



HAL
open science

High resolution molecular spectroscopy of the sulfur-containing XY₂ type molecules.

O.V. Gromova

► **To cite this version:**

O.V. Gromova. High resolution molecular spectroscopy of the sulfur-containing XY₂ type molecules.. Atomic Physics [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne; Université d'Etat de Tomsk, 2010. English. NNT: . tel-00534459

HAL Id: tel-00534459

<https://theses.hal.science/tel-00534459>

Submitted on 9 Nov 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE
UNIVERSITÉ D'ÉTAT DE TOMSK

THÈSE

présentée par :
GROMOVA OLGA

pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN PHYSIQUE

**HIGH RESOLUTION MOLECULAR SPECTROSCOPY OF
THE SULFUR-CONTAINING XY_2 TYPE MOLECULES.**

Soutenue le 11 mars 2010

Commission d'examen :

Aleksandr BYKOV	Professeur, Tomsk, IAO	Président du Jury
Vladimir PICHUGIN	Professeur, Tomsk, TPU	Rapporteur
Irina SOKOLOVA	Professeur, Tomsk, SP-TI	Examineur
Viktor TARASENKO	Professeur, Tomsk, IHCE	Examineur
Elena BEKHTEREVA	Professeur, Tomsk, TSU	Co-Directrice
Claude LEROY	Maître de Conférences, Dijon, UB-ICB	Co-Directeur
Oleg ULENIKOV	Professeur, Tomsk, TSU	Co-Directeur

Co-Directeurs de thèse :

Elena BEKHTEREVA	Professeur, Tomsk, TSU	Co-Directrice
Claude LEROY	Maître de Conférences, Dijon, UB-ICB	Co-Directeur
Françoise MICHELOT	Professeur, Dijon, UB-ICB	Co-Directrice
Oleg ULENIKOV	Professeur, Tomsk, TSU	Co-Directeur

Rapporteurs :

Vladimir PICHUGIN	Professeur, Tomsk, TPU
Aleksander SKALOZUB	Professeur, Dnepropetrovsk, USC-TU

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE-UMR CNRS 5209
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE, 9 AVENUE A. SAVARY - 21078 DIJON - FRANCE

LABORATORY OF MOLECULAR SPECTROSCOPY
TOMSK STATE UNIVERSITY, 36 AVENUE LÉNINE, 634050 TOMSK, RUSSIE

Université de Bourgogne
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
Tomsk State University
Laboratory of Molecular Spectroscopy

Gromova Olga

High resolution molecular spectroscopy of the
sulfur-containing XY_2 type molecules

Contents

Summary	3
References	46

Summary

Spectroscopy is one of the main sources of quantitative information about quantum-mechanical characteristics of microworld objects. In particular, the methods of molecular spectroscopy allow one to study the structure and internal dynamics of molecules. For the last time, the development of laser and Fourier spectrometers and their innovation into experience have increased the flux of high-resolution spectroscopic information that in its turn helps to study in more details the physical processes occurring in molecules. For these reasons, the spectroscopic information is widely used for many problems in astrophysics, atmospheric optics, in physics of semiconductors and some others, scientific as well as technical ones. The study of spectra is of great importance for chemists investigating molecular structure, the nature of chemical bonds, the kinetics of chemical reactions etc. Thereby, there appear many questions concerning the analysis of molecular spectra, such as the interpretation of spectra and the determination of the fundamental properties of molecules etc.

A comprehensive information about molecules could be obtained by solving the corresponding Schrödinger equation. However, for the present, to solve a complete ro-vibronic Schrödinger equation for many-atom molecules is not possible. This explains an increasing interest to the qualitative determination of the parameters of molecular potential functions which as known characterize the internal dynamics of molecules. This is why, to have a correct information about molecular potential function is very important for understanding the processes occurring in molecules.

In connection with the above-said, the laboratory of molecular spectroscopy of Tomsk State University in collaboration with the Interdisciplinary Laboratory Carnot of University of Bourgogne have started to develop one of the modifications of the so-called semi-empiric method for the determination of the intramolecular potential function for many-atom molecules based on fitting the parameters of the model potential function to the high-resolution experimental data.

Thereby, the importance of a precise study of ro-vibrational spectra of many-atom molecules, the development of new non-traditional approaches and improvement of the existing methods to analyse ro-vibrational high-resolution spectra becomes natural.

The present work is devoted to the theoretical study of high-resolution spectra of the sulphur-containing XY_2 type asymmetric top molecules of C_{2v} symmetry, namely, sulphur dioxide SO_2 molecules, hydrogen sulphide H_2S , and its deuterated modifications.

Hydrogen sulphide molecule is a striking representative of this group and, besides of this, it contains light nuclei of hydrogen and, as a consequence, all the spectroscopic effects characteristic for this type of molecules are presented in its spectra. In comparison with H_2S , a sulphur dioxide SO_2 molecule is more heavy, and consequently, those methods that are efficient for light molecules, are all the more suitable for this type of molecules. Thus, these molecules, H_2S and SO_2 , could be considered as "testing" ones for the approbation of the correctness of the methods to study spectra.

From the application point of view, hydrogen sulphide and sulphur dioxide, concern substances polluting the atmosphere. Sulphurous anhydride (SO_2) is a gas generated during combustion of sulfur-containing fuel, as well as during different production processes, for e.g. melting of sulphide ore. Sulphurous gas is harmful not only for the environment, but also for a human being. In the atmosphere the sulphurous gas reacts with water vapour, and this leads to the for-

mation of a secondary pollutant - sulfuric acid, (H_2SO_4). Hydrogen sulphide (H_2S) is present in the atmosphere of giant-planets and is one of the industrial pollutants of the earth atmosphere. In this connection, the study of ro-vibrational spectra of such type of molecules is of great importance for many problems of physics, astronomy, meteorology and atmospheric optics.

In accordance with the above said, **the goal of the present work** is to apply, proceeding from the modern understanding of the theory of molecular spectra, the method of effective Hamiltonian to the analysis of high-resolution ro-vibrational spectra of hydrogen sulphide and sulphur dioxide molecules, and on this basis to determine the parameters of intramolecular potential function of these molecules. The concrete realisation of the given goal consists in solving the following tasks:

- analysis of the fine structure of high-resolution spectra of hydrogen sulphide, its deuterated modifications and sulphur dioxide registered for the first time or with considerably better characteristics than those registered earlier to obtain new information about excited vibrational state of these molecules;
- development and practical realisation of the original procedure for the identification of very weak ro-vibrational bands for which the traditional method of combination differences is not applicable;
- determination of the parameters of intermolecular potential function of hydrogen sulphide and sulphur dioxide molecules on the basis of the experimental data of ro-vibrational spectra of H_2S , D_2S , HDS and SO_2 molecules;
- application of $U(p+1)$ formalism to develop the vibrational Hamiltonian, calculation of the vibrational energies of XY_2 (D_2S) type of molecules and calculation of the dissociation energy of this molecule basing on the obtained Hamiltonian parameters.

Basic content

The russian version of this thesis consists of Introduction, five chapters, and Conclusion containing in total 150 pages including 32 figures, 44 tables and the list of references of 118 units. The main content of the thesis is published in [1]-[9].

The first chapter of the thesis is devoted to the description of the principals and some methods of the ro-vibrational theory necessary for the understanding of the original part of the work including the method of construction of quantum-mechanical Hamiltonian in the intermolecular coordinates for an arbitrary many-atomic molecule; the method of solving the ro-vibrational problem using the effective rotational operators; the basic overview about the operator perturbation theory.

The second chapter of the thesis is devoted to the theoretical investigation of a number of ro-vibrational spectra of H_2S molecule registered for the first time in a wide spectral region [10]-[31].

The high-resolution spectra of H_2S molecule studied in this chapter are of great interest for the following reasons. First, it is a light molecule, and as a rule, all the effects and particularities in the absorption spectra of such type of molecules are most impressively exhibited, that is why they are the most convenient objects for the approbation of the developed models and for the test of the predictive ability of the approaches used. Second, H_2S is one of the representatives of molecules satisfying the local mode approximation, and from this point of view the analysis of spectra of this molecule is of great interest. Third, it is for the reason of applied character, namely, hydrogen sulphide molecule plays an important role in such branches of physics as astrophysics, ecology and etc.

In the first paragraph the results of the high resolution analysis of the H_2S spectrum in the longer wavelength region have been presented, namely, $5700 - 6650 \text{ cm}^{-1}$, where the $\nu = 2.5$ polyad is located [1]. It should be noted, that the high resolution spectroscopy study in this

region was discussed without any details in Ref. [10]. As was mentioned in [1], transitions of the five bands of this $v = 2.5$ polyad, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $3\nu_2 + \nu_3$ and $5\nu_2$, have been assigned with the maximum values of quantum numbers J equal to 8 for the first 4 bands and 12 for the last one. Table 1 presents the statistical information on the investigated band.

The high-resolution spectra of H_2S in the $5000 - 6700 \text{ cm}^{-1}$ region were recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform spectrometer (Hefei, China). The absorption path length was 105 m, and the pressure was 2076 Pa. The line positions were calibrated using H_2O lines. The accuracy of line positions was estimated to be 0.002 cm^{-1} . Hydrogen sulfide molecule (H_2S) is an asymmetric top molecule with C_{2v} symmetry, the vibrational states (210), (012), (130), (050) are the symmetric states and (111), (031) are antisymmetric (the value of the asymmetry parameter is $\kappa \simeq 0.532$). For this reason the selection rules are:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm(2n + 1); \Delta K_c = \pm(2m + 1) \quad (1)$$

for the $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $5\nu_2$ and $\nu_2 + 2\nu_3$ bands, and

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 2n; \Delta K_c = \pm(2m + 1) \quad (2)$$

for the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ and $3\nu_2 + \nu_3$ bands. In Eqs. 1- 2, n and $m = 0, 1, 2, \dots$. When $n = m = 0$, the transitions are "allowed", otherwise they are so-called "forbidden" transitions.

Due to the presence of Fermi and Coriolis type resonance interactions between all the states in the studied polyad, it is necessary to apply the effective Hamiltonian in the following form

$$H^{v.-r.} = \sum_{v,v'} H^{vv'} |v\rangle \langle v'|$$

$$H^{vv'} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ W & D & F & - & C & - \\ D & W & - & - & C & C \\ F & - & W & F & C & C \\ - & - & F & W & - & C \\ C & C & C & - & W & F \\ - & C & C & C & F & W \end{vmatrix} \quad (3)$$

Here $v, v' = 1, 2, \dots, 6$ and $|1\rangle = (210)$, $|2\rangle = (012)$, $|3\rangle = (130)$, $|4\rangle = (050)$, $|5\rangle = (111)$ and $|6\rangle = (031)$. W denotes the diagonal operator matrix elements of $H^{vv'}$; F and D denotes the Fermi and Darling-Dennison type interactions; C corresponds to one of the two Coriolis type interactions, which connect the vibrational states $(v_1 v_2 v_3)$ and $(v_1 \pm 1 v_2 v_3 \mp 1)$, or $(v_1 v_2 v_3)$ and $(v_1 v_2 \pm 2 v_3 \mp 1)$. The diagonal blocks in expression (3) describe the rotational structures of isolated vibrational states and have the form of Watson's operators [32] in A reduction and I^r representation:

$$H^{vv} = E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2$$

$$- \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6$$

$$+ H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4]_+$$

$$+ L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8$$

$$+ [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^2 J^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + \dots \quad (4)$$

The operators which describe Fermi-type interactions (Darling-Dennison interaction between states (210) and (012), as well), are presented in the form of

$$H_F^{vv'} = F^{vv'} + F_K^{vv'} J_z^2 + \dots$$

$$+ F_{xy}^{vv'} J_{xy}^2 + F_{xyK}^{vv'} [J_{xy}^2, J_z^2]_+ + F_{xyJ}^{vv'} J_{xy}^2 J^2 + \dots \quad (5)$$

The Coriolis-type interaction operators are in the following form:

$$\begin{aligned}
H_{C_y}^{vv'} = & 2(C_{\zeta^y}^{vv'})^{vv'} iJ_y + C_{yK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2]_+ + C_{yJ}^{vv'} iJ_y J^2 + C_{yKK}^{vv'} [iJ_y, J_z^4]_+ \\
& + C_{yJK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2 J^2]_+ + C_{yJJ}^{vv'} iJ_y J^4 + \dots + C_{xz}^{vv'} [J_x, J_z]_+ \\
& + C_{xzK}^{vv'} [[J_x, J_z]_+, J_z^2]_+ + C_{xzJ}^{vv'} [J_x, J_z]_+ J^2 + \dots \\
& + C_{yxy}^{vv'} [iJ_y, J_{xy}^2]_+ + \dots
\end{aligned} \tag{6}$$

Here $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ and $[A, B]_+ = AB + BA$.

For illustration, Fig. 1 shows the overview spectra of H₂S molecule in the region of the second hexade $v = 2.5$.

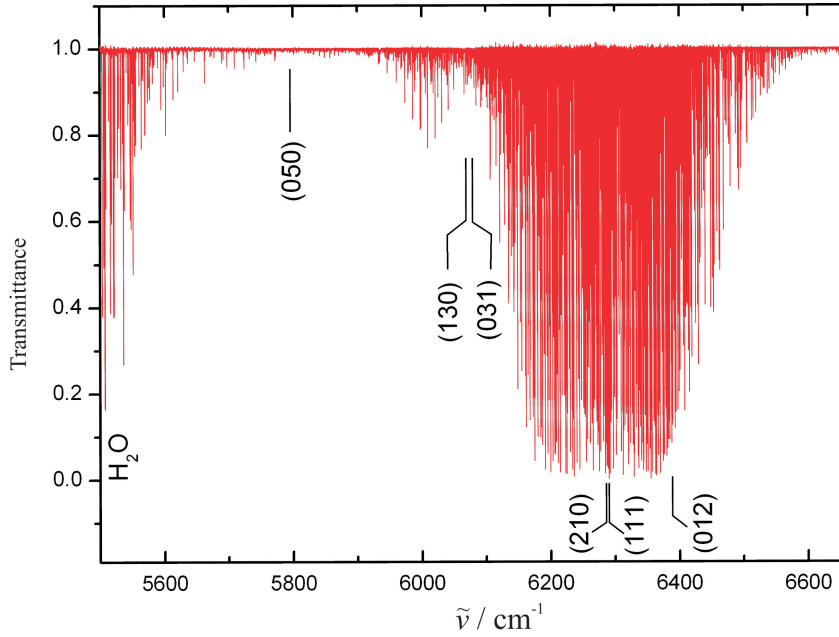


Fig. 1: Overview spectrum of H₂S in the 5500-6650 cm⁻¹ region.

Assignments of the transitions were made with the Ground State Combination Differences method and the ground state energies were calculated on the base of the parameters from Ref. [12]. As the result of the assignments, altogether more than 1700 transitions for five states were assigned. The theoretical analysis was fulfilled with a Hamiltonian model (3) - (6) which takes into account numerous resonance interactions between all the vibrational states in this polyad. As the result, altogether 80 fitted parameters were derived (33 parameters of the diagonal blocks and 47 resonance interaction parameters) which reproduce 505 initial upper energy levels with *rms* deviation of 0.0019 cm⁻¹. The obtained parameters are presented in Tables 2-3 together with their 1σ statistical confidence intervals. The parameters presented in these tables without confidence intervals were constrained to their initial predicted values. Columns 2 of Tables 2 and 3 show, for comparison, the spectroscopic parameters of the (010) and (030) vibrational states which are reproduced from Refs. [15] and [18], respectively. One can see satisfactory correlations in the parameters of the states discussed in the present study, not only among themselves, but also with the corresponding parameters of the ground and (020) vibrational states.

Table 1: Statistical information on the investigated bands of the H₂S molecule.

Band	Center (cm ⁻¹)	Number of transitions	Number of levels	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$
1	2	3	4	5	6
$2\nu_1 + \nu_2$	6288.1456	579	152	18	9
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	6289.1741	709	165	18	9
$\nu_2 + 2\nu_3$	6385.1381	25	6	9	4
$\nu_1 + 3\nu_2$	6074.5824	196	79	13	8
$3\nu_2 + \nu_3$	6077.5942	158	69	11	9
$5\nu_2$	5797.2372	57	34	13	4

Table 2: Spectroscopic parameters of vibrational states of the H₂S molecule (in cm⁻¹).

Parameter	(010)	(210)	(111)	(012)
1	2	3	4	5
E	1182.576821	6272.881 (945)	6250.70906 (102)	6356.336 (239)
A	10.7220780	10.37214 (806)	10.45856 (342)	10.45391 (930)
B	9.2244497	8.96572 (645)	9.04397 (398)	9.01957 (189)
C	4.6688610	4.59355 (267)	4.61507 (308)	4.54698 (270)
$\Delta_K \times 10^3$	4.5579033	4.1116 (217)	4.5357 (111)	4.9135 (600)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2.7348452	-2.6217148	-2.7071248	-2.7925348
$\Delta_J \times 10^3$	0.75614258	0.71789942	0.72273 (245)	0.78058540
$\delta_K \times 10^3$	-0.019544	-0.02330	-0.04392	-0.06454
$\delta_J \times 10^3$	0.3473094	0.336757	0.325390 (158)	0.352211
$H_K \times 10^6$	2.6294	2.7530	2.4300	2.1070
$H_{KJ} \times 10^6$	0.99673	0.92727	1.28097	1.63467
$H_{JK} \times 10^6$	-1.85037	-1.82803	-1.89524	-1.96245
$H_J \times 10^6$	0.374766	0.344374	0.352974	0.361574
$h_K \times 10^6$	2.12233	1.99135	2.04510	2.09885
$h_{JK} \times 10^6$	-0.62452	-0.63922	-0.66345	-0.68768
$h_J \times 10^6$	0.186968	0.164964	0.176244	0.187524
$L_K \times 10^9$	-9.9918	-6.8682	-5.1122	-3.3562
$L_{KKJ} \times 10^9$	12.641	7.523	5.308	3.093
$L_{KJ} \times 10^9$	-6.4092	-5.0620	-4.5142	-3.9664
$L_{KJJ} \times 10^9$	1.4788	1.3594	1.5801	1.8008
$L_J \times 10^9$	-0.21671	-0.21753	-0.21753	-0.21753
$l_K \times 10^9$	-4.3308	-6.2644	-4.6584	-3.0524
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.5267	-0.5267	-0.5267	-0.5267
$l_{JK} \times 10^9$	0.47523	0.47523	0.47523	0.47523
$l_J \times 10^9$	-0.10858	-0.10858	-0.10858	-0.10858
$P_K \times 10^{12}$	16.806	16.806	16.806	16.806
$p_K \times 10^{12}$	11.616	11.616	11.616	11.616

Table 2: (continued.)

Parameter	(030)	(130)	(031)	(050)
1	2	3	4	5
E	3513.79087	5992.281(955)	6116.0567(108)	5923.605(955)
A	11.540152	11.3575(136)	11.15087(403)	12.3790(156)
B	9.6863681	9.58319(743)	9.58703(340)	10.24670(573)
C	4.5478783	4.43859(345)	4.41038(352)	4.42634(269)
$\Delta_K \times 10^3$	6.94186	6.7958(670)	6.8874067	10.7498(595)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-3.97768	-3.9211148	-4.0065248	-5.667792
$\Delta_J \times 10^3$	1.037139	1.0180174	1.03759(316)	1.40059
$\delta_K \times 10^3$	0.323995	0.322117	0.301497	0.779997
$\delta_J \times 10^3$	0.486891	0.481615	0.49691(178)	0.672056
$H_K \times 10^6$	8.022	8.0838	7.7608	17.810647
$H_{KJ} \times 10^6$	-0.7639	-0.79863	-0.44493	-4.482468
$H_{JK} \times 10^6$	-2.9783	-2.96713	-3.03434	-4.790861
$H_J \times 10^6$	0.71176	0.696564	0.705164	1.249548
$h_K \times 10^6$	5.1642	5.09871	5.15246	9.877821
$h_{JK} \times 10^6$	-1.1669	-1.17425	-1.19848	-2.080000
$h_J \times 10^6$	0.35503	0.344028	0.355308	0.621793
$L_K \times 10^9$	-29.45	-27.8882	-26.1322	-59.426932
$L_{KKJ} \times 10^9$	27.259	24.7000	22.4850	36.956026
$L_{KJ} \times 10^9$	-7.5	-6.8264	-6.2786	2.841736
$L_{KJJ} \times 10^9$	2.5820	2.5223	2.7430	3.561581
$L_J \times 10^9$	-0.45511	-0.45552	-0.45552	-0.819964
$l_K \times 10^9$	-10.851	-11.8178	-10.2118	-15.472476
$l_{KJ} \times 10^9$	2.555	2.555	2.555	11.130947
$l_{JK} \times 10^9$	0.7	0.7	0.7	0.772407
$l_J \times 10^9$	-0.23	-0.23	-0.23	-0.416529

Values in parentheses are the 1σ statistical confidence intervals. Values of parameters presented in columns 3 - 5 without confidence intervals were constrained at their initial values.

