Vol. 88. — P. 4171–4185.
 90. Hougen J. T. The vibration-rotation problem in triatomic molecules allowing for a large-amplitude bending vibration / J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1970. — Vol. 34. — P. 136–172.
 91. Бехтерева Е. С. Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул: Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Е. С. Бехтерева. — Томск: ГОУ ВПО Томский государственный университет, 2008. — 310 с.
 92. Sulfur dioxide intramolecular potential function: multi-isotopic calculations / P. A. Glushkov [et al.] // 26th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2019. — P. 331.

93. Zuniga J. Optimal generalized internal vibrational coordinates and potential energy surface for the ground electronic state of SO₂ / J. Zuniga, A. Bastida, A. Requena // The Journal of Chemical Physics. — 2001. — Vol. 115, no. 1. — P. 254–261.
94. High resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600–2900 cm⁻¹ region: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 - \nu_2$ bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2012. — Vol. 113, no. 7. — P. 500–517.
95. High resolution analysis of the (111) vibrational state of SO₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2014. — Vol. 144. — P. 1–10.
96. High resolution study of the $3\nu_1$ band of SO₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2009. — Vol. 255, no. 2. — P. 111–121.
97. Analysis of highly excited «hot» bands in the SO₂ molecule: $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ / O. N. Ulenikov [et al.] // Molecular Physics. — 2010. — Vol. 108, no. 10. — P. 1253–1261.
98. High resolution FTIR study of ³⁴S¹⁶O₂: Re-analysis of the bands $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$ and first analysis of the hot band $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2016. — Vol. 319. — P. 17–25.
99. High resolution FTIR study of ³⁴S¹⁶O₂: The bands $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2016. — Vol. 169. — P. 49–57.
100. First high resolution analysis of the $3\nu_1$ band of ³⁴S¹⁶O₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2016. — Vol. 319. — P. 50–54.
101. First far-infrared high-resolution analysis of the ν_2 band of sulphur dioxide ³²S¹⁶O¹⁸O and ³²S¹⁸O₂ / F. Gueye [et al.] // Molecular Physics. — 2016. — Vol. 114, no. 19. — P. 2769–2776.
102. Study of highly excited ro-vibrational states of S¹⁸O₂ from «hot» transitions: The bands $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$, and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ / O. N. Ulenikov

- [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Vol. 196. — P. 159–164.
103. High resolution FTIR spectroscopy of sulfur dioxide in the 1550–1950 cm^{-1} region: First analysis of the $\nu_1 + \nu_2 / \nu_2 + \nu_3$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and experimental line intensities of ro-vibrational transitions in the $\nu_1 + \nu_2 / \nu_2 + \nu_3$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ and $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Vol. 203. — P. 377–391.
104. First rotational analysis of the (111) and (021) vibrational state of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ from the «hot» $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Vol. 202. — P. 98–103.