Table 3: Parameters of resonance interactions between the states of the $v = 2.5$ polyad of the H_2S molecule (in cm^{-1}).

Fermi type interactions					
Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
F^{1-2}	47.70	$F_J^{1-2} \times 10^2$	-0.823(183)		
$F_{xy}^{1-2} \times 10^2$	-0.509(185)	$F_{xyK}^{1-2} \times 10^4$	-0.4767(745)	$F_{xyJ}^{1-2} \times 10^4$	0.2812(137)
F^{1-3}	107.296(985)	F_K^{1-3}	-0.33712(665)	F_J^{1-3}	-0.06061(212)
		F_{xy}^{1-3}	-0.02808(214)		
F_K^{2-3}	0.21331(805)	$F_{KK}^{2-3} \times 10^3$	0.5623(493)		
F^{5-6}	81.60	F_K^{5-6}	-0.19883(149)	F_J^{5-6}	-0.11022(251)
		$F_{KK}^{5-6} \times 10^3$	0.3134(104)		
$F_{xy}^{5-6} \times 10$	-0.67886(914)	$F_{xyK}^{5-6} \times 10^3$	-5.131(672)	$F_{xyJ}^{5-6} \times 10^3$	6.354(382)
		$F_{xyKK}^{5-6} \times 10^5$	-0.15056(907)		
F^{3-4}	146.841(796)	F_K^{3-4}	-0.4242(105)	F_J^{3-4}	-0.13007(449)
$F_{KK}^{3-4} \times 10^3$	1.1182(541)	$F_{JK}^{3-4} \times 10^3$	-0.6152(262)	F_{xy}^{3-4}	-0.14770(553)
		$F_{xyKK}^{3-4} \times 10^5$	-0.1894(167)		
Coriolis type interactions					
Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
$2(C\zeta^y)^{1-5}$	0.15105(277)	$C_{yK}^{1-5} \times 10^2$	0.3674(222)	$C_{yJ}^{1-5} \times 10^2$	0.5862(521)
$C_{yKK}^{1-5} \times 10^4$	-0.1762(126)	$C_{yJK}^{1-5} \times 10^4$	0.2612(173)	C_{xz}^{1-5}	-0.23790(256)
$C_{xzK}^{1-5} \times 10^3$	-0.2421(116)	$C_{xzJ}^{1-5} \times 10^3$	-0.1419(178)	$C_{xzJK}^{1-5} \times 10^6$	1.0959(616)
$2(C\zeta^y)^{2-5}$	-0.150	$C_{yK}^{2-5} \times 10^3$	-5.874(311)	$C_{yJ}^{2-5} \times 10^3$	-0.6684(660)
C_{xz}^{2-5}	-0.11070(216)	$C_{xzK}^{2-5} \times 10^3$	-0.08120(926)	$C_{xzJ}^{2-5} \times 10^3$	0.4499(168)
		$C_{xzJ}^{2-6} \times 10^3$	-0.3021(253)		
$2(C\zeta^y)^{3-6}$	0.150	C_{xz}^{3-6}	-0.15734(439)		
$2(C\zeta^y)^{4-6}$	-0.6460(138)	$C_{yK}^{4-6} \times 10^3$	1.8249(935)	$C_{yJ}^{4-6} \times 10^3$	-0.1972(186)
C_{xz}^{4-6}	-0.12553(784)	$C_{xzK}^{4-6} \times 10^3$	0.2417(145)	$C_{xzJ}^{4-6} \times 10^3$	-0.5767(448)
		$C_{xzJJ}^{4-6} \times 10^6$	1.262(238)		

In this chapter we also present the results of the high-resolution analysis of the spectral region where the absorption bands of the $v = 3$ polyad are located (Fig. 2). It should be mentioned, that the analysis of this polyad has not been fully carried out yet, if to exclude the analysis with $J^{max.}$ up to 7 or 8 mentioned only in [19] as well as for $v = 2.5$ polyad.

Investigated high-resolution spectrum of H_2S in the region $7300\text{-}7900\text{ cm}^{-1}$ was recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform spectrometer at room temperature and resolution 0.015 cm^{-1} in Laboratory of Bond Selective Chemistry (Hefei, China). The absorption path length and the gas pressure were 105 m and 2076 Pa, respectively. The line positions were calibrated using H_2O and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ lines.

An overview of the spectrum in the region $7300\text{-}7900\text{ cm}^{-1}$ is presented in Fig. 2 were $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $3\nu_1$, $\nu_1 + 2\nu_3$ and $2\nu_1 + 2\nu_2$ bands of the $v = 3$ polyad of H_2S molecule are located.

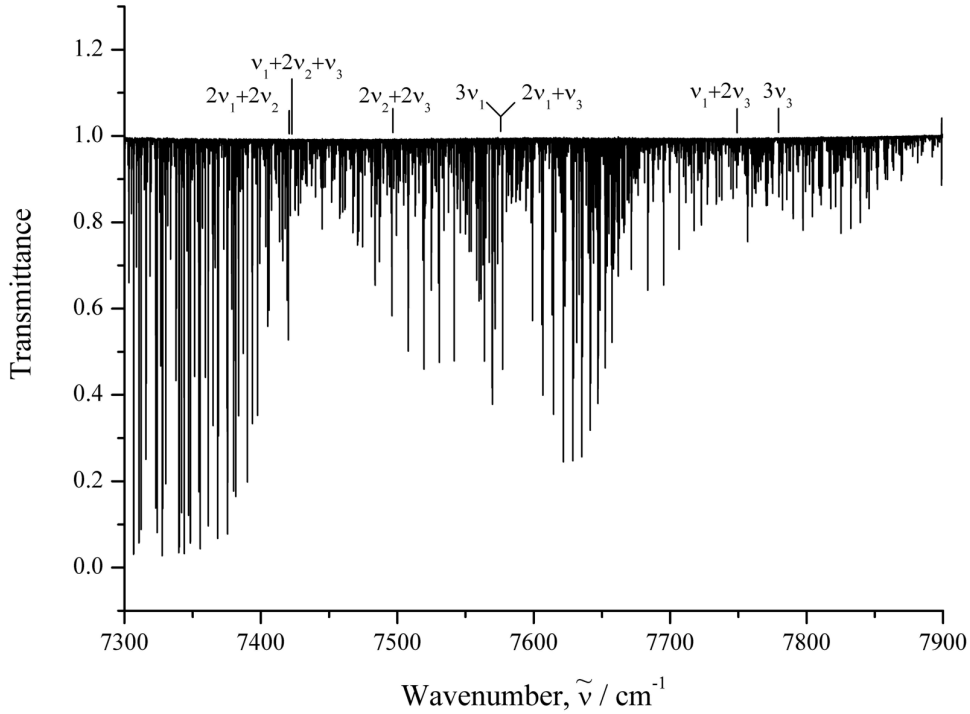


Fig. 2: Survey spectrum of H_2S molecule in the region of $7000\text{-}7990\text{ cm}^{-1}$.

As the analysis shows, there are strong Fermi and Coriolis type resonance interactions between all states of $v = 3$ polyad.

On this reason, the Hamiltonian used for the analysis of the experimental data should have the form (3). In our case $i, j = 1, \dots, 7$ and it is denoted: $|1\rangle = (300, A_1)$, $|2\rangle = (220, A_1)$, $|3\rangle = (022, A_1)$, $|4\rangle = (102, A_1)$, $|5\rangle = (201, B_1)$, $|6\rangle = (121, B_1)$, $|7\rangle = (003, B_1)$.

The next diagram in Eq.(7) clarifies the structure of the matrix of effective Hamiltonian (3):

$$H^{vv'} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ W & F & - & D & C & - & - \\ F & W & D & - & C & C & - \\ - & D & W & F & - & C & C \\ D & - & F & W & C & C & C \\ C & C & - & C & W & F & D \\ - & C & C & C & F & W & - \\ - & - & C & C & D & - & W \end{pmatrix} \quad (7)$$

Here index W denotes the diagonal operator matrix elements $H^{vv'}$; F and D denotes the Fermi and Darlig- Dennison type interactions; and C corresponds to one of the two Coriolis type

interactions, which connect the vibrational states $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ and $(\nu_1 \pm 1 \nu_2 \nu_3 \mp 1)$ or $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ and $(\nu_1 \nu_2 \pm 2 \nu_3 \mp 1)$. Strongly speaking, the vibrational states, $(140, A_1)$, $(041, B_2)$ and $(060, A_1)$ should be also added to the right-hand side of Eq. (3). However, as the analysis shows, the lines of these three bands are too weak to be recorded in our experiment, and only a few of the rovibrational levels belonging to seven above mentioned vibrational states can be perturbed by the $(140, A_1)$, $(041, B_2)$ and $(060, A_1)$. On this reason these states are taken into account in our Hamiltonian (3).

Resonance interactions between the states are described by Eq. (5-6).

The assignment of the transitions was realized with the Ground State Combination Differences method. All information about obtained results is presented in Table 4.

Table 4: Statistical information on the investigated bands of the H₂S molecule.

Band	Center (cm ⁻¹)	Number of transitions	Number of levels	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$
1	2	3	4	5	6
$3\nu_1$	7576.3833	290	97	11	8
$2\nu_1 + \nu_3$	7576.5466	350	115	14	8
$\nu_1 + 2\nu_3$	7752.2638	390	103	10	9
$3\nu_3$	7779.3208	270	103	11	9
$2\nu_1 + 2\nu_2$	7419.9184	37	16	8	7
$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	7420.0930	210	76	11	6

As the results of the solution of inverse spectroscopic problem with Eq. (3) 75 parameters (54 parameters of diagonal blocks and 21 resonance interaction parameters) were determined. These parameters reproduce the 510 initial upper energy levels with rms deviation of 0.0022 cm⁻¹ which is comparable with the accuracy of experimental data. The obtained parameters are presented in Tables 5 - 7.

Table 5: Spectroscopic parameters of the (300), (201), (102), and (003) vibrational states of the H₂S molecule (in cm⁻¹)^a.

	(000)	(300)	(201)	(102)	(003)
E		7576.38334(82)	7576.54659(74)	7752.26383(67)	7779.32077(62)
A	10.3601594	9.799309(349)	9.797557(343)	9.8548746(753)	9.7463284(689)
B	9.0181358	8.716744(359)	8.717961(340)	8.6672220(754)	8.754137(756)
C	4.7307832	4.5412713(709)	4.5411692(251)	4.5319629(643)	4.5651725(323)
$\Delta_K \times 10^3$	3.70326	3.7130(128)	3.6623(136)	3.52894(238)	3.59583(323)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2.28026	-2.3833(114)	-2.3239(117)	-2.20774(239)	-2.34502(323)
$\Delta_J \times 10^3$	0.652598	0.66219(163)	0.65651(140)	0.637457(720)	0.673472(614)
$\delta_K \times 10^3$	-0.132618	-0.19858(386)	-0.15693(385)	-0.124685(819)	-0.16176(125)
$\delta_J \times 10^3$	0.295517	0.293025(811)	0.295308(693)	0.289610(309)	0.306688(321)
$H_K \times 10^6$	1.3811	1.3811	1.3811	1.3811	1.3811
$H_{KJ} \times 10^6$	1.2592	1.2592	1.2592	1.2592	1.2592
$H_{JK} \times 10^6$	-1.5329	-1.5329	-1.5329	-1.5329	-1.5329
$H_J \times 10^6$	0.27098	0.27098	0.27098	0.27098	0.27098
$h_K \times 10^6$	1.229	1.229	1.229	1.229	1.229
$h_{JK} \times 10^6$	-0.48509	-0.48509	-0.48509	-0.48509	-0.48509
$h_J \times 10^6$	0.13541	0.13541	0.13541	0.13541	0.13541
$L_K \times 10^9$	-4.4878	-4.4878	-4.4878	-4.4878	-4.4878
$L_{KKJ} \times 10^9$	5.48	5.48	5.48	5.48	5.48
$L_{KJ} \times 10^9$	-3.319	-3.319	-3.319	-3.319	-3.319
$L_{KJJ} \times 10^9$	1.1843	1.1843	1.1843	1.1843	1.1843
$L_J \times 10^9$	-0.1395	-0.1395	-0.1395	-0.1395	-0.1395
$l_K \times 10^9$	-1.757	-1.757	-1.757	-1.757	-1.757
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.301	-0.301	-0.301	-0.301	-0.301
$l_{JK} \times 10^9$	0.4051	0.4051	0.4051	0.4051	0.4051
$l_J \times 10^9$	-0.07044	-0.07044	-0.07044	-0.07044	-0.07044
$P_K \times 10^{12}$	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67
$p_K \times 10^{12}$	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01

^a Values in parentheses are the 1 σ statistical confidence intervals.

Table 6: Spectroscopic parameters of the (220), (121), and (022) vibrational states of the H₂S molecule (in cm⁻¹)^a.

	(020)	(022)	(121)	(022)
E	-	7419.9184(34)	7420.09300(95)	7502.37(93)
A	10.11408795	10.70542(130)	10.696157(993)	11.3067(287)
B	9.44627863	9.243413(857)	9.249218(919)	9.244(121)
C	4.60765546	4.480125(168)	4.4826268(843)	4.4484(896)
$\Delta_K \times 10^3$	5.621785	5.4330(279)	5.2636(119)	5.621785
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-3.290169	-3.3916(200)	-3.09704(739)	-3.290169
$\Delta_J \times 10^3$	0.880997	0.89768(231)	0.85767(138)	0.880997
$\delta_K \times 10^3$	0.122199	0.122199	0.122199	0.122199
$\delta_J \times 10^3$	0.40983	0.40983	0.40983	0.40983
$H_K \times 10^6$	4.55276	4.55276	4.55276	4.55276
$H_{KJ} \times 10^6$	0.49084	0.49084	0.49084	0.49084
$H_{JK} \times 10^6$	-2.317344	-2.317344	-2.317344	-2.317344
$H_J \times 10^6$	0.506367	0.506367	0.506367	0.506367
$h_K \times 10^6$	3.440503	3.440503	3.440503	3.440503
$h_{JK} \times 10^6$	-0.843633	-0.843633	-0.843633	-0.843633
$h_J \times 10^6$	0.2536025	0.2536025	0.2536025	0.2536025
$L_K \times 10^9$	-18.7187	-18.7187	-18.7187	-18.7187
$L_{KKJ} \times 10^9$	22.7863	22.7863	22.7863	22.7863
$L_{KJ} \times 10^9$	-10.3252	-10.3252	-10.3252	-10.3252
$L_{KJJ} \times 10^9$	2.38399	2.38399	2.38399	2.38399
$L_J \times 10^9$	-0.314052	-0.314052	-0.314052	-0.314052
$l_K \times 10^9$	-9.38637	-9.38637	-9.38637	-9.38637
$l_{KJ} \times 10^9$	-	-	-	-
$l_{JK} \times 10^9$	0.71741	0.71741	0.71741	0.71741
$l_J \times 10^9$	-0.1590498	-0.1590498	-0.1590498	-0.1590498
$P_K \times 10^{12}$	38.226	38.226	38.226	38.226
$p_K \times 10^{12}$	17.7738	17.7738	17.7738	17.7738

^a Values in parentheses are the 1 σ statistical confidence intervals.

Table 7: Parameters of resonance interactions between the states of the ($v = 3$) polyad of the H₂S molecule (in cm⁻¹).

Fermi type interaction					
		$F_{xy}^{1-3} \times 10^3$	0.12388(991)		
$F_{xy}^{1-4} \times 10$	-0.4331(433)	$F_{xyK}^{1-4} \times 10^3$	0.1743(499)	$F_{xyJ}^{1-4} \times 10^3$	0.5555(417)
$F_{xy}^{5-6} \times 10$	0.24733(953)	$F_{xyK}^{564} \times 10^3$	-0.2703(121)		
Coriolis type interactions					
$C_y^{1-5} \times 10^2$	0.1889(158)	$C_{yK}^{1-5} \times 10^4$	1.654(117)	$C_{yJ}^{1-5} \times 10^4$	-0.839(118)
$C_{yJJ}^{1-5} \times 10^6$	-0.2262(622)	C_{xz}^{1-5}	0.433523(414)		
		$C_{xz}^{2-5} \times 10^4$	-0.5619(321)		
$C_{yK}^{1-6} \times 10^3$	0.7692(818)	$C_{yJ}^{1-6} \times 10^3$	-3.418(167)		
$C_y^{2-6} \times 10$	0.11408(132)	$C_{yJJ}^{2-6} \times 10^5$	-0.1409(117)	C_{xz}^{2-6}	0.30748(243)
		$C_{yxy}^{2-6} \times 10^5$	-0.3932(350)		
C_{xz}^{4-7}	0.1413599(712)	$C_{xzK}^{4-7} \times 10^5$	0.4472(830)	$C_{xzJ}^{4-7} \times 10^5$	-1.075(112)

In the second chapter of the thesis is also presented the results of the analysis of the high-resolution Fourier transform spectrum in a short wave region of H_2S molecule namely, $8500\text{-}8900\text{ cm}^{-1}$, where the $\nu = 3.5$ polyad is located (Fig. 3).

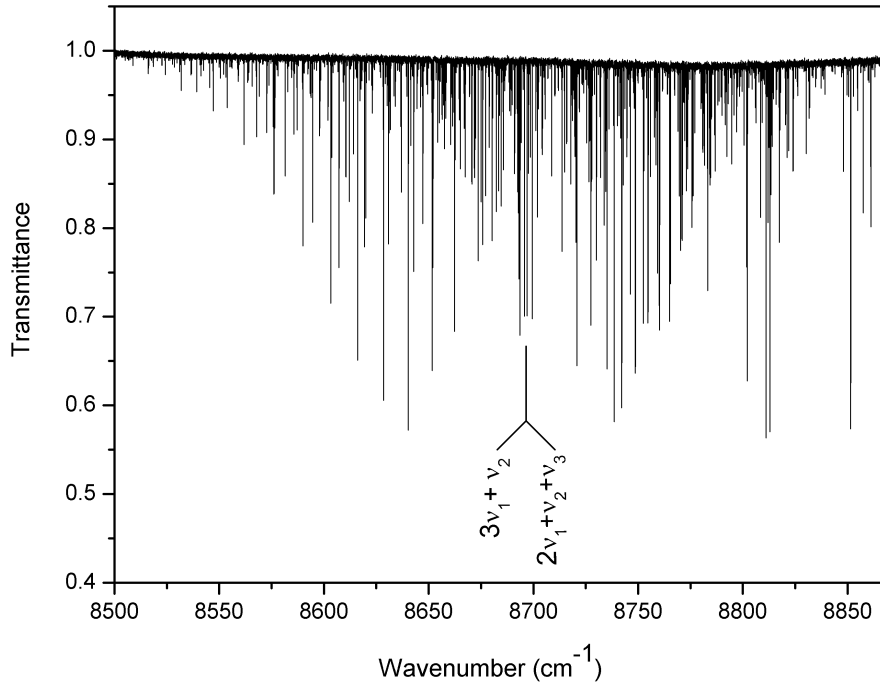


Fig. 3: Survey spectrum of H_2S molecule in the region of $8500\text{-}8900\text{ cm}^{-1}$.

It should be noted that the authors from Ref. [19] already have carried out the analysis of spectrum in the mentioned range, but such kind of research can not be considered as exhaustive especially because the energy levels with the high quantum numbers J and K_a have not been taken into account.

The Hamiltonian for $\nu = 3.5$ polyad should be used in the same form as for $\nu = 3, 2.5$ polyads, where the summation is carried out over all the vibrational states of this polyad: $(310, A_1)$, $(211, B_1)$, $(112, A_1)$, $(013, B_1)$, $(230, A_1)$, $(032, A_1)$, $(150, A_1)$, $(051, B_1)$, $(131, B_1)$, and $(070, A_1)$. However, since all the bands are weak, only the two strongest bands appear in the recorded spectrum. Thus, we reduce the number of states in the Hamiltonian 3 to two, which are $(310, A_1)$ and $(211, B_1)$. Then, as the further analysis shows, to reach a correct description of the recorded transitions, we must take into account the interactions not only between the states $(310, A_1)$ and $(211, B_1)$, but also among the "dark" states, $(112, A_1)$ and $(013, B_1)$ in a higher energy region, and $(230, A_1)$ and $(032, A_1)$ in a lower energy region. So, finally, six vibrational states were used in the Hamiltonian with the notations: $|1\rangle = (310, A_1)$, $|2\rangle = (211, B_1)$, $|3\rangle = (112, A_1)$, $|4\rangle = (013, B_1)$, $|5\rangle = (230, A_1)$ и $|6\rangle = (032, A_1)$.

The operators of Fermi and Coriolis interactions are described by Eqs. (5) - (6). It is important to note that during the analysis of spectrum in the region where $3\nu_1 + \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ bands are located, the effect of "total borrowing of intensity" is experimentally observed and theoretically described for the first time. This effect leads to disappearance of one of the doublets line in the P-branch, while the corresponding doublets are clearly seen in the R-branch (see Fig. 4). In the upper part of the figure, one can clearly see the sets of doublets $[J + 1, K_a = d, K_c = J + 1] \leftarrow [J, K_a = d, K_c = J]$ ($d = 0, 1$), which belong to $3\nu_1 + \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$.

As in the previous paragraph the assignment of transitions was realized with the traditional Ground State Combination Differences method. More than 450 transitions were assigned to

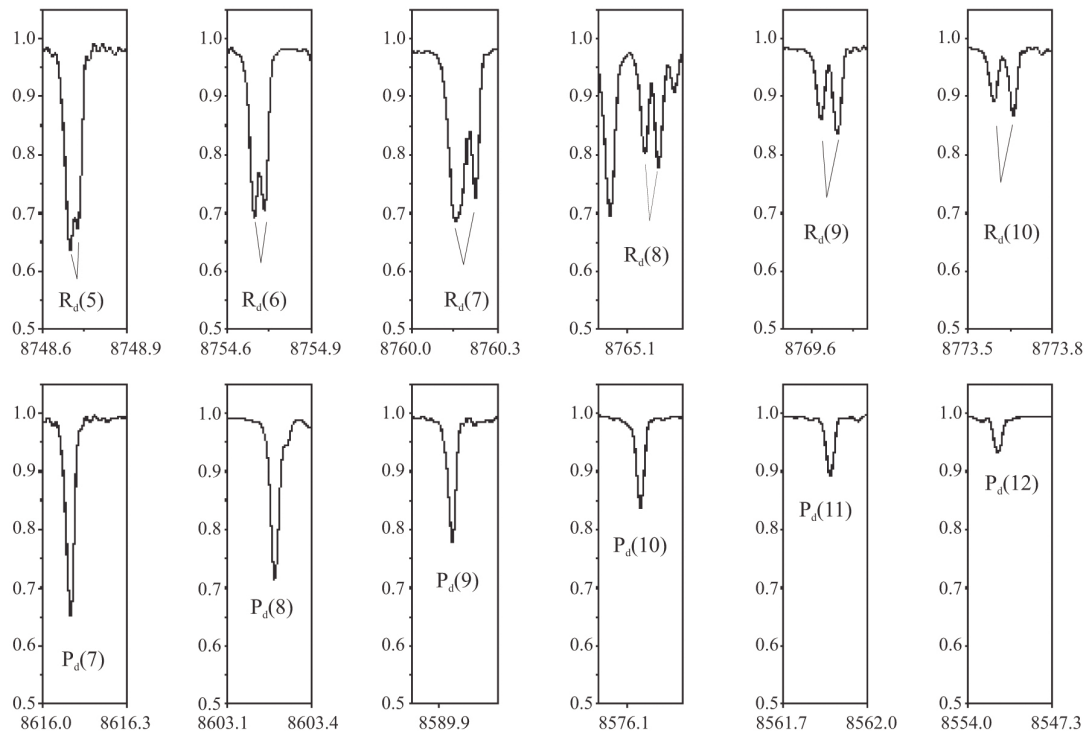


Fig. 4: Small parts of the high-resolution spectrum of H_2S illustrating the total borrowing of intensities in the $P_d(J) = [J - 1Ka = d'Kc = J - 1] \leftarrow [JKa = dKc = J]$, ($d, d' = 0, 1$), doublets of the P -branch. On the top line of the figure, the doublets are clearly seen, which one component belongs to the $R_d(J) = [J + 1Ka = d'Kc = J + 1] \leftarrow [JKa = dKc = J]$, ($d, d' = 0, 1$), transitions of the $3\nu_1 + \nu_2$ band, and another $R_d(J)$ components belong to the $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band.

$3\nu_1 + \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ bands with the maximum values of quantum numbers $J^{max.}$ and $K_a^{max.}$ equal to 14, 7, and 14, 9 for these two bands, respectively. As a result 101 and 95 ro-vibrational energies were obtained for states (310) and (211), respectively. These energies were fitted using a Watson-type Hamiltonian, A -reduction, I' representation, taking into account resonance interactions. Solving the inverse spectroscopic problem we obtained 28 diagonal and 18 resonance interaction parameters reproducing the ro-vibrational upper energy levels, used in the fit, with *rms* deviation of 0.0019 cm^{-1} . The obtained parameters are presented in Tables 8 - 9.

Table 8: Parameters of the interactions between the state of the ($v = 3.5$) polyad of the H₂S molecule (in cm⁻¹)^a.

<i>Fermi type interactions</i>					
Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
$F^{310-112}$	80.63 ^b	$F_{xy}^{310-112} \times 10^2$	4.082(391)		
$F^{013-211}$	80.63 ^b	$F_{xy}^{013-211} \times 10^2$	-5.583(217)		
<i>Coriolis type interactions</i>					
$(B\zeta^y)^{310-211} \times 10^2$	0.18045(986)	$C_{yK}^{310-211} \times 10^4$	2.575(203)	$C_{yJ}^{310-211} \times 10^4$	-1.3623(971)
$C_{yKK}^{310-211} \times 10^6$	-6.829(695)	$C_{yJJ}^{310-211} \times 10^6$	0.5348(526)	$C_{xz}^{310-211} \times 10$	2.7673(432)
$C_{xzK}^{310-211} \times 10^3$	1.2019(302)	$C_{xzJ}^{310-211} \times 10^3$	-0.8387(263)	$C_{xzKK}^{310-211} \times 10^5$	-0.2354(228)
$C_{xz}^{032-211} \times 10$	-0.3733(367)	$C_{xzK}^{032-211} \times 10^3$	1.2068(570)	$C_{xzJ}^{032-211} \times 10^3$	0.8061(724)
		$C_{xzJK}^{032-211} \times 10^5$	-1.846(112)		
$C_{xz}^{230-211} \times 10$	0.7757(957)	$C_{xzK}^{230-211} \times 10^3$	0.2636(320)	$C_{xzJ}^{230-211} \times 10^3$	-0.776(109)

^a Values in parentheses are the 1 σ statistical confidence intervals.

^b Constrained to the value of resonance interaction parameter obtained on the base of $\Gamma_{D,-D}$ constant from [19].

Table 9: Spectroscopic parameters of some vibrational states of H₂S molecule (cm⁻¹)^a.

	(000) ^b	(310)	(211)	(112)	(013)	(032)	(230)
1	2	3	4	5	6	7	8
E	-	8746.7927(12)	8737.49720(96)	8828.08 ^d	8858.32 ^d	8629.940(89)	8535.03(95)
A	10.3601594	10.26055(130)	10.25636(121)	10.24 ^e	10.24 ^e	11.2947(168)	11.3093(586)
B	9.0181358	8.84853(130)	8.74552(226)	8.83 ^e	8.83 ^e	9.57883(255)	9.5247(137)
C	4.7307832	4.4311870(860)	4.53428(218)	4.48 ^e	4.48 ^e	4.41 ^f	4.45 ^f
$\Delta_K \times 10^3$	3.70326	3.7138(171)	3.8895(191)	4.5579033 ^c	4.5579033 ^c	6.94186 ^g	6.94186 ^g
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2.28026	-2.1355(173)	-2.2608(205)	-2.7348452 ^c	-2.7348452 ^c	-3.97768 ^g	-3.97768 ^g
$\Delta_J \times 10^3$	0.652598	0.67047(528)	0.64073(482)	0.75614258 ^c	0.75614258 ^c	1.037139 ^g	1.037139 ^g
$\delta_K \times 10^3$	-0.132618	-0.019544 ^c	-0.0195444 ^c	-0.0195444 ^c	-0.0195444 ^c	0.323995 ^g	0.323995 ^g
$\delta_J \times 10^3$	0.295517	0.30189(269)	0.30455(235)	0.3473094 ^c	0.3473094 ^c	0.486891 ^g	0.486891 ^g
$H_K \times 10^6$	1.3811	2.6294 ^c	2.6294 ^c	2.6294 ^c	2.6294 ^c	8.022 ^g	8.022 ^g
$H_{KJ} \times 10^6$	1.2592	1.331(252)	2.903(173)	0.99673 ^c	0.99673 ^c	-0.7639 ^g	-0.7639 ^g
$H_{JK} \times 10^6$	-1.5329	-0.9757(728)	-2.620(166)	-1.85007 ^c	-1.85007 ^c	-2.9783 ^g	-2.9783 ^g
$H_J \times 10^6$	0.27098	0.39253(458)	0.36015(123)	0.374766 ^c	0.374766 ^c	0.71176 ^g	0.71176 ^g
$h_K \times 10^6$	1.229	2.12233 ^c	2.12233 ^c	2.12233 ^c	2.12233 ^c	5.1642 ^g	5.1642 ^g
$h_{JK} \times 10^6$	-0.48509	-0.62452 ^c	-0.62452 ^c	-0.62452 ^c	-0.62452 ^c	-1.1669 ^g	-1.1669 ^g
$h_J \times 10^6$	0.13541	0.186968 ^c	0.186968 ^c	0.186968 ^c	0.186968 ^c	0.35503 ^g	0.35503 ^g
$L_K \times 10^9$	-4.4878	-9.9918 ^c	-9.9918 ^c	-9.9918 ^c	-9.9918 ^c	-29.45 ^g	-29.45 ^g
$L_{KKJ} \times 10^9$	5.48	12.641 ^c	12.641 ^c	12.641 ^c	12.641 ^c	27.259 ^g	27.259 ^g
$L_{KJ} \times 10^9$	-3.319	-6.4092 ^c	-6.4092 ^c	-6.4092 ^c	-6.4092 ^c	-7.5 ^g	-7.5 ^g
$L_{KJJ} \times 10^9$	1.1843	1.4788 ^c	1.4788 ^c	1.4788 ^c	1.4788 ^c	2.582 ^g	2.582 ^g
$L_J \times 10^9$	-0.1395	-0.21671 ^c	-0.21671 ^c	-0.21671 ^c	-0.21671 ^c	-0.45511 ^g	-0.45511 ^g
$l_K \times 10^9$	-1.757	-4.3308 ^c	-4.3308 ^c	-4.3308 ^c	-4.3308 ^c	-10.851 ^g	-10.851 ^g
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.301	-0.5267 ^c	-0.5267 ^c	-0.5267 ^c	-0.5267 ^c	2.555 ^g	2.555 ^g
$l_{JK} \times 10^9$	0.4051	0.47523 ^c	0.47523 ^c	0.47523 ^c	0.47523 ^c	0.7 ^g	0.7 ^g
$l_J \times 10^9$	-0.07044	-0.10858 ^c	-0.10858 ^c	-0.10858 ^c	-0.10858 ^c	-0.23 ^g	-0.23 ^g
$P_K \times 10^{12}$	3.67	16.806 ^c	16.806 ^c	16.806 ^c	16.806 ^c		
$p_K \times 10^{12}$	4.01	11.616 ^c	11.616 ^c	11.616 ^c	11.616 ^c		

^a Values in parentheses are the 1σ statistical confidence intervals. Values of parameters presented in columns 3-8 without confidence intervals were fixed in the fit. ^b Reproduced from [12]. ^c Constrained to the value of the corresponding parameter of (010) vibrational state [15]. ^d Constrained to the value which corresponds to the center of bands (112) and (013), 8877.73 and 8898.66 cm⁻¹, respectively, from [29]. ^e Constrained to the mean value of the corresponding parameter of (310) and (211) states which have been estimated from the approximate ($J \leq 2$) fit of states (310) and (211). ^f Extrapolated from the value of the corresponding parameters of states (010), (110), and (011) [15], and (030) [18]. ^g Constrained to the value of the corresponding parameter of (030) vibrational state [18].

In the **third chapter** of the thesis the problems connected to a simultaneous description of ro-vibrational spectra not only of "maternal" molecules but also all the isotopic-substituted modifications of a molecule with a single set of the parameters by using the method of "global fitting" and SPFG-method (Spectroscopic potential - Global fitting) by example of H₂S molecule.

The method of "global fitting" developed in the laboratory of molecular spectroscopy of TSU (in respect to three-atom molecules of C_{2v} symmetry) is in the intermediate position between the method of effective operators and the description of spectra with the help of intramolecular potential function. To a great extent it helps to keep the positive properties of the both methods. From one side, the parameters of the model allow one to determine the constants of the traditional effective operators. From the other side, being more fundamental than the parameters of the effective operators, they give the possibility to describe simultaneously a greater number of polyads of vibrational molecular states. The essence of the method consists in that each of the parameters of the diagonal blocks of the operator

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

for the molecules of the considered type can be represented as

$$P^{v_1, v_2, v_3} = P^0 + \sum_{\lambda} p^{\lambda} v_{\lambda} + \sum_{\lambda \mu \geq \lambda} p^{\lambda \mu} v_{\lambda} v_{\mu} + \dots \tag{9}$$

Here P^{v_1, v_2, v_3} means any of spectroscopic parameters of the vibrational state (v_1, v_2, v_3) ; P^0 is the corresponding parameter of the main vibrational state; p^{λ} , $p^{\lambda \mu}$ are the corrections responsible for the change of the spectroscopic parameters during the transition from one vibrational state to another one. It should be noted that the corrections should satisfy the condition

$$|P^0| \gg |p^{\lambda}| \gg |p^{\lambda \mu}| \gg |p^{\lambda \mu \nu}| \gg \dots \tag{10}$$

In an analogous way one can determine the dependence of different parameters of the resonant interaction on the vibrational quantum numbers. In particular, for the considered molecule the following relations are true:

(a) for the operators $H^{v\tilde{v}}$ ($v \neq \tilde{v}$), describing the resonant Fermi-type interactions between the pair of states $|i\rangle = (v_1, v_2, v_3)$ and $|j\rangle = (v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3)$ (proper Fermi resonance) or $|i\rangle = (v_1, v_2, v_3)$ and $|j\rangle = (v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2)$ (special type of Fermi resonance called the resonance Darling -Dennison)

$$\begin{aligned}
H_F^{vv'} = & a^{vv'} \{ F^{vv'} + F_{KK}^{vv'} J_z^2 + F_{JJ}^{vv'} J^2 + F_{KK}^{vv'} J_z^4 + F_{KJ}^{vv'} J_z^2 J^2 + F_{JJ}^{vv'} J^4 + \dots \\
& + F_{xy}^{vv'} (J_x^2 - J_y^2) + F_{xyK}^{vv'} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + F_{xyJ}^{vv'} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \\
& F_{xyKK}^{vv'} [J_z^4, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + F_{xyKJ}^{vv'} [J_z^2 J^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ \\
& + F_{xyJJ}^{vv'} J^4 (J_x^2 - J_y^2) + \dots, \}
\end{aligned} \tag{11}$$

where

$$a^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3} = \frac{1}{8^{1/2}} \{ (2v_1 + 1 \pm 1)(2v_2 + 1 \mp 1)(2v_2 + 1 \mp 3) \}^{1/2} \tag{12}$$

and

$$a^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2} = \frac{1}{4} \{(2v_1 + 1 \pm 1)(2v_1 + 1 \pm 3)(2v_3 + 1 \mp 1)(2v_3 + 1 \mp 3)\}^{1/2} \quad (13)$$

for the first and second type of resonance, respectively. Meanwhile, the parameters $F_{\dots}^{vv'}$ (for the first as well as for the second resonance, respectively) can be represented in the form

$$F_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3} = \tilde{F}_{\dots} + \sum_{\lambda} \tilde{f}_{\dots}^{\lambda} \tilde{\phi}_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} \tilde{f}_{\dots}^{\lambda\mu} \tilde{\phi}_{\lambda} \tilde{\phi}_{\mu} + \dots, \quad (14)$$

where $\tilde{\phi}_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})$, $\tilde{\phi}_2 = (v_2 + \frac{1}{2} \mp 1)$ and $\tilde{\phi}_3 = (v_3 + \frac{1}{2})$;

$$F_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2} = F_{\dots} + \sum_{\lambda} f_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} f_{\dots}^{\lambda\mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots, \quad (15)$$

where $\phi_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm 1)$, $\phi_2 = (v_2 + \frac{1}{2})$ and $\phi_3 = (v_3 + \frac{1}{2} \mp 1)$. For the resonance of the Coriolis type possible in the studied molecule, the corresponding formulas of the "global fitting" model read

$$\begin{aligned} H_C^{vv'} = & b_y^{vv'} \{C_y^{vv'} iJ_y + C_{yK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2]_+ + C_{yJ}^{vv'} iJ_y J^2 + C_{yKK}^{vv'} [iJ_y, J_z^4]_+ \\ & + C_{yJK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2 J^2]_+ + C_{yJJ}^{vv'} iJ_y J^4 + \dots\} + \\ & b_{xz}^{vv'} \{C_{xz}^{vv'} (J_x J_z + J_z J_x) + C_{xzK}^{vv'} [(J_x J_z + J_z J_x), J_z^2]_+ \\ & + C_{xzJ}^{vv'} (J_x J_z + J_z J_x) J^2 + C_{xzKK}^{vv'} [(J_x J_z + J_z J_x), J_z^4]_+ \\ & + C_{xzJK}^{vv'} [(J_x J_z + J_z J_x), J_z^2]_+ J^2 + C_{xzJJ}^{vv'} (J_x J_z + J_z J_x) J^4 + \dots\} \end{aligned} \quad (16)$$

where

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1} = C_{\dots} + c_{\dots}^1 (v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) + c_{\dots}^2 (v_2 + \frac{1}{2}) + c_{\dots}^3 (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) + \dots \quad (17)$$

and

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1} = \tilde{C}_{\dots} + \tilde{c}_{\dots}^1 (v_1 + \frac{1}{2}) + \tilde{c}_{\dots}^2 (v_2 + \frac{1}{2} \pm 1) + \tilde{c}_{\dots}^3 (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) + \dots \quad (18)$$

for the pair of the interacting states $(v_1, v_2, v_3)/(v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1)$ and $(v_1, v_2, v_3)/(v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1)$, respectively. The coefficients $b_y^{vv'}$ in the expression (16) are determined by the formulas

$$b_{xz}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1} = \mp b_y^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1} = \frac{1}{2} \{(2v_1 + 1 \pm 1)(2v_3 + 1 \mp 1)\}^{1/2} \quad (19)$$

and

$$b_{xz}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1} = \mp b_y^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1} = \frac{1}{8^{1/2}} \{(2v_2 + 1 \mp 1)(2v_2 + 1 \mp 3)(2v_3 + 1 \mp 1)\}^{1/2}. \quad (20)$$

It should be noted that the pure vibrational parameters in the expression (9) (i.e. $P^0 \equiv 0$; $p^\lambda \equiv \tilde{\omega}_\lambda = \omega_\lambda + x_{\lambda\lambda} + 1/2 \sum_{\mu \neq \lambda} x_{\lambda\mu}$; $p^{\lambda\mu} = x_{\lambda\mu}$, ...) exceed considerably by absolute value the rotational and/or centrifugal parameters. It means that any attempt to calculate the pure vibrational energies with the same accuracy as that for the rotational energies will require more terms in the expansion $E^{v_1, v_2, v_3} = \sum_\lambda \tilde{\omega}_\lambda v_\lambda + \sum_{\lambda\mu \geq \lambda} x_{\lambda\mu} v_\lambda v_\mu + \dots$. Meanwhile, it can occur that the number of experimental bands will be, if not less, comparable with that of the parameters in this expansion. As a rule, solving the inverse task becomes simply pointless. That is why, for practical realisation of the "global fitting" all the band centers are varied as nondependent parameters.

In the first paragraph of the third chapter the method of "global fitting" is used for the description of the high-resolution spectrum of D₂S molecule registered for the first time. As D₂S molecule is of C_{2v} symmetry, it is possible to use this procedure in the configuration developed earlier. At the same time, the same simultaneous analysis of 19 (among them 8 have been registered for the first time) ro-vibrational bands of HDS molecule (of C_s symmetry) has required the modification of the theoretical basis of the method as well as the calculation algorithm which was performed in the present work. In particular, in the molecules of XH₂ type the blocks of Fermi and Coriolis type resonance separated before become now combined into a single resonant block because of the symmetry properties.

$$H^{vv'} = H^{vv'+} = H_F^{vv'} + H_C^{vv'}. \quad (21)$$

The operators $H_F^{vv'}$ and $H_C^{vv'}$ do not change as compared to the operators of the previous chapter. However, because the change of symmetry leads to non-proportional change of the harmonic frequencies of the molecule, there occurs additionally qualitative change of the types of the resonant interactions. In particular, it happens that in HDS molecule there appears a new resonance as compared to the resonances considered before between states (v_1, v_2, v_3) and $(v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1)$. This new resonance is also described by formula (21), in which the parts $H_F^{vv'}$ and $H_C^{vv'}$ should be taken from the previous chapter. The corresponding coefficients $a^{vv'}$, $b_y^{vv'}$, and $b_{xz}^{vv'}$ have the form

$$\begin{aligned} a^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} &= b_{xz}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = \mp b_y^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{(2v_1 + 1 \pm 1)(2v_1 + 1 \pm 3)(2v_2 + 1 \mp 1)(2v_3 + 1 \mp 1)}. \end{aligned} \quad (22)$$

For the parameters $F_{\dots}^{vv'}$ and $C_{\dots}^{vv'}$ using higher orders of the operator perturbation theory and MAPLE for the calculations the following simple dependencies on the vibrational quantum numbers are obtained

$$F_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = F_{\dots} + \sum_{\lambda} f_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} f_{\dots}^{\lambda\mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots, \quad (23)$$

and

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = C_{\dots} + \sum_{\lambda} c_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} c_{\dots}^{\lambda\mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots, \quad (24)$$

where $\phi_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm 1)$, $\phi_2 = (v_2 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})$, $\phi_3 = (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})$.

At least two more other advantages of the "global fitting" method as compared to the method of effective operators should be mentioned : (a) this method is practically free from strong correlation of the main parameters of the resonant and diagonal blocks and (b) it allows one without any problems to take into account the influence of the so-called "dark" bands. The

statistical information as a result of the combined analysis realized in the frame of the "global fitting" of all the known for the present time data about the positions of ro-vibrational lines of D₂S and HDS molecules is presented in the tables 10 and 11. Note that the bands known earlier as well as those registered for the first time are taken into account in this work. As illustration, in Figs. 5 - 6 we present the fragments of the registered spectra.

Table 10: Statistical information on the investigated bands of the D₂S molecule.

Band	Center, cm ⁻¹		Number of transitions	Number of levels	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$	$rms,$ 10 ³ cm ⁻¹
	calc., [29]	exp.					
1	2	3	4	5	6	7	8
ν_2	855.42	855.40416	786	351	23	17	0.41
ν_1	1895.85	1896.43154	663	352	25	16	0.76
ν_3	1910.13	1910.18375	367	258	20	13	0.57
$3\nu_2$	2549.40	2549.07336	402	137	19	8	1.5
$\nu_1 + \nu_2$	2742.34	2742.66570	1156	302	21	10	1.1
$\nu_2 + \nu_3$	2754.71	2754.45192	1032	298	21	11	1.1
$2\nu_2 + \nu_3$	3593.85	3593.12888	221	109	18	6	1.3
$2\nu_1$	3752.80	3753.470	668	224	19	10	1.3
$\nu_1 + \nu_3$	3756.61	3757.45948	779	237	22	11	1.2
$2\nu_3$	3808.79	3809.154	162	55	18	6	2.5
$\nu_1 + 3\nu_2$	4418.52	4417.95894	95	46	15	5	1.3
$3\nu_2 + \nu_3$	4427.16	4426.08293	85	48	13	3	1.6
$2\nu_1 + \nu_2$	4588.87	4589.226	623	192	19	9	1.5
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	4591.73	4592.18104	843	264	24	10	1.5
$\nu_2 + 2\nu_3$	4643.56	4643.477	8	5	6	2	7.0
$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	5421.41	5421.3007	179	91	15	6	2.7
$3\nu_1$	5559.15	5560.15	227	112	20	7	2.4
$2\nu_1 + \nu_3$	5559.57	5560.74	533	194	20	10	1.9
$\nu_1 + 2\nu_3$	5645.49	5647.13	119	47	12	3	4.1
$3\nu_3$	5672.74	5672.89	197	99	15	8	3.8
$3\nu_1 + \nu_2$	6383.88	6384.63	165	95	18	5	2.5
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	6384.12	6384.99	428	148	19	8	1.3

Table 11: Statistical information on the investigated bands of the HDS molecule.

Band	Center, cm^{-1}		Number of transitions	Number of levels	Number of J^{max} . K_a^{max} .		rms , 10^3 cm^{-1}	Ref.
	calc.,[179]	exp.			6	7		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ν_2	1032.66	1032.71556	1400	229	22	10	0.4	[33]
ν_1	1902.71	1902.85624	1000	268	23	10	0.5	[34]
$2\nu_2$	2056.87	2056.96580	600	154	19	8	0.4	[35]
ν_3	2621.89	2621.45594	600	178	15	11	0.3	[36]
$\nu_1 + \nu_2$	2924.88	2924.97773	900	185	22	9	0.4	[36]
$3\nu_2$	3071.97	3072.49232	400	112	18	6	0.3	[35]
$\nu_2 + \nu_3$	3635.47	3634.33224	550	252	21	11	0.6	[34]
$2\nu_1$	3756.02	3756.32989	250	118	15	6	0.6	[34]
$\nu_1 + 2\nu_2$	3938.67	3938.63701	350	86	15	7	1.5	our
$\nu_1 + \nu_3$	4523.20	4522.65030	750	213	21	11	1.2	our
$2\nu_2 + \nu_3$	4640.64	4638.86437	300	109	19	10	1.6	our
$2\nu_1 + \nu_2$	4767.10	4767.69431	800	187	19	10	1.6	our
$2\nu_3$	5147.97	5147.35539	900	236	23	11	1.2	[37]
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	5526.28	5525.26664	30	15	7	4	3.3	our
$3\nu_1$	5559.95	5560.54225	30	13	8	1	3.3	our
$\nu_2 + 2\nu_3$	6141.30	6139.73928	600	248	20	12	1.5	[37]
$\nu_1 + 2\nu_3$	7047.88	7047.15309	150	66	10	5	1.2	our
$2\nu_2 + 2\nu_3$	7126.26	7123.89641	150	71	16	6	2.0	our
$3\nu_3$	7578.22	7577.84009	500	128	20	6	1.5	[37]
$\nu_2 + 3\nu_3$	8550.18	8548.90007	200	116	17	6	2.6	[37]

In the last paragraph of the third chapter the results obtained for all three isotopic modifications are used as initial information to determine intramolecular potential function of H_2S molecule on the basis of a new approach for determination of intramolecular potential function of a molecule.

In total 88 bands were used as initial data : 46 bands of H_2S molecule, 22 bands of D_2S molecule and 20 bands of HDS molecule. Note that only 16 parameters of our model reproduce the positions of 88 band centers of three isotopic modifications of hydrogen sulfide with the mean accuracy of 0.81 cm^{-1} , which is more than a satisfactory result if to take into account that (a) the treatment in this thesis is realized in the Born- Oppenheimer approximation ; (b) the highly-excited states with the quantum numbers of the stretching vibration up to $v=7$ and bending vibration up to $v=5$ are involved into the consideration and reproduced with the accuracy more than satisfactory. The comparison of the obtained results with the best, for the present time, previous works (Halonen, Carrington, J. Chem, Phys., 88, 4171 (1988)) and (Kozin, Jensen. J. Mol. Spectrosc., 163, 483 (1994)) shows that our obtained potential describes better the vibrational structure of hydrogen sulfide isotopomer than the two cited works, in particular for the states with high values of the quantum numbers. As mentioned above, the description of high-resolution spectra is possible on a different level of generality. We have already mentioned the method of effective operators which allows one to describe the rotational structure only of a certain data set of vibrational bands of a molecule. The method of "global fitting" considered in this chapter presents a more high level of description of molecular spectra as its parameters give the possibility to describe correctly already the whole ro-vibrational molecular structure. At the same time, in order to describe ro-vibrational spectra for other isotopomers even in the frame of the "global fitting" method a different set of parameters is required. At last, the most optimal are the parameters of the potential function as they allow one to describe by the same set of parameters ro-vibrational spectra of all the

isotopic modifications of a molecule without exception. The results of the last paragraph can serve as an illustration of the validity of this statement with regard to the vibrational structure. Here we consider the SPFG (Spectroscopic Potential - Global Fit) method developed by us and realized in practice for the example of hydrogen sulfide molecule. The basis of the method is the model used in "global fitting" method, but all the most significant spectroscopic values (band centers and parameters of different vibrational resonances, rotational constants and main rotation-vibrational coefficients, main parameters of the Coriolis resonance and main centrifugal coefficients) are determined as functions of fundamental characteristics of a molecule, i.e. the parameters of the potential function. The parameters of the potential function of H₂S molecule obtained are presented in Table 12.

Table 12: Potential energy parameters for hydrogen sulfide.

Parameter	Value
a^H/A^{-1}	1.71729
a^D/A^{-1}	1.75556
a_{HDS}^H/A^{-1}	1.9554
a_{HDS}^D/A^{-1}	1.42589
$f_{rr}/aJ A^{-2}$	4.2860587
$f_{rr'}/aJ A^{-1}$	-0.233600
$f_{r\alpha}/aJ A^{-1}$	0.10217
$f_{\alpha\alpha}/aJ$	0.758639
$f_{rrr}/aJ A^{-3}$	-21.3027(578)
$f_{rrr'}/aJ A^{-3}$	0.9463(418)
$f_{rr\alpha}/aJ A^{-2}$	-0.4730(683)
$f_{rr'\alpha}/aJ A^{-2}$	-0.9010(865)
$f_{r\alpha\alpha}/aJ A^{-1}$	-0.5831(187)
$f_{\alpha\alpha\alpha}/aJ$	0.2006(490)
$f_{rrrr}/aJ A^{-4}$	68.973(716)
$f_{rrrr'}/aJ A^{-4}$	-0.724(183)
$f_{rrr'r'}/aJ A^{-4}$	0.2851(364)
$f_{r\alpha\alpha\alpha}/aJ A^{-1}$	-0.455(122)
$f_{rrr\alpha\alpha}/aJ A^{-2}$	0.6017(528)
$y_{rrr\alpha\alpha}/aJ A^{-3}$	0.03414
r_e/A	1.336
$\alpha_e/deg.$	92.12

The fourth chapter of the dissertation is devoted to the analysis of the ro-vibrational spectra of sulfur dioxide, experimentally recorded for the first time, in the region of the second overtone $3\nu_1$ band (3340 - 3520 cm^{-1}), $3\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_1 + 3\nu_3$ bands (4700 - 4770 cm^{-1} and 5100-5200 cm^{-1}). Also in the chapter, the problem of determination of parameters of intramolecular potential function was solved for sulfur dioxide molecule. The problem is based on the high resolution experimental data known at the moment. Also, in this chapter we consider the development and realization of a variational procedure of assignments of transitions applied to the analysis of very weak "hot" bands, $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, of SO_2 molecule [6].

The experimental measurements for these researches were performed in the laboratory of infrared spectroscopy of Oulu using a Bruker IFS-120 HR Fourier spectrometer.

As SO_2 molecule is an asymmetric top with the value of asymmetry parameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \approx -0.94$, it is close to the prolate symmetric top limit. SO_2 molecule is relatively heavy, and, in spite of the small absolute value of the difference between B and C rotational constants, the centrifugal distortion parameters are considerably smaller. For this reason Watson Hamiltonian in A reduction and I^r representation is applied in the analysis [32].

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v} | H^{v\tilde{v}}, \quad (25)$$

$$\begin{aligned} H^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \\ & + [h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 \\ & + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + [l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6, J_{xy}^2]_+ \\ & + P_K^v J_z^{10} + P_{KKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JK}^v J_z^4 J^6 + \dots \\ & + S_K^v J_z^{12} + S_{KKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots, \end{aligned} \quad (26)$$

where $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ and $[A, B]_+ = AB + BA$.

During the analysis of vibrational state (300) the local resonances with states (220) and (041) are taken into account. The symmetries of the states are A_1 and B_1 , respectively. Thus the nondiagonal block operators can be of two types, Fermi (5) and Coriolis (6).

The transitions were assigned using the method of ground state combination differences. For this purpose, the ground state rotational energies were calculated using the parameters from Ref. [57]. On that basis about 900 upper state ro-vibrational energies of (300) state were obtained. As a result of the fit the 20 Hamiltonian parameters (18 diagonal parameters and 2 interaction parameters) were defined.

The results are presented in Table 13 together with 1σ statistical confidence intervals. The *rms* value of the fit is 0.00028 cm^{-1} corresponding to the experimental uncertainties. To illustrate the quality of experimental data and results of the fit, Fig. 7 shows correlation between experimental (II) and simulated spectrum (I) of the $3\nu_1$ band.

The subject of the next paragraph is the theoretical analysis of two weak bands of SO_2 molecule, $\nu_1 + 3\nu_3$ and $3\nu_1 + \nu_3$, that correspond to the fourfold excitations of stretching vibrational quanta and were studied earlier with high resolution. As the illustration, experimentally recorded spectra of $3\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_1 + 3\nu_3$ bands are shown in the upper parts of Figs. 8 and 9.

The assignments of the transitions was realized on the basis of the Ground State Combination Differences (GSCD) method. Rotational energies necessary for the realization of the GSCD procedure have been calculated by using the ground state parameters from Ref. [57]. As a result of assignments more than 1900 transitions were assigned in this bands. As $3\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_1 + 3\nu_3$ are very weak, the transitions with combination of high enough values of quantum numbers J and K_a , that correspond to the appearance of local resonance interactions, are not seen in the

Table 13: Spectroscopic Parameters of the (300), (220), (041), and Ground Vibrational States of the SO₂ Molecule (in cm⁻¹)^a.

Parameter	(300)	(220)	(041)	(000) ^b
1	2	3	4	5
E	3432.28768(26)	3317.17(69)	3414.59(70)	
A	2.0304887(644)	2.1071(513)	2.167†	2.02735433
B	0.3392004(131)	0.3409(170)	0.3259(794)	0.3441739084
C	0.2893093(110)	0.2914(169)	0.2983(791)	0.293526529
$\Delta_K \times 10^4$	0.9005(864)	1.088†	1.286†	0.8640369
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.3445(678)	-0.397†	-0.478†	-0.3901187
$\Delta_J \times 10^6$	0.2186(206)	0.220549	0.220549	0.220549
$\delta_K \times 10^5$	0.1116(105)	0.140†	0.157†	0.0846284
$\delta_J \times 10^7$	0.5627(371)	0.5674232	0.5674232	0.5674232
$H_K \times 10^7$	0.1348(135)	0.197†	0.250†	0.12375
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.9466(149)	-1.035†	-1.033†	-0.64936
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.116‡	0.116‡	0.116‡	0.116
$H_J \times 10^{12}$	0.37589‡	0.37589‡	0.37589‡	0.37589
$h_K \times 10^9$	0.5670‡	0.5670‡	0.5670‡	0.5670
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.23‡	-0.23‡	-0.23‡	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.1829‡	0.1829‡	0.1829‡	0.1829
$L_K \times 10^{11}$	-0.265‡	-0.265‡	-0.265‡	-0.265
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.180‡	0.180‡	0.180‡	0.180
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.109‡	-0.109‡	-0.109‡	-0.109
$L_{JJK} \times 10^{19}$	-0.88‡	-0.88‡	-0.88‡	-0.88
$L_J \times 10^{19}$	-0.116‡	-0.116‡	-0.116‡	-0.116
$l_K \times 10^{12}$	-0.32‡	-0.32‡	-0.32‡	-0.32
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.27‡	0.27‡	0.27‡	0.27
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.2‡	-0.2‡	-0.2‡	-0.2
$l_J \times 10^{18}$	-0.597‡	-0.597‡	-0.597‡	-0.597
$P_K \times 10^{15}$	0.649‡	0.649‡	0.649‡	0.649
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.394‡	-0.394‡	-0.394‡	-0.394
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.703‡	-0.703‡	-0.703‡	-0.703
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.778‡	0.778‡	0.778‡	0.778
$S_K \times 10^{18}$	-0.12‡	-0.12‡	-0.12‡	-0.12
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.70‡	0.70‡	0.70‡	0.70
$F_{xy}^{300-220} \times 10^4$	0.57(23)			
$(2B\zeta^y)^{300-041} \times 10^4$	0.61(21)			

^aValues in parentheses are 1 σ confidence intervals (in last digits). Parameters presented without confidence intervals were constrained to the predicted values (see text, for details). Values marked by "‡" and "†" have been fixed to the values of the corresponding parameters of the ground vibrational state and estimated value, respectively.

^b Recalculated from Table 3 of Ref. [57].

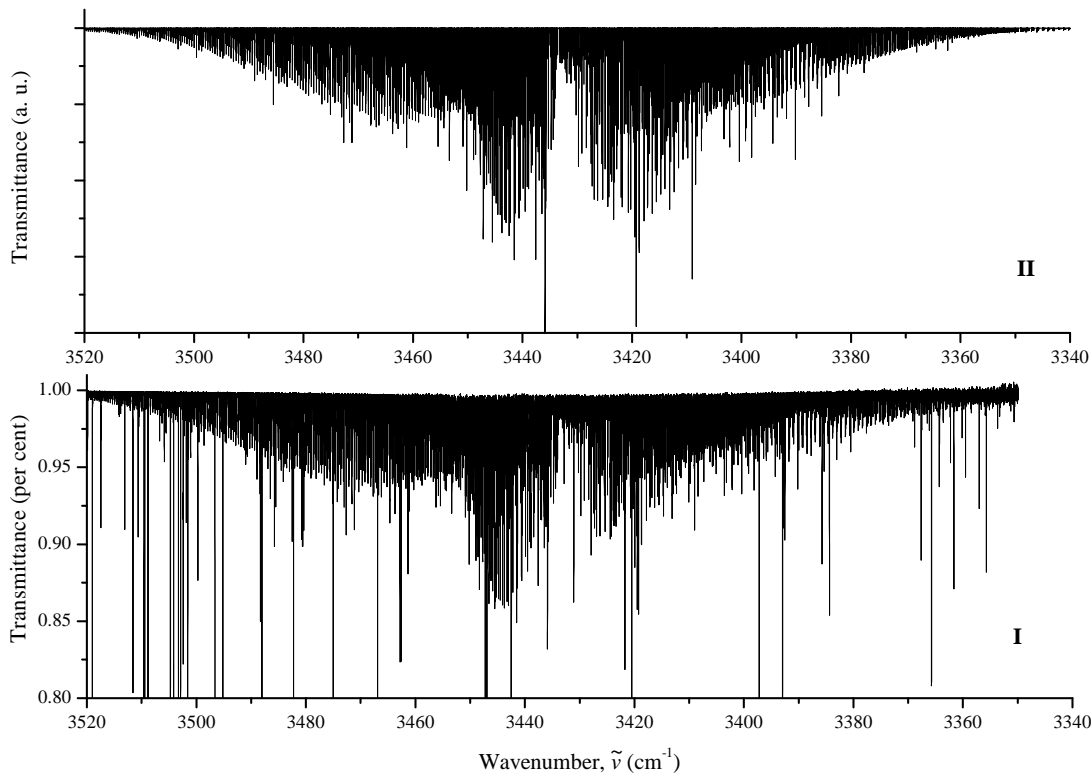


Fig. 7: Survey spectrum of SO_2 in the region of $3340 - 3520 \text{ cm}^{-1}$: **I** is the experimentally recorded spectrum (lines of CO_2 are seen also); **II** is simulated spectrum (in this case, only one dipole moment parameter was used in the simulation).

experimental spectrum. As shows the analysis the strong local resonance interactions can be seen for the set of states with $K_a = 13$ and J more than 40. In our analysis we were not able to assign the transitions with analogous combinations of quantum numbers J and K_a , both for (301), and (103). For this reason the Hamiltonian model of isolated vibrational state (26) was suitable for the study. As a result of the fit, the set of 18 parameters was determined. They are presented in Table 14 together with their 1σ statistical confidence intervals. The *rms* deviation of the fit is 0.0006 cm^{-1} and 0.0012 cm^{-1} for the bands, $3\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_1 + 3\nu_3$, respectively, and it correlates satisfactorily with the experimental uncertainties.

In this chapter also has been developed and realized a special procedure of transition assignment for the analysis of very weak ro-vibrational bands for which the traditional Ground State Combination Differences method cannot be applied. The procedure was applied to the analysis of very weak "hot" bands, $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, of SO_2 molecule [6]. As illustration, Figs. 10 and 11 shows the studied regions.

The strong absorption in both regions is provided by enough strong bands, $3\nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$. On that background, it is practically impossible to recognize lines belonging to a considerably weaker bands, $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. To solve this problem, i.e. to assign the transitions of the "hot" bands, first of all, a complete analysis of the rotational-vibrational structures of the bands $3\nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ was done. As a result of the analysis, about 2200 and 2300 transitions have been assigned for the bands $3\nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$, respectively. In order to constrain the simulated spectra of the "hot" bands, $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, the lines belonging to the "cold" bands, $3\nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ were "cleaned" from the experimental spectrum. Thus, most of the remaining lines belong to the "hot" bands. It is necessary to point out that after the mentioned procedure, only very weak lines are left in the "cleaned" experimental

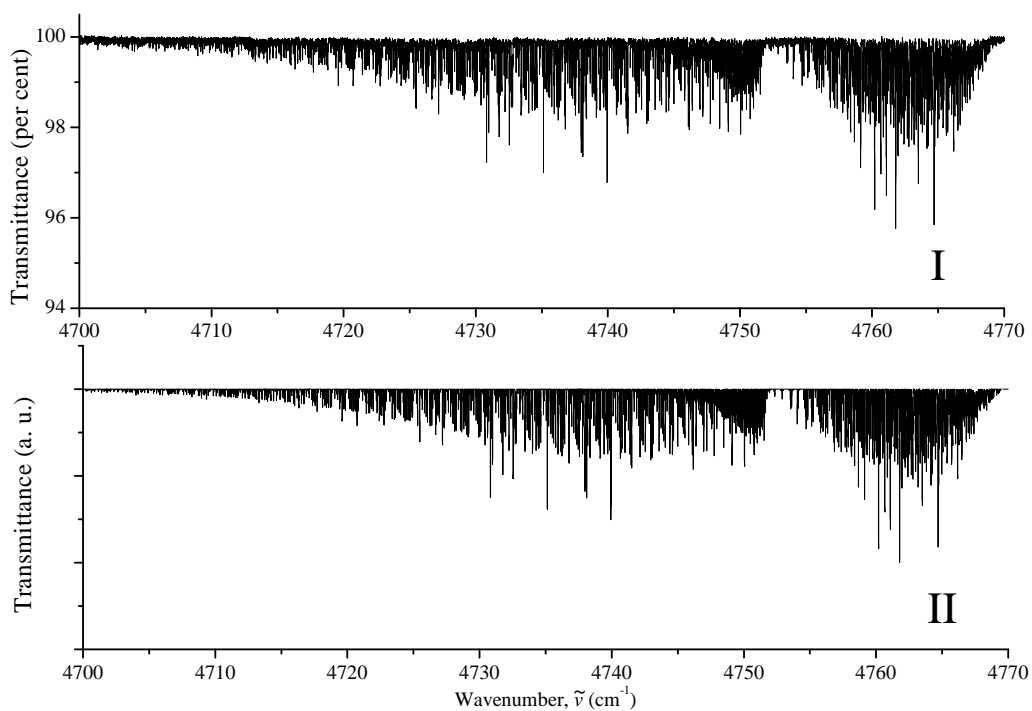


Fig. 8: Survey spectrum of SO_2 in the region of the band $3\nu_1 + \nu_3$: **I** is the experimentally recorded spectrum; **II** is a simulated spectrum.

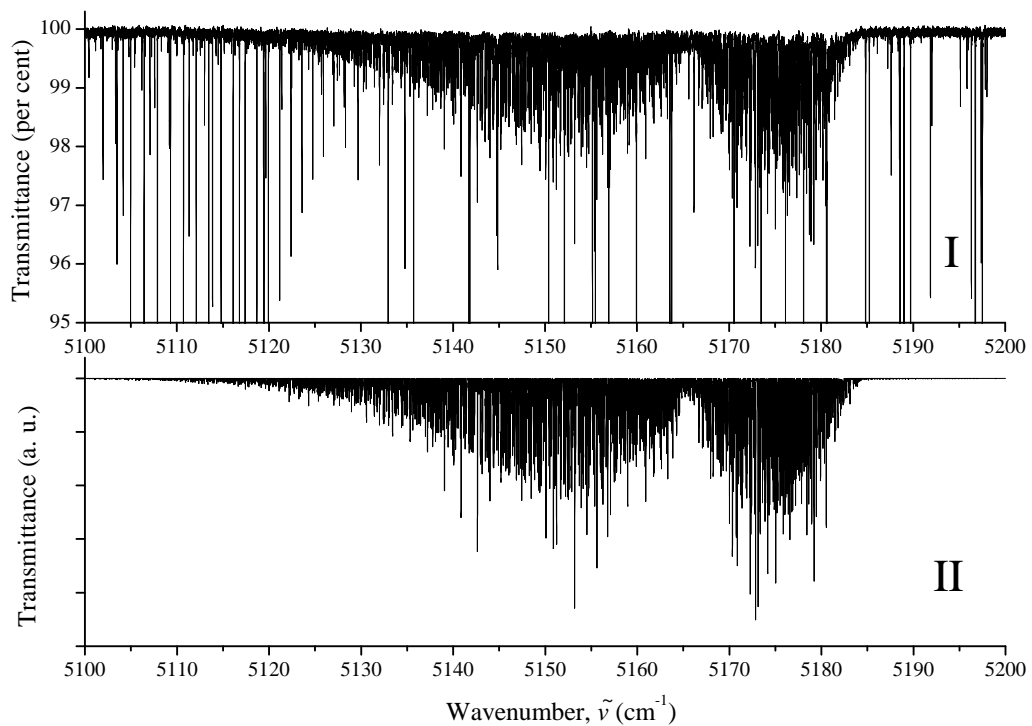


Fig. 9: Survey spectrum of SO_2 in the region of the band $\nu_1 + 3\nu_3$: **I** is the experimentally recorded spectrum; **II** is a simulated spectrum.

Table 14: Spectroscopic Parameters of the (301), (103), and (000) Vibrational States of the SO₂ Molecule (in cm⁻¹)^a.

Parameter	(301)	(103)	(000) ^b
1	2	3	4
E	4751.7169(14)	5164.8508(18)	
A	2.008999(315)	1.966545(364)	2.02735433
B	0.3380517(381)	0.339021(597)	0.3441739084
C	0.2881267(268)	0.2887454(365)	0.293526529
$\Delta_K \times 10^4$	0.8872(374)	0.8381(599)	0.8640369
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.3798(254)	-0.4350(285)	-0.3901187
$\Delta_J \times 10^6$	0.22123(920)	0.2275(164)	0.220549
$\delta_K \times 10^6$	1.0198 ^c	0.7532 ^c	0.846284
$\delta_J \times 10^7$	0.5711(301)	0.5883(648)	0.5674232
$H_K \times 10^7$	0.1293(112)	0.1242(180)	0.12375
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.8076 ^c	-0.5929 ^c	-0.64936
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.116 ^d	0.116 ^d	0.116
$H_J \times 10^{12}$	0.37589 ^d	0.37589 ^d	0.37589
$h_K \times 10^9$	0.5670 ^d	0.5670 ^d	0.5670
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.23 ^d	-0.23 ^d	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.1829 ^d	0.1829 ^d	0.1829
$L_K \times 10^{11}$	-0.265 ^d	-0.265 ^d	-0.265
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.180 ^d	0.180 ^d	0.180
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.109 ^d	-0.109 ^d	-0.109
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.88 ^d	-0.88 ^d	-0.88
$L_J \times 10^{17}$	-0.116 ^d	-0.116 ^d	-0.116
$l_K \times 10^{12}$	-0.32 ^d	-0.32 ^d	-0.32
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.27 ^d	0.27 ^d	0.27
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.2 ^d	-0.2 ^d	-0.2
$l_J \times 10^{18}$	-0.597 ^d	-0.597 ^d	-0.597
$P_K \times 10^{15}$	0.649 ^d	0.649 ^d	0.649
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.394 ^d	-0.394 ^d	-0.394
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.703 ^d	-0.703 ^d	-0.703
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.778 ^d	0.778 ^d	0.778
$S_K \times 10^{18}$	-0.12 ^d	-0.12 ^d	-0.12
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.70 ^d	0.70 ^d	0.70

^aValues in parentheses are 1 σ confidence intervals (in last digits). Parameters presented without confidence intervals were constrained to the predicted values or to the values of corresponding parameters of the ground vibrational state.

^b Recalculated from Table 3 of Ref. [57]

^c Constrained to the predicted values.

^d Constrained to the values of the corresponding parameters of the ground vibrational state from the column 4.

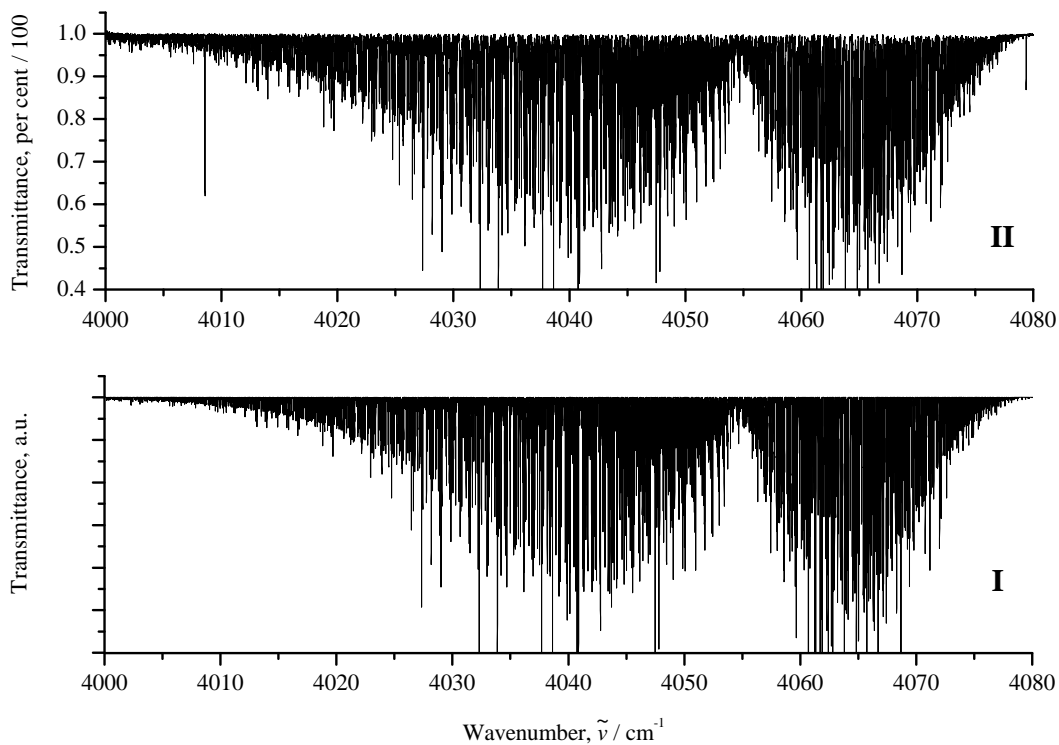


Fig. 10: Survey spectrum of SO_2 in the region of the band $3\nu_3$: **I** and **II** are the simulated and experimentally recorded spectrum, respectively.

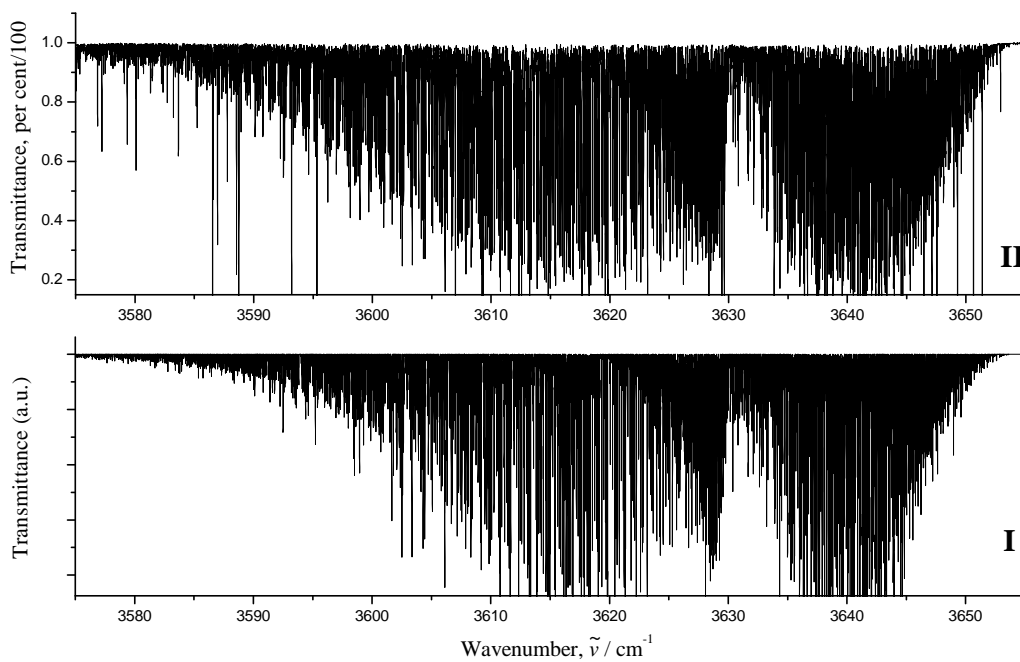


Fig. 11: Survey spectrum of SO_2 in the region of the band $2\nu_1 + \nu_3$: **I** and **II** are the simulated and experimentally recorded spectrum, respectively.

spectrum. Moreover, due to the weakness of the transitions, it is virtually impossible to find sets of them connected by ground state combination differences, and so an assignment by traditional methods cannot be carried out. However, we can use the potential function of SO₂ molecule from Ref. [8] that allows us to predict with a satisfactory accuracy the values of both the band centers, and the main rotational parameters of the studied vibrational states, (013) and (211). In this case, one can expect that such kind of calculations will derive the values of the rotational energy spacings within a given vibrational state much more better than the values of the band centers. So, the calculation of transitions in the "hot" bands, $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, was done. The estimated accuracy of the spacings between line positions within one band is generally better than 0.04 - 0.05 cm⁻¹ for the transitions with $J^{upper} \leq 6-8$. The vibrational energies, E , and rotational parameters, A and B , of states (013) and (211) were varied with the step of 0.005 cm⁻¹, 0.0005 cm⁻¹, and 0.0005 cm⁻¹, respectively. For each value of the vibrational energy and of A and B parameters we obtained the number N of experimental transition wave numbers that coincided with the calculated ones with the accuracy 0.005 cm⁻¹ or better. The results of this analysis are shown in Figs. 12 and 13, i.e. the dependences of N on the vibrational term value were plotted for $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, respectively. In each case there is a particular value of the vibrational term value for which N has a distinct maximum. It is necessary to mark that Fig. 13 presents the plot of N versus the value of vibrational energy for the optimal values of the rotational parameters, A and B (all three parameters were varied simultaneously) for $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band. Figure 12 gives analogous plots for $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ band. In the latter case (to illustrate the dynamics of change of value N), plots 12I, 12II, and 12III correspond to the same optimal value of B -parameter, but the values of A -parameter are different: $A = A^{opt.}$ for the curve 12III; $A = A^{opt.} + 0.0015$ cm⁻¹ and $A = A^{opt.} + 0.0030$ cm⁻¹ for the graphs 12II and 12I, respectively.

At the final step of the analysis, the transitions obtained with the above procedure were used as the initial data in the fit with the Hamiltonian model of an isolated vibrational state given by Eq.(26). Then the improved rotational and centrifugal distortion parameters were used for the search of additional transitions of bands $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, and the second fit was done. As a result, 230 and 115 transitions have been assigned for bands $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, respectively. To illustrate the quality of the results, Figs. 14 and 15 show simulated and experimental spectra for the both regions where the bands $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ are located. One can see a good correlation between the simulated spectra and the experimental ones.

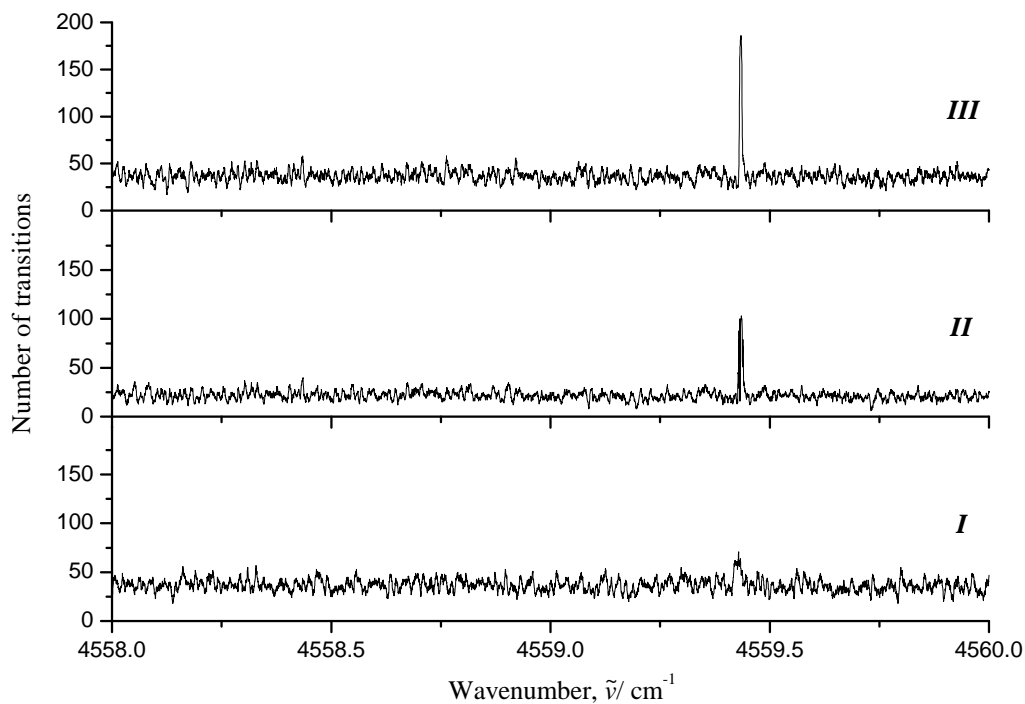


Fig. 12: The number N of observed lines that coincide with calculated lines to within 0.005 cm^{-1} for the $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ hot band of SO_2 plotted as a function of the theoretical vibrational energy. Plots *I* - *III* correspond to different values of the rotational parameter A .

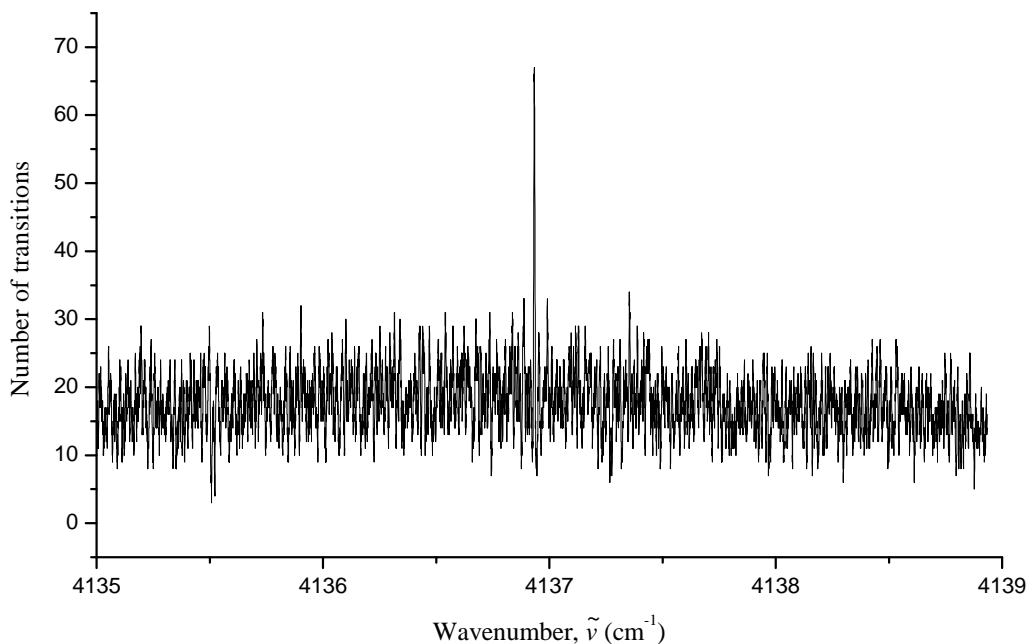


Fig. 13: The number N of observed lines that coincide with calculated lines to within 0.005 cm^{-1} for the $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ hot band of SO_2 plotted as a function of the theoretical vibrational energy.

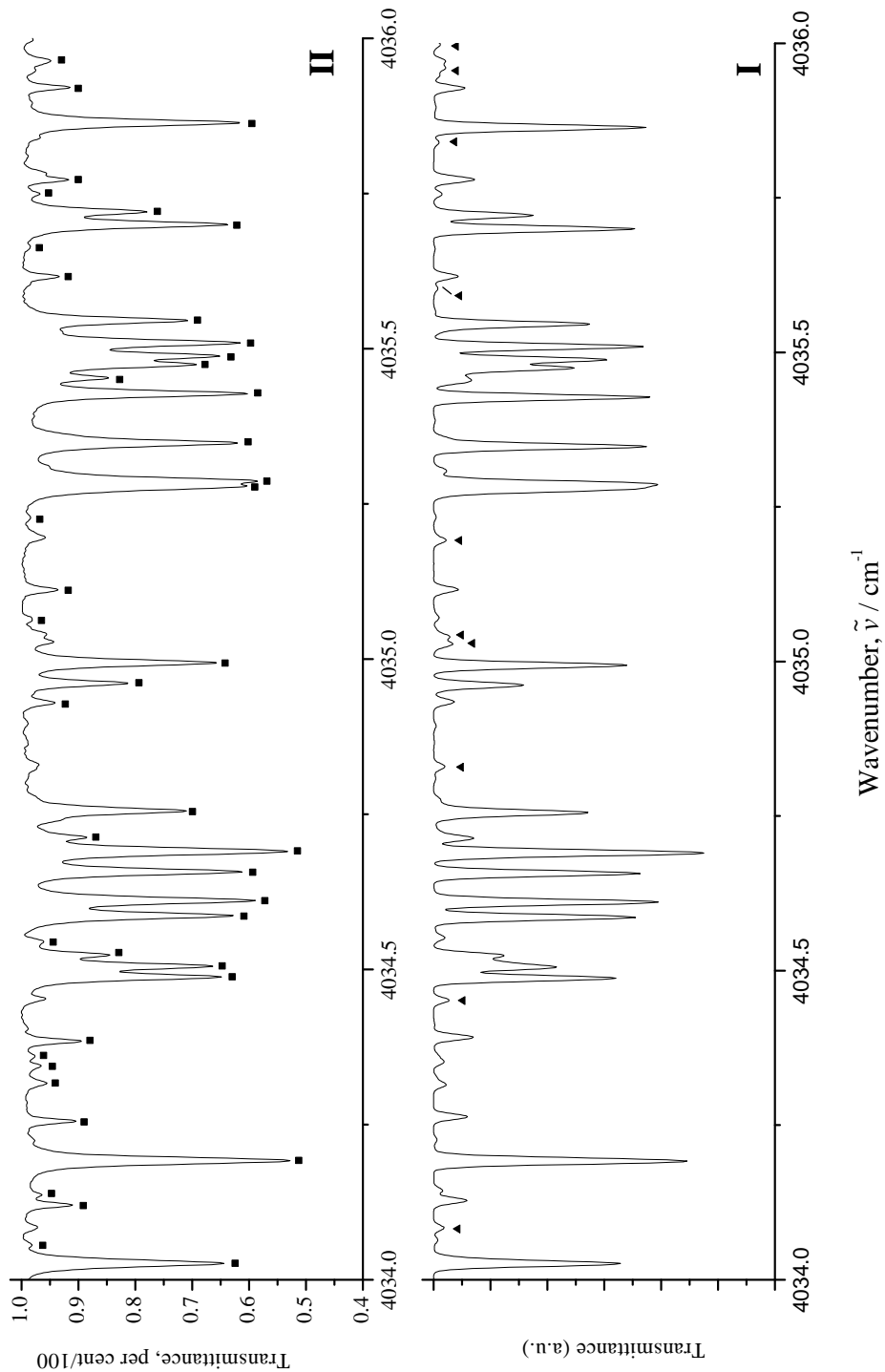


Fig. 14: Small portion of the high resolution spectrum of the SO_2 molecule in the region of the P-branch of the $3\nu_3$ absorption band: **II** is the experimentally recorded spectrum; **I** is simulated spectrum (the same dipole moment parameters were used in the simulation of both the cold, $3\nu_3$, and hot, $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$, bands). The dark squares denote transitions of the $3\nu_3$ band; the lines marked by dark triangles belong to the $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ band.

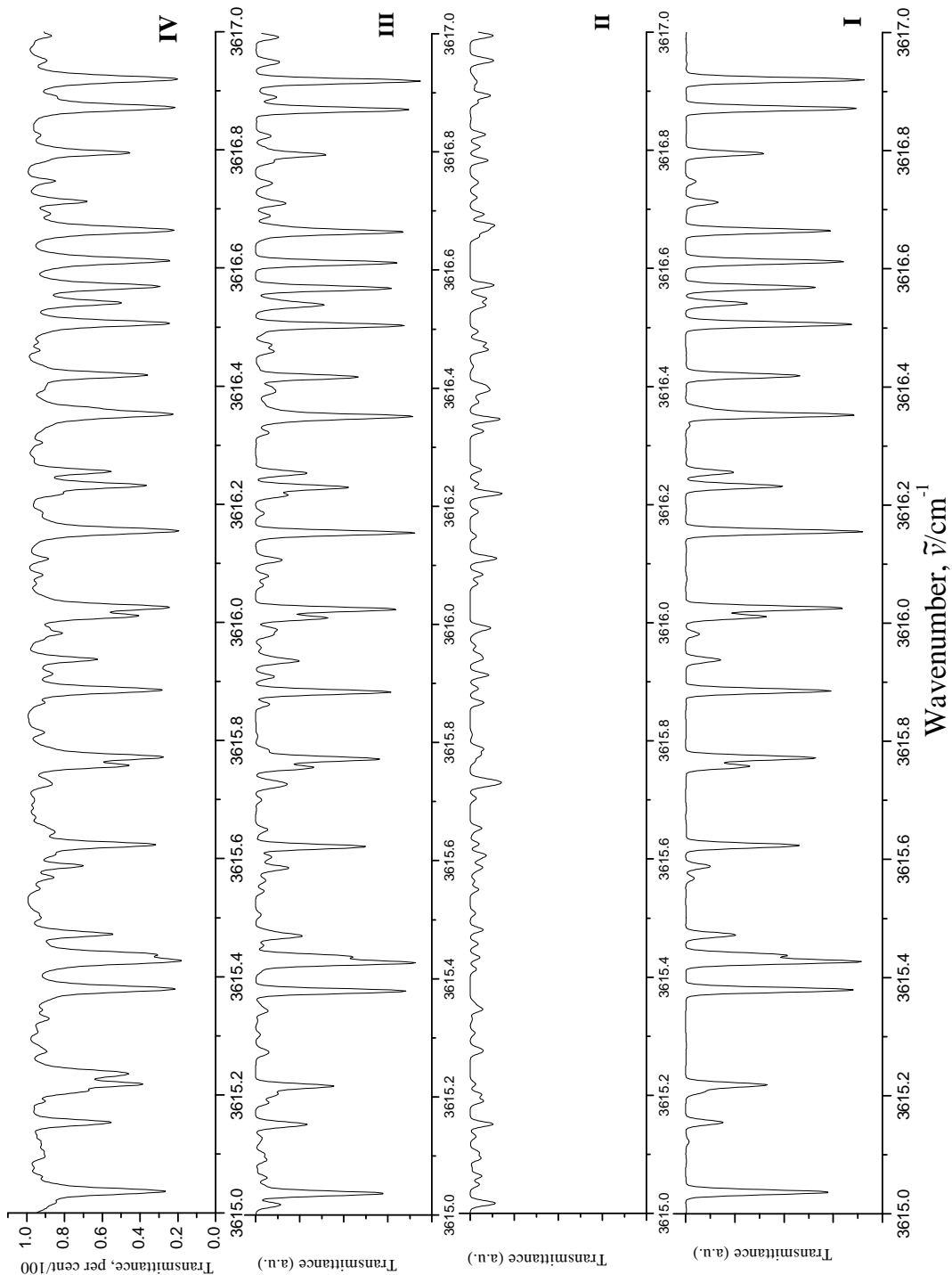


Fig. 15: Small portion of the high resolution spectrum of the SO_2 molecule in the region of the $2\nu_1 + \nu_3$ absorption band: **IV** is the experimentally recorded spectrum; the three lower traces (**I - III**) present simulated spectra. Traces **I** and **II** show the lines belonging to the “cold” band, $2\nu_1 + \nu_3$, and the “hot” band, $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, respectively. The sum of simulated spectra **I** and **II** is given by trace **III**.

As known, the internal dynamics of molecules is mainly determined by the intramolecular potential function. That is why one of the conditions to understand the processes occurring in molecules is to obtain a correct information about intramolecular potential function. In this connection, the recent interest to the quantitative determination of the parameters of molecular potential function becomes understandable. In the last paragraph of the fourth chapter we consider this problem and determine the parameters of the potential function of SO₂ molecule.

In order to realize this, we have used the method presented in the recently published work [7].

We will not present the details of the calculation method, and will restrict ourselves to the form of the potential function:

$$V = V^{(2)} + V^{(3)} + V^{(4)}, \quad (27)$$

where

$$V^{(2)} = \frac{1}{2}f_{rrr}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + f_{rr'}\Delta r_1\Delta r_2 + f_{r\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\alpha + \frac{1}{2}f_{\alpha\alpha}\Delta\alpha^2; \quad (28)$$

$$\begin{aligned} V^{(3)} = & \frac{1}{6}f_{rrr}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3) + \frac{1}{2}f_{rrr'}(\Delta r_1^2\Delta r_2 + \Delta r_2^2\Delta r_1) + \frac{1}{2}f_{rr\alpha}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2)\Delta\alpha \\ & + f_{rr'\alpha}\Delta r_1\Delta r_2\Delta\alpha + \frac{1}{2}f_{r\alpha\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\alpha^2 + \frac{1}{6}f_{\alpha\alpha\alpha}\Delta\alpha^3; \end{aligned} \quad (29)$$

and

$$\begin{aligned} V^{(4)} = & \frac{1}{24}f_{rrrr}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3) + \frac{1}{6}f_{rrr'}(\Delta r_1^3\Delta r_2 + \Delta r_2^3\Delta r_1) + \frac{1}{4}f_{rrr'r'}(\Delta r_1^2\Delta r_2^2) \\ & + \frac{1}{6}f_{rrr\alpha}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3)\Delta\alpha + f_{rrr'\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta r_1\Delta r_2\Delta\alpha \\ & + \frac{1}{2}f_{rr\alpha\alpha}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2)\Delta\alpha^2 + \frac{1}{2}f_{rr'\alpha\alpha}\Delta r_1\Delta r_2\Delta\alpha^2 \\ & + \frac{1}{6}f_{r\alpha\alpha\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\alpha^3 + \frac{1}{24}f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}\Delta\alpha^4. \end{aligned} \quad (30)$$

where Δr_1 , Δr_2 and $\Delta\alpha$ are the natural vibrational coordinates: the changes of the lengths of valence bonds and the angles between the bonds S - O₍₁₎ and S - O₍₂₎, correspondingly, f_{\dots} are the parameters of the intramolecular potential function.

In the frame of the procedure, presented in [7] we have made a transformation from curvilinear coordinates Δr_1 , Δr_2 and $\Delta\alpha$ to the set of coordinates of Morse-type $y_1 = 1 - \exp(-aR_1)$, $y_3 = 1 - \exp(-aR_3)$ and R_2 . So, we have obtained the same quantity of the potential parameters, as in (27 - 29) and plus a , the parameter in the exponent of Morse-type $y_N = 1 - \exp(-aR_N)$ ($N = 1$ or 3). It can be shown that parameter a depends very much on the value of the molecular dissociation energy. The experimental value of the molecular dissociation energy of SO₂ molecule is taken from [62] and equals to 122 Kcal/mole or ≈ 42700 cm⁻¹. The value of parameter $a = 2.471$ Å⁻¹ corresponds to the experimental value of the dissociation energy.

As initial information for the determination of the parameters of the intramolecular potential function we have used the high-accuracy results of the analysis of the high-resolution spectra of SO₂ molecule (27 - 29) which consist from : a) ro-vibrational energy levels with the value of quantum number $J \leq 4$ of states (100), (001) and (010) taken from [45] and [57], and b) the values of the centres of the bands ν_1 , ν_3 , $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$, $3\nu_1$, $2\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, ν_2 , $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $2\nu_2$, $2\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$ and $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$ from [6], [45] - [50] and [55] - [58]. As a result of the study we have obtained the set of 13 parameters of the

potential function presented in Table 15 and which reproduces 53 initial values of the band centers with the following accuracy : 17 band centers are reproduced with the mean square deviation $rms = 0.152 \text{ cm}^{-1}$, (the values of the band centers $3\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_1 + 3\nu_3$ were not taken for the variation, and in Column 3 of Table 16 these values are considered as predicted); 36 rotation-vibrational energy levels are reproduced with the deviation $rms = 0.00052 \text{ cm}^{-1}$. It should be noted that the value of the dissociation energy calculated with the parameters from Table 15 is equal to 42699 cm^{-1} which is very close to the experimental value 42700 cm^{-1} .

In Column 4 of Table 16 presented are the results of calculation of the vibrational energies with the parameters from Table 15. In the same table in Column 2 we present for comparison the experimental vibrational levels used in the task as the initial values. It is seen that there is a good correlation between the energy values in Columns 2 and 4.

As the parameters of the potential function (27 - 30) are isotopic invariants, it would be interesting to check the predictive ability of the obtained in Table 15 parameters for different isotopic modifications of the considered molecule $^{32}\text{SO}_2$.

Using the data from Table 15, let us estimate the band centers of $^{34}\text{SO}_2$ molecule and compare the obtained result with those of [63] and [64] where the analysis of high-resolution spectra is performed. Column 4 of Table 17 presents the results of prediction and, for comparison, in Column 2 we present the corresponding experimental data [63] – [64]. It is seen from the table that there is a good agreement between two sets of data.

Table 15: Potential energy parameters for the SO_2 molecule ^{a)}.

Parameter	Value
1	2
$a / \text{\AA}^{-1}$	2.471
$f_{rr} / \text{aJ } \text{\AA}^{-2}$	10.390(34)
$f_{rr'} / \text{aJ } \text{\AA}^{-2}$	0.067(31)
$f_{r\alpha} / \text{aJ } \text{\AA}^{-1}$	0.423(64)
$f_{\alpha\alpha} / \text{aJ}$	1.6516(52)
$f_{rrr} / \text{aJ } \text{\AA}^{-3}$	-72.66(43)
$f_{rrr'} / \text{aJ } \text{\AA}^{-3}$	-1.81(25)
$f_{rr\alpha} / \text{aJ } \text{\AA}^{-2}$	-2.90(61)
$f_{rr'\alpha} / \text{aJ } \text{\AA}^{-2}$	-1.488(95)
$f_{r\alpha\alpha} / \text{aJ } \text{\AA}^{-1}$	-3.248(84)
$f_{\alpha\alpha\alpha} / \text{aJ}$	-2.688(98)
$f_{rrrr} / \text{aJ } \text{\AA}^{-4}$	419.3(79)
$f_{rr\alpha\alpha} / \text{aJ } \text{\AA}^{-2}$	7.3(18)
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha} / \text{aJ}$	10.1(16)
$r_e / \text{\AA}^b)$	1.431
$\alpha_e / \text{deg.}^b)$	119.3

^{a)}Uncertainties in parentheses are one standard errors.

^{b)} Constrained to the value from Ref. [61].

Table 16: Band centers of the $^{32}\text{SO}_2$ molecule (in cm^{-1}).

Band	Exp.	Ref.	Calc.
1	2	3	4
ν_2	517.8726	[57]	517.832
$2\nu_2$	1035.1264	[48]	1035.009
ν_1	1151.7130	[48]	1151.673
ν_3	1362.0603	[48]	1362.088
$\nu_1 + \nu_2$	1666.3348	[47]	1666.438
$\nu_2 + \nu_3$	1875.7975	[47]	1875.755
$2\nu_1$	2295.8083	[47]	2295.661
$2\nu_2 + \nu_3$	2388.9155	[58]	2388.667
$\nu_1 + \nu_3$	2499.8700	[55]	2499.945
$\nu_1 + 3\nu_2$	2693.6348	[51]	2693.852
$2\nu_3$	2713.3826	[51]	2713.487
$2\nu_1 + \nu_2$	2807.1890	[47]	2807.335
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3010.3178	[47]	3010.523
$3\nu_1$	3432.2877	[6]	3431.986
$2\nu_1 + \nu_3$	3629.7619	[55]	3629.856
$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	4029.3903	[50]	4029.247
$3\nu_3$	4054.0012	[50]	4054.084
$3\nu_1 + \nu_3$	4751.7169		4751.900 ^{a)}
$\nu_1 + 3\nu_3$	5164.8507		5164.643 ^{a)}

^{a)} Prediction; experimental value was not used in the fit.

Table 17: Band centers of the $^{34}\text{SO}_2$ molecule (in cm^{-1}).

Band	Exp.	Ref.	Calc.
1	2	3	4
ν_2	513.538709	[63]	513.91
$2\nu_2$	1026.455469	[63]	1026.94
ν_1	1144.478633	[63]	1144.91
ν_3	1345.094641	[63]	1344.93
$3\nu_2$	1538.720198	[64]	1539.49
$\nu_1 + \nu_2$	1654.829004	[63]	1655.88
$\nu_2 + \nu_3$	1854.610452	[63]	1854.88
$\nu_1 + \nu_3$	2475.828004	[64]	2475.98
$2\nu_3$	2679.800919	[64]	2679.42
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2982.118600	[64]	2982.81
$2\nu_1 + \nu_3$	3598.773915	[64]	3599.50

The last **fifth chapter** is devoted to the study of the internal dynamics by the methods based on algebraic formalism [65]–[66]]. The algebraic formalism, the mathematical apparatus of which is based on the theory of Lie algebra, in spite of its abstractness has a number of advantages as compared to the other methods used above to solve the given problem:

- the simplicity of application to different molecular systems;
- the algebraic formalism allows one to develop the system Hamiltonian with a less number of parameters without using the differentiation and integration procedures.

The algebraic formalism used in the present work and called $U(p+1)$ formalism was for the first time proposed by Michelot and Moret-Bailly [67]. This formalism proposes to use the unitary group $U(p+1)$ as a dynamical group with p degrees of freedom. It should be noted that this formalism was used for the study of the vibrational modes of the molecules of spherical symmetry of XY_4 type [68] and axial symmetry of type XY_3 [69]–[70] and was very efficient for the description of vibrational spectra. The use of this formalism to the molecules of more low symmetry (in particular, to the molecules of XY_2 (C_{2v})) is not trivial.

The goal of the present chapter is to use $U(p+1)$ formalism for the construction of the vibrational Hamiltonian and for the calculation of vibrational modes of three-atomic molecules of XY_2 type, and on this basis to calculate the parameters of the vibrational Hamiltonian for D_2S molecule.

The concrete realisation of this goal consists in the following tasks:

- search for the adequate group chain in the frame of boson approximation for the description of stretching and bending vibrations of non-linear three-atomic molecules of XY_2 type;
- the development of the theoretical apparatus in the frame of $U(p+1)$ formalism and determination of the operators entering the Hamiltonian as well as the interaction operators between the stretching and bending vibrations;
- the development of a software package allowing one on the basis of the developed theory to calculate the vibrational energy levels up to the dissociation energy of D_2S molecule and to determine the parameters of the vibrational Hamiltonian.

The first paragraph of the fifth chapter has a review character and presents the overview from the theory of chain of groups which are necessary for the understanding of the original part of this work. The second paragraph is devoted to the determination of the algebraic model of the Hamiltonian. Here we also consider the conception of dynamical symmetry which allows to determine the Hamiltonian as a set of invariant operators of continuous and semi-continuous groups entering the chain of groups of the considered physical system, and as an example, the application of the concept of the dynamical symmetry to the rigid top.

Based on the concepts introduced in the first two paragraphs, we apply in the following paragraph the theory of chain of groups to describe stretching and bending vibration modes of three-atom molecules of XY_2 type. The molecules of XY_2 type are of C_{2v} symmetry, and as a consequence, possess the characteristics of molecules of this type of symmetry. This type of symmetry is characterized by two bonds and one angle, and, thereby, by three degrees of freedom.

The method used in this work is usually called "algebraic formalism" and in the main is based on the following scheme:

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset \cdots G_n \quad (31)$$

For a physical system characterized by p identical degrees of freedom, in the algebraic formalism, the dynamical group G_1 is chosen as the unitary group $U(p+1)$, i.e. "the

maximal" group G_1 should contain the maximal information about the considered molecular system: its energy, possible transitions between these levels. In such a way, this group informs us about dynamical properties of the system.

The second group G_2 of chain informs about the energy levels, and the degeneracies associated. Indeed, the degeneracies are equal to the dimension of the distinct irreps of G_2 included in the totally symmetric irrep $[N, \underbrace{00 \dots 0}_{p \text{ zeros}}] \equiv [N, 0^p]$ of the dynamical group $U(p+1)$. Therefore, G_2

is called the degeneracy group of the molecular system.

Many realizations are possible to construct the generators of the unitary group $U(p+1)$. In the Bosonic realization that we use, a set of generators of the dynamical group $U(p+1)$ is constructed by $(p+1)^2$ operators \mathbf{E}_{ij}

$$\mathbf{E}_{ij} = \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, p+1) \quad (32)$$

with the usual commutation relations

$$[\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j] = [\mathbf{b}_i^+, \mathbf{b}_j^+] = 0 \text{ and } [\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j^+] = \delta_{ij}. \quad (33)$$

The set of all the physical states is given by the action of the $(p+1)$ Boson creation operators on the ground state:

$$|n_1, n_2, \dots, n_p, n_{p+1}\rangle = \frac{\prod_{i=1}^{i=p+1} (\mathbf{b}_i^+)^{n_i}}{\prod_{i=1}^{i=p+1} \sqrt{n_i!}} |0, \dots, 0, 0\rangle. \quad (34)$$

We define the weight operator \mathbf{N}_i

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_i = \mathbf{E}_{ii} \quad \text{with: } i = 1, \dots, p+1, \quad (35)$$

The p operators \mathbf{N}_i ($i = 1, \dots, p$) are interpreted as the operator numbers of quanta associated to the i th bond of the molecule:

$$\mathbf{N}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = n_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle. \quad (36)$$

The last group G_n of algebraic chain (31) is simply the molecular symmetry group of molecule. Consider the theoretical construction of the Hamiltonian describing the stretching vibrational modes. Using the principal of dynamical symmetry, one can construct the hamiltonian that will consist of the invariants of groups $U(3)$, $U(2)$ and $K(2)$:

$$U_s(3) \supset U_s(2) \supset K_s(2) \supset C_{2v}. \quad (37)$$

The vibrational Hamiltonian written on the basis of this chain of group for stretching vibrational modes read

$$H_s = \alpha_0(\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + \alpha_1(\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2) + \alpha_2 \hat{n}_1 \hat{n}_2 + \alpha_3 \sum_{i \neq j=1}^2 b_i^+ b_j. \quad (38)$$

In (38), indices 1 and 2 refer respectively to stretching of bond 1 and 2. It should be noticed that the operator $\sum_{i \neq j=1}^2 b_i^+ b_j$ represents a coupling operator between similar modes that is the interaction between bond 1 and bond 2, and thus raises the symmetric and anti-symmetric levels in group of molecular symmetry.

The algebraic chain of groups:

$$U_b(2) \supset U_b(1) \supset C_{2v} \quad (39)$$

is used for the study of bending vibration. The Hamiltonian in the general case reads

$$H_b = \alpha_4 \hat{n}_b + \alpha_5 \hat{n}_b^2, \quad (40)$$

index b refers to bending mode.

Further let us write the complete Hamiltonian taking into account the interaction operator: the Fermi interaction 2:1 is taken into account between the stretching and bending vibrations. In accordance with this, we construct the operator taking into account this interaction: $I^F = b_1^+ b_3 b_4^2 b_5^{+2} + b_2^+ b_3 b_4^2 b_5^{+2} + h.c..$

$$H = H_s + H_b + H_{int}. \quad (41)$$

$$\begin{aligned} H = & \alpha_0(\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + \alpha_1(\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2) + \alpha_2 \hat{n}_1 \hat{n}_2 + \alpha_3 \sum_{i \neq j=1}^2 b_i^+ b_j \\ & + \alpha_4 \hat{n}_b + \alpha_5 \hat{n}_b^2 \\ & + a_\alpha(\hat{n}_1 + \hat{n}_2) \hat{n}_b + \alpha_7 \sum_{i=1}^2 (b_i^+ b_3 b_4^2 b_5^{+2} + h.c.) \end{aligned} \quad (42)$$

based on the following chain of groups

$$\begin{aligned} U_s(3) \supset U_s(2) \supset K_s(2) \supset C_{2v} \\ \otimes \\ U_b(2) \supset U_b(1) \supset C_{2v}. \end{aligned} \quad (43)$$

To illustrate the efficiency of our formalism, we apply it to the deuterated hydrogen sulfide. The hydrogen sulfide molecule and its isotopic species are of interest for terrestrial atmospheric pollutant measurements. They are involved in the study of planet atmospheres and appear in the analysis of interstellar medium. Also, hydrogen sulfide is a good candidate to apply local mode models.

As well known, the frequencies of the two stretching fundamental modes of the D_2S molecule are extremely close: $\nu_1(A_1) = 1896.43 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(B_2) = 1910.18 \text{ cm}^{-1}$. To better appreciate this small difference between the two frequencies, we define their relative difference by: $\mathfrak{L}_S = 2 \frac{|\nu_1 - \nu_3|}{\nu_1 + \nu_3}$ the value of which, when close to zero, indicates a 1:1 resonance between ν_1 and ν_3 . For the stretching modes, the $\mathfrak{L}_S = 0.0072$ indicator suggests strongly a local behavior, that is, suggests to use $U(2)$ as degeneracy group of this system of quasi identical oscillators and $U(3)$ as dynamical group.

Taking into account the N_s and N_b quantum numbers, there are 10 parameters to determine in our model since the value of these numbers appears explicitly in the matrix elements of I^F . We associate the dimension N_s of the stretching Hilbert space to the dissociation limit when a bond possesses N_s quanta of excitation. To obtain the optimum values of these quantum numbers, we simply operate as follows. An initial set for the parameters $\alpha_i^{(0)}$ ($i = 0, 1, 4, 5$) is obtained from the experimental values of the lowest vibrational bands. This allows to have approximate values for the stretching levels when n_s quanta are localized on one bond and for the bending levels:

$$E_s^{(0)}(n_s) = \alpha_0^{(0)} n_s + \alpha_1^{(0)} n_s^2, \quad E_b^{(0)}(n_b) = \alpha_4^{(0)} n_b + \alpha_5^{(0)} n_b^2.$$

Another method to obtain a reasonable value for $N_s^{(0)}$ is to use for $E_s^{(0)}(n_s)$ the known experimental value of the dissociation energy [71]:

$$\alpha_0^{(0)} n_s + \alpha_1^{(0)} n_s^2 \simeq 32050 \pm 50 \text{ cm}^{-1},$$

which leads to $N_s^{(0)'} = 24$ ($N_b \geq 2N_s$). We obtained $(N_s^{(0)}, N_b^{(0)}) = (24, 48)$.

By using the obtained Hamiltonian (42), we have realized the fitting of the parameters to the experimental data of the molecule D_2S . The results are presented in Table 18. The Fermi matrix elements are calculated and plotted (see fig. 16) for $0 \leq N_s \leq 24$ and $0 \leq N_b \leq 48$.

Table 18: Parameters (in cm^{-1}) fitted with 22 experimental data.

α_0	=	1927.908(290)
α_1	=	-24.665(103)
α_2	=	-0.845(288)
α_3	=	-6.428(140)
α_4	=	858.821(447)
α_5	=	-3.103(141)
α_6	=	0.005(001)
α_7	=	-10.488(150)

The calculations show that our model reproduces well the experimental data for small as well as for large values of the quantum numbers. The value of the standard deviation is $\sigma(22,8) = 0.514 \text{ cm}^{-1}$. We can conclude that the chosen chain of groups suits well to describe this molecule. In addition to, this chain of groups allows us to calculate the dissociation energy of the given molecule. Using the parameters given in Table 18 we have calculated the value of the dissociation energy equal to $E_d = 32062 \text{ cm}^{-1}$. Comparing the obtained value with the experimental one $E_{Dexp} = 32050 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, one can see that the difference exceeds no more than 5 % which confirms that there is a good agreement between the theory and experiment.

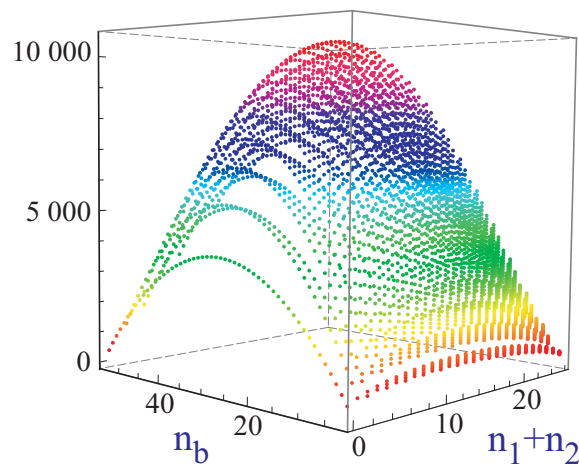


Fig. 16: Representation of Fermi matrix elements.

Table 19: Observed and calculated energies of D₂S with 22 experimental data.

Normal			Polyad	Local	E_{cal}	E_{obs}	$E_{obs.-E_{cal.}}$	%init.ket
ν_1	ν_2	ν_3	P	$n_1n_2\pm, n_4$	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	(<i>Modulus</i>)
0	1	0	$P=1$	$00^+, 1$	855.71821	855.40416	-0.31405	1.00000
0	2	0	$P=2$	$00^+, 2$	1705.19892			0.99992
1	0	0		$10^+, 0$	1896.84567	1896.43154	-0.41413	0.99992
0	0	1		$10^-, 0$	1909.67175	1910.18375	0.51200	1.00000
0	3	0	$P=3$	$00^+, 3$	2548.44694	2549.07336	0.62642	0.99977
1	1	0		$10^+, 1$	2742.13327	2742.66570	0.53243	0.99977
0	1	1		$10^-, 1$	2754.90182	2754.45192	-0.44990	1.00000
0	4	0	$P=4$	$00^+, 4$	3385.46874			0.99958
1	2	0		$10^+, 2$	3583.56418			0.99941
0	2	1		$10^-, 2$	3593.89050	3593.12888	-0.76162	0.99989
2	0	0		$20^+, 0$	3754.01	3753.47	-0.54	0.97041
1	0	1		$20^-, 0$	3757.19161	3757.45948	0.26787	0.99989
0	0	2		$11^+, 0$	3808.85313	3809.15400	0.30087	0.97049
0	5	0	$P=5$	$00^+, 5$	4216.26769			0.99936
1	3	0		$10^+, 3$	4418.02232	4417.95854	-0.06378	0.99886
0	3	1		$10^-, 3$	4426.64338	4426.08293	-0.56045	0.99970
2	1	0		$20^+, 1$	4588.84137	4589.22600	0.38463	0.97039
1	1	1		$20^-, 1$	4591.99807	4592.18104	0.18297	0.99970
0	1	2		$11^+, 1$	4643.6204	4643.4770	-0.1434	0.97062
0	6	0	$P=6$	$00^+, 6$	5040.84790			0.99911
1	4	0		$10^+, 4$	5246.10774			0.99813
0	4	1		$10^-, 4$	5253.16560			0.99944
2	2	0		$20^+, 2$	5417.41884			0.97002
1	2	1		$20^-, 2$	5420.5503	5421.3007	0.7504	0.99919
0	2	2		$11^+, 2$	5472.14111			0.97056
3	0	0		$30^+, 0$	5560.36	5560.15	-0.21	0.99146
2	0	1		$30^-, 0$	5560.69	5560.74	0.05	0.99480
1	0	2		$21^+, 0$	5647.40	5647.13	-0.27	0.99146
0	0	3		$21^-, 0$	5672.69	5672.89	0.20	0.99500
0	7	0	$P=7$	$00^+, 7$	5859.21285			0.99885
1	5	0		$10^+, 5$	6067.85466			0.99728
0	5	1		$10^-, 5$	6073.46187			0.99912
2	3	0		$20^+, 3$	6239.74543			0.96935
1	3	1		$20^-, 3$	6242.85529			0.99844
0	3	2		$11^+, 3$	6294.42020			0.97032
3	1	0		$30^+, 1$	6384.74	6384.63	-0.11	0.99114
2	1	1		$30^-, 1$	6385.06	6384.99	-0.07	0.99443
1	1	2		$21^+, 1$	6471.82444			0.99114
0	1	3		$21^-, 1$	6496.95890			0.99500
0	8	0	$P=8$	$00^+, 8$	6671.36558			0.99858
1	6	0		$10^+, 6$	6883.27937			0.99633
0	6	1		$10^-, 6$	6887.53650			0.99877
2	4	0		$20^+, 4$	7055.82918			0.96846

Table 19: (continued.)

Normal			Polyad	Local	E_{cal}	E_{obs}	$E_{obs}-E_{cal}$	%init.ket
ν_1	ν_2	ν_3	P	$n_1n_2\pm, n_4$	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	(Modulus)
1	4	1		20 ⁻ , 4	7058.91965			0.99749
0	4	2		11 ⁺ , 4	7110.46700			0.96998
3	2	0		30 ⁺ , 2	7202.89484			0.99079
2	2	1		30 ⁻ , 2	7203.16108			0.99347
1	2	2		21 ⁺ , 2	7293.19251			0.99097
0	2	3		21 ⁻ , 2	7314.97003			0.99102
4	0	0		40 ⁺ , 0	7315.94818			0.99555
3	0	1		40 ⁻ , 0	7315.97536			0.99155
2	0	2		31 ⁺ , 0	7454.90209			0.92603
1	0	3		31 ⁻ , 0	7463.63256			0.99601
0	0	4		22 ⁺ , 0	7519.73558			0.93012
0	9	0	$P=9$	00 ⁺ , 9	7477.30881			0.99831
1	7	0		10 ⁺ , 7	7692.39210			0.99533
0	7	1		10 ⁻ , 7	7695.39342			0.99840
2	5	0		20 ⁺ , 5	7865.67458			0.96740
1	5	1		20 ⁻ , 5	7868.74925			0.99641
0	5	2		11 ⁺ , 5	7920.28460			0.96955
3	3	0		30 ⁺ , 3	8014.77154			0.98976
2	3	1		30 ⁻ , 3	8014.99941			0.99205
1	3	2		21 ⁺ , 3	8107.35389			0.99022
0	3	3		21 ⁻ , 3	8126.74881			0.99357
4	1	0		40 ⁺ , 1	8129.89865			0.99477
3	1	1		40 ⁻ , 1	8129.92376			0.99373
2	1	2		31 ⁺ , 1	8268.83916			0.92604
1	1	3		31 ⁻ , 1	8277.50278			0.99571
0	1	4		22 ⁺ , 1	8333.53587			0.93038
0	10	0	$P=10$	00 ⁺ , 10	8301.04495			0.99805
1	8	0		10 ⁺ , 8	8500.20154			0.99430
0	8	1		10 ⁻ , 8	8506.03621			0.99801
2	6	0		20 ⁺ , 6	8675.26677			0.96624
1	6	1		20 ⁻ , 6	8677.34945			0.99523
0	6	2		11 ⁺ , 6	8726.87621			0.96908
3	4	0		30 ⁺ , 4	8822.39006			0.98833
2	4	1		30 ⁻ , 4	8822.58468			0.99028
1	4	2		21 ⁺ , 4	8910.09790			0.98909
0	4	3		21 ⁻ , 4	8929.29048			0.99353
4	2	0		40 ⁺ , 2	8938.54404			0.99280
3	2	1		40 ⁻ , 2	8938.56874			0.99215
2	2	2		31 ⁺ , 2	9020.00917			0.99635
1	2	3		31 ⁻ , 2	9020.01004			0.99636
0	2	4		22 ⁺ , 2	9077.50764			0.92550
5	0	0		50 ⁺ , 0	9084.10927			0.99494
4	0	1		50 ⁻ , 0	9138.08249			0.93036
3	0	2		41 ⁺ , 0	9212.94838			0.97275
2	0	3		41 ⁻ , 0	9213.22358			0.98537
1	0	4		32 ⁺ , 0	9297.77574			0.97546
0	0	5		32 ⁻ , 0	9335.91658			0.98839

Table 19: (continued.)

Normal			Polyad	Local	E_{cal}	E_{obs}	$E_{obs.}-E_{cal.}$	%init.ket
ν_1	ν_2	ν_3	P	$n_1n_2\pm, n_4$	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	(Modulus)
0	11	0	$P=11$	$00^+, 11$	9070.57613			0.99780
1	9	0		$10^+, 9$	9291.71508			0.99326
0	9	1		$10^-, 9$	9292.46814			0.99761
2	7	0		$20^+, 7$	9466.61462			0.96501
1	7	1		$20^-, 7$	9469.72515			0.99400
1	7	2		$11^+, 7$	9521.24628			0.96859
3	5	0		$30^+, 5$	9619.75939			0.98662
2	5	1		$30^-, 5$	9619.92503			0.98828
1	5	2		$21^+, 5$	9716.46600			0.98766
0	5	3		$21^-, 5$	9731.60237			0.99318
4	3	0		$40^+, 3$	9738.90162			0.98995
3	3	1		$40^-, 3$	9738.92598			0.98947
2	3	2		$31^+, 3$	9825.56997			0.99479
1	3	3		$31^-, 3$	9825.57090			0.99480
0	3	4		$22^+, 3$	9877.91234			0.92449
5	1	0		$50^+, 1$	9886.46046			0.99379
4	1	1		$50^-, 1$	9942.38132			0.93010
3	1	2		$41^+, 1$	10017.42136			0.97245
2	1	3		$41^-, 1$	10018.67330			0.98488
1	1	4		$32^+, 1$	10102.34235			0.97509
0	1	5		$32^-, 1$	10139.21647			0.98840
0	12	0	$P=12$	$00^+, 12$	9857.90423			0.99756
1	10	0		$10^+, 10$	10081.69213			0.99722
0	10	1		$10^-, 10$	10081.93920			0.99224
2	8	0		$20^+, 8$	10257.73493			0.96378
1	8	1		$20^-, 8$	10260.88078			0.99275
0	8	2		$11^+, 8$	10312.39973			0.96809
3	6	0		$30^+, 6$	10412.83497			0.98465
2	6	1		$30^-, 6$	10413.02778			0.98612
1	6	2		$21^+, 6$	10511.49437			0.98597
0	6	3		$21^-, 6$	10524.68974			0.99270
4	4	0		$40^+, 4$	10533.98401			0.98648
3	4	1		$40^-, 4$	10534.01023			0.98612
2	4	2		$31^+, 4$	10622.75025			0.99038
1	4	3		$31^-, 4$	10622.75101			0.99038
0	4	4		$22^+, 4$	10673.06131			0.92314
5	2	0		$50^+, 2$	10678.75665			0.99554
4	2	1		$50^-, 2$	10678.75667			0.99555
3	2	2		$41^+, 2$	10681.56403			0.99235
2	2	3		$41^-, 2$	10737.44623			0.92971
1	2	4		$32^+, 2$	10814.78255			0.97326
0	2	5		$32^-, 2$	10815.83798			0.98356
6	0	0		$60^+, 0$	10903.29974			0.97601
5	0	1		$60^-, 0$	10920.19816			0.98695
4	0	2		$51^+, 0$	10920.29123			0.98798
3	0	3		$51^-, 0$	10936.26317			0.98808
2	0	4		$42^+, 0$	11054.52211			0.88172
1	0	5		$42^-, 0$	11070.26392			0.99042

Table 19: (continued.)

Normal			Polyad	Local	E_{cal}	E_{obs}	$E_{obs}-E_{cal}$	%init.ket
ν_1	ν_2	ν_3	P	$n_1n_2\pm, n_4$	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	(<i>Modulus</i>)
0	0	6		$33^+, 0$	11131.78824			0.89206

The main results of the research work realized are presented in **Conclusion**:

- the analysis of the fine structure of the absorption spectra of H₂S, D₂S, HDS and SO₂ registered for the first time or with considerably better experimental characteristics as compared with those registered before is performed ;
- the effect of a complete "intensity adoption" leading to the disappearance of one of the lines of P-branch is for the first time registered and theoretically described;
- for the first time in the practice of rotation-vibrational spectroscopy in the frame of the developed method of "global fitting" the analysis of 22 bands (as a whole more than 9700 rotation-vibrational lines) of D₂S molecule is realized;
- the method of "global fitting" is developed with regard to molecules of Cs symmetry; on this basis a simultaneous analysis of all the known up to the present rotation-vibrational spectra of HDS molecule is realized;
- the method of SPGF (Spectroscopic Potential - Global Fit) is developed and practically realized for the example of three-atom molecules of H₂S/HDS/D₂S;
- the original procedure of the identification of very weak lines is developed for the first time and practically realized for the example of "hot" lines of SO₂ molecule;
- the parameters of the potential function of the main modification of sulfur dioxide ³²SO₂ are obtained and on this basis the center of bands for the isotopic modification of ³⁴SO₂ are predicted;
- For the first time $U(p+1)$ formalism is adapted to the three-atomic non-linear molecules of C_{2v} symmetry and on the basis of this the method for the determination of the parameters of the vibrational Hamiltonian is developed.

I would like to express my sincere gratitude to my supervisors Profs. E. Bekhtereva, C. Leroy, F. Michelot, O. Ulenikov for their help and patience. I would like also to thank Martine Bonin from (former) INTAS organization and presently head of CNRS-DIR for her kind help and recommendation letters since the beginning of my thesis.

Bibliography

- [1] O. N. Ulenikov, A.-W. Liu, E. S. Bekhtereva, **O. V. Gromova**, L.-Y. Hao, S.-M. Hu. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of H₂S in the Region of the Second Hexade. *J. Mol. Spectrosc.*, 234:287-295, 2005.
- [2] O. N. Ulenikov, A.-W. Liu, E. S. Bekhtereva, **O. V. Gromova**, L.-Y. Hao, S.-M. Hu. On the study of high resolution rovibrational spectrum of H₂S in the region of 7300 - 7900 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 226:57-70, 2004.
- [3] O. N. Ulenikov, A.-W. Liu, E. S. Bekhtereva, S. V. Grebneva, W.-P. Deng, **O. V. Gromova**, and S.-M. Hu. High-resolution Fourier transform spectrum of H₂S in the region of 8500 - 8900 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 228:110-119, 2004.
- [4] A.-W. Liu, O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, **O. V. Gromova**, E. S. Bekhtereva, L. Wan, L. - Y. Hao, S.-M. Hu, and J.-M. Flaud. Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D₂S. *J. Mol. Spectrosc.*, 238:11-28, 2006.
- [5] O. N. Ulenikov, A.-W. Liu, E. S. Bekhtereva, G. A. Onopenko, **O. V. Gromova**, L. Wan, S.-M. Hu, and J.-M. Flaud. Joint ro-vibrational analysis of the HDS high resolution infrared data. *J. Mol. Spectrosc.*, 240:32-44, 2006.
- [6] O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, V.-M.Horneman S. Alanko, and **O. V. Gromova**. High resolution study of the 3ν₁ band of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 255:111 - 121, 2009.
- [7] O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, C. Leroy, **O. V. Gromova**, and A. L. Fomchenko. On the determination of the intramolecular potential energy surface of polyatomic molecules: Hydrogen sulfide and formaldehyde as an illustration. *J. Mol. Spectrosc.*, 255:88 - 100, 2009.
- [8] O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, S. Alanko, V.-M.Horneman, **O. V. Gromova**, C. Leroy. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 257:137 - 156, 2009.
- [9] O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, **O. V. Gromova**, S. Alanko, V.-M.Horneman, C. Leroy. Analysis of highly excited "hot" bands in the SO₂ molecule: ν₂ + 3ν₃ - ν₂ and 2ν₁ + ν₂ + ν₃ - ν₂. *Mol. Phys.*, XX:XX - XX, 2009.
- [10] S. P. Belov, K.M.T. Yamada, G. Winnewisser, L. Poteau, R. Bocquet, J. Demaison, O. Polyansky M. Yu. Tretyakov. Terahertz rotational spectrum of H₂S. *J. Mol. Spectrosc.*, 173:380-390, 1995.
- [11] K.M.T. Yamada, S. Klee. Pure rotational spectrum of H₂S in the far-infrared region measured by FTIR spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 166:395-405, 1994.
- [12] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, J.W.C. Johns. The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of H₂³²S, H₂³³S, and H₂³⁴S. *Can. J. Phys.*, 61:1462-1473, 1983.

- [13] A. V. Burenin, T. M. Fevralskikh, A. A. Melnikov, S. M. Shapin. Microwave spectrum of the hydrogen sulfide molecule H_2^{32}S in the ground state. *J. Mol. Spectrosc.*, 109:1–7, 1985.
- [14] J. R. Gillis, T. H. Edwards. Analysis of $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 of H_2S . *J. Mol. Spectrosc.*, 85:55–73, 1981.
- [15] O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, M. Koivusaari, S. Alanko, R. Anttila. High resolution vibrational–rotational spectrum of H_2S in the region of the ν_2 fundamental band. *J. Mol. Spectrosc.*, 176:229–235, 1996.
- [16] L. Lechuga-Fossat, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, and J. W. C Johns. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} . *Can. J. Phys.*, 62:1889–1913, 1984.
- [17] L.R. Brown, J.A. Crisp, D. Crisp, O.V. Naumenko, M.A. Smirnov, L.N. Sinitisa, A. Perrin. The absorption spectrum of H_2S between 2150 and 4260 cm^{-1} : analysis of the positions and intensities in the first ($2\nu_2$, ν_1 , and ν_3) and second ($3\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, and $\nu_2 + \nu_3$) triad regions. *J. Mol. Spectrosc.*, 188:148–174, 1998.
- [18] O. N. Ulenikov, G.A. Onopenko, M. Koivusaari, S. Alanko, R. Anttila. High resolution Fourier transform spectrum of H_2S in the 3300–4080 cm^{-1} region. *J. Mol. Spectrosc.*, 176:236–250, 1996.
- [19] A. D. Bykov, O. V. Naumenko, M. A. Smirnov, L. N. Sinitisa, L. R. Brown, J. Crisp, and D. Crisp. The infrared spectrum of H_2S from 1 to 5 μm . *Can. J. Phys.*, 72:989–1000, 1994.
- [20] L. Lechuga-Fossat, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, P. Arcas and M. Cnisenier. The infrared spectrum of H_2S from 1 to 5 μm . *Mol. Phys.*, 61:23–32, 1987.
- [21] M. S. Child, O. V. Naumenko, M. A. Smirnov, L. R. Brown. Local mode axis tilting in H_2S . *Mol. Phys.*, 92:885–894, 1997.
- [22] Yang. Ding, O. Naumenko, Shui-Ming Hu, Qing-shi Zhu, E. Bertseva, and A. Campargue. The absorption spectrum of H_2S between 9540 and 10000 cm^{-1} by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser. *J. Mol. Spectrosc.*, 217:222–238, 2003.
- [23] O. Naumenko and A. Campargue. Local mode effects in the absorption spectrum of H_2S between 10780 and 11330 cm^{-1} . *J. Mol. Spectrosc.*, 209:242–253, 2001.
- [24] J.-M. Flaud, R. Grosskloss, S. B. Rai, R. Stuber, W. Demtroeder, D. A. Tate, Liang-Guo Wang, and Th. F. Gallagher. Diode laser spectroscopy of H_2^{32}S around 0.82 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, 172:275–281, 1995.
- [25] O. Vaittinen, L. Biennier, A. Campargue, J.-M. Flaud, and L. Halonen. Local mode effects on the high-resolution overtone spectrum of H_2S around 12500 cm^{-1} . *J. Mol. Spectrosc.*, 184:288–299, 1997.
- [26] J.-M. Flaud, O. Vaittinen, and A. Campargue. The H_2S spectrum around 0.7 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, 190:262–268, 1998.
- [27] O. Naumenko and A. Campargue. H_2^{32}S : first observation of the $(70\pm,0)$ local mode pair and updated global effective vibrational Hamiltonian. *J. Mol. Spectrosc.*, 210:224–232, 2001.
- [28] J. Senekowisch, S. Carter, A. Zilch, H.-J. Werner, N. C. Handy, P. Rosmus. Theoretical rotational - vibrational spectrum of H_2S . *J. Chem. Phys.*, 90: 783–794, 1989.

- [29] I. N. Kozin and P. Jensen. Fourfold clusters of rovibrational energy levels for H₂S studied with a potential surface derived from experiment. *J. Mol. Spectrosc.*, 163:483–509, 1994.
- [30] O. L. Polyansky, Per Jensen, J. Tennyson. The potential energy surface of hydrogen sulfide. *J. Mol. Spectrosc.*, 178:184–188, 1996.
- [31] I. M. Mills, A. G. Robiette. On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations. *Mol. Phys.*, 56:743–765, 1985.
- [32] J. K. G. Watson. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top molecules. *J. Chem. Phys.*, 46:1935 – 1949, 1967.
- [33] O. N. Ulenikov, R. N. Tolchenov, M. Koivusaari, S. Alanko, and R. Antilla. Study of the fine rotational structure of the ν_2 band of HDS. *J. Mol. Spectrosc.*, 170:1–9, 1995.
- [34] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, I. M. Olekhnovitch, S. Alanko, V.-M. Horneman, M. Koivusaari, R. Antilla. High Resolution Fourier Transform Spectra of HDS in the Regions of the Bands ν_1 and $2\nu_1/\nu_2 + \nu_3$. *J. Mol. Spectrosc.*, 189:74 – 82, 1998.
- [35] O. N. Ulenikov, E. A. Ditenberg, I. M. Olekhnovitch, S. Alanko, M. Koivusaari, R. Antilla. Isotope Substitution in Near Local Mode Molecules: Bending Overtones $n\nu_2$ ($n=2,3$) of the HDS Molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, 191:239 – 247, 1998.
- [36] O. N. Ulenikov, R. N. Tolchenov, E. N. Melekhina, S. Alanko, and R. Antilla. High resolution study of deuterated hydrogen sulfide in the region 2400-3000 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 170:397–416, 1995.
- [37] A.-W. Liu, B. Gao, G.-S. Cheng, F. Qi, S.-M. Hu. High - resolution rotational analysis of HDS: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, and $\nu_2 + 3\nu_3$ bands. *J. Mol. Spectrosc.*, 232:279 – 290, 2005.
- [38] W. J. Lafferty, G. T. Fraser, A. S. Pine, J. -M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Dana, J. -Y. Mandin, A. Barbe, J. J. Plateaux, and S. Bouazza. The $3\nu_3$ Band of ³²S¹⁶O₂: Line Positions and Intensities. *J. Mol. Spectrosc.*, 154:51 – 60, 1992.
- [39] P. M. Chu, S. J. Wetzel, W. J. Lafferty, A. Perrin, J.-M. Flaud, Ph. Arcas, and G. Guelachvili. Line Intensities for the 8- μ m Bands of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 189:55 – 63, 1998.
- [40] E. D. Hinkley, A. R. Calawa, P. J. Kelley, and S. A. Clough. Tunable-Laser Spectroscopy of the ν_1 Band of SO₂. *J. Appl. Phys.*, 43:3222 – 3223, 1972.
- [41] P. A. Helminger and F. C. De Lucia. The submillimeter wave spectrum of ³²S¹⁶O₂, ³²S¹⁶O₂(ν_2), and ³⁴S¹⁶O₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 111:66 – 72, 1985.
- [42] A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve, B. Dutelage, N. Monnanteuil, J. Bellet, and G. Steenbeckeliers. High resolution spectra of $\nu_1 + \nu_3$ and $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) - \nu_2$ bands of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 55:319 – 350, 1975.
- [43] A. S. Pine and P. F. Moulton. Doppler-limited and atmospheric spectra of the 4- μ m $\nu_1 + \nu_3$ combination band of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 64:15 – 30, 1977.
- [44] A. S. Pine, G. Dresselhaus, B. Palm, R. W. Davies, and S. A. Clough. Analysis of the 4- μ m $\nu_1 + \nu_3$ combination band of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 67:386 – 415, 1977.
- [45] G. Guelachvili, O. N. Ulenikov, and G. A. Ushakova. Analysis of the ν_1 and ν_3 absorption bands of ³²S¹⁶O₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 108:1 – 5, 1984.
- [46] G. Guelachvili, O. V. Naumenko and O. N. Ulenikov. Analysis of the Fourier-transform SO₂ absorption spectrum in the $\nu_2 + \nu_3$ band. *Appl. Opt.*, 23:2862 – 2867, 1984.

- [47] G. Guelachvili, O. V. Naumenko and O. N. Ulenikov. Analysis of the SO₂ absorption Fourier spectrum in regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 125:128 – 139, 1987.
- [48] J.-M. Flaud, A. Perrin, L. M. Salah, W. J. Lafferty, and G. Guelachvili. A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of ³²S¹⁶O₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 160:272 – 278, 1993.
- [49] L. Coudert, A. G. Maki, and Wm. B. Olson. High-resolution measurements of the ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 124:437 – 442, 1987.
- [50] J.-M. Flaud and W. J. Lafferty. ³²S¹⁶O₂: A Refined Analysis of the $3\nu_3$ Band and Determination of Equilibrium Rotational Constants. *J. Mol. Spectrosc.*, 161:396 – 402, 1993.
- [51] W. J. Lafferty, A. S. Pine, J. -M. Flaud, and C. Camy-Peyret. The $2\nu_3$ Band of ³²S¹⁶O₂: Line Positions and Intensities. *J. Mol. Spectrosc.*, 157:499 – 511, 1993.
- [52] B. Sumpf, O. Fleischmann, and H. D. Kronfeldt. Self-, Air-, and Nitrogen-Broadening in the ν_1 Band of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 176:127 – 132, 1996.
- [53] B. Sumpf, M. Schone, and H. D. Kronfeldt. Self- and Air-Broadening in the ν_3 Band of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 179:137 – 141, 1996.
- [54] S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, I. N. Kozin, E. Klisch, G. Winnewisser, W. J. Lafferty, and J. -M. Flaud. High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 191:17 – 27, 1998.
- [55] W. J. Lafferty, A. S. Pine, G. Hilpert, R. L. Sams, and J.-M. Flaud. The $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ Band Systems of SO₂: Line Positions and Intensities. *J. Mol. Spectrosc.*, 176:280 – 286, 1996.
- [56] W. J. Lafferty, J. -M. Flaud, and G. Guelachvili. Analysis of the $2\nu_1$ Band System of SO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 188:106 – 107, 1998.
- [57] H. S. P. Müller and S. Brünken. Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide, SO₂, in its ground vibrational and first excited bending states, $\nu_2 = 0, 1$, up to 2 THz. *J. Mol. Spectrosc.*, 232:213 – 222, 2005.
- [58] G. Guelachvili, O. V. Naumenko and O. N. Ulenikov. On the analysis of some hyperweak absorption bands of SO₂ in the regions 1055–2000 and 2200–2550 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 131:400 – 402, 1988.
- [59] J.-M. Flaud and C. Camy-Peyret. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂¹⁶O. *J. Mol. Spectrosc.*, 55:278 – 310, 1975.
- [60] A. J. C. Varandas and S. P. J. Rodrigues. A realistic double many-body expansion potential energy surface for SO₂ (\tilde{X}^1A') from a multiproperty fit to accurate ab initio energies and vibrational levels. *Spectrochim. Acta. A*, 58:629 – 647, 2002.
- [61] J. Zúñiga, A. Bastida, and A. Requena. Optimal generalized internal vibrational coordinates and potential energy surface for the ground electronic state of SO₂. *J. Chem. Phys.*, 115:139 – 148, 2001.
- [62] P. Nachtigall, J. Krusak, O. Bludsky, and S. Iwata. Investigation of the potential energy surfaces for the ground \tilde{X}^1A_1 and excited \tilde{C}^1B_2 electronic states of SO₂. *Chem. Phys. Lett.*, 303:441 – 446, 1999.

- [63] W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, R. L. Sams, and El Hadji Abib Ngom. High resolution analysis of the rotational levels of the (000), (010), (100), (001), (020), (110) and (011) vibrational states of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. *J. Mol. Spectrosc.*, 252:72 – 76, 2008.
- [64] W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, El Hadji Abib Ngom, and R. L. Sams. $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$: 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. *J. Mol. Spectrosc.*, 253:51 – 54, 2009.
- [65] F. Iachello. Algebraic methods for molecular rotational-vibrational spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 78:581 – 585, 1981.
- [66] F. Iachello and R. D. Levine. Algebraic theory of molecules. *J. Chem. Phys.*, 77:3046 – 3055, 1982.
- [67] F. Michelot and J. Moret-Bailly. Approche algébrique des spectres vibrationnels des molécules polyatomiques. *J. Phys.*, 48:51 – 72, 1987.
- [68] C. Leroy and F. Michelot. An algebraic constructions of some self-conjugate operators in $U(p)$. *Can. J. Phys.*, 72:274 – 289, 1994.
- [69] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michelot, E. Bekhtereva, and O. Ulenikov. Vibrational modes of the stibine molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, 232:119 – 136, 2005.
- [70] N. Sanzharov, C. Leroy, O. Ulenikov, E. Bekhtereva. On the study of the vibrational energy levels of Arsine molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, 247:1 – 24, 2008.
- [71] L.R. Peebles, P. Marshall. High accuracy coupled-cluster computations of bond dissociation energies in SH, H_2S , and H_2O . *J. Chem. Phys.*, 117:3132 – 3138, 2002.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Томский государственный университет"

На правах рукописи

Громова Ольга Васильевна

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ ТИПА XU_2

Специальность 01.04.05 — Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико—математических наук

Научные руководители:
д.ф., Ф. Мишело
д.ф.-м.н., О.Н. Улеников
д.ф., К. Леруа
д.ф.-м.н., Е.С. Бехтерева

Томск 2010

Оглавление

Введение	4
1 Некоторые методы теоретического исследования спектров молекул	11
1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан	11
1.2 Приближение Борна – Оппенгеймера	15
1.3 Операторная теория возмущения	17
2 Исследование спектров высокого разрешения сероводорода в коротковолновой области	22
2.1 Анализ спектра высокого разрешения молекулы H_2S в области второй гексады	23
2.2 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы H_2S в диапазоне 7300-7900 cm^{-1}	36
2.3 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы H_2S в диапазоне 8500-8900 cm^{-1}	54
3 Глобальное описание колебательно-вращательных спектров сероводорода и его внутримолекулярная потенциальная функция	61
3.1 Глобальное описание спектра высокого разрешения молекулы D_2S	62
3.2 Глобальное описание спектра высокого разрешения молекулы HDS	79
3.3 SPGF (“Спектроскопический потенциал - глобальный фитинг”) метод: применение к анализу спектров сероводорода	91
4 Спектроскопия высокого разрешения и внутримолекулярная потенциальная функция молекулы SO_2	94
4.1 Анализ колебательно-вращательного спектра поглощения полосы $3\nu_1$ молекулы SO_2	95
4.2 Результаты исследования вращательной структуры полос $\nu_1 + 3\nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_3$	108
4.3 Внутримолекулярная потенциальная функция молекулы SO_2	123
4.4 Применение вариационной процедуры для изучения очень слабых “горячих” полос молекулы SO_2	128
5 Алгебраический формализм: исследование внутренней динамики молекул типа XY_2	140
5.1 Выбор цепочки групп	141

5.2	Алгебраический формализм $U(p + 1)$	141
5.3	Алгебраическая вид колебательного гамильтониана	142
	Заключение	149
	Список использованной литературы	151

Введение

Спектроскопия является основным источником количественной информации о квантово-механических характеристиках объектов микромира. В частности, методы молекулярной спектроскопии дают возможность изучить структуру и внутреннюю динамику молекул. В последнее время в связи с развитием и внедрением в технику эксперимента лазерных и Фурье-спектрометров увеличился поток новой высокоточной спектроскопической информации, что позволяет в свою очередь более детально изучать физические процессы, происходящие в молекуле. По этим причинам спектроскопическая информация широко применяется для решения задач астрофизики, атмосферной оптики, физики полупроводников и ряда других, как научных, так и технических проблем. Исследование спектров имеет большое значение и для химиков, занимающихся вопросами изучения структуры молекул, природы химической связи, кинетики химических реакций и т.д. Таким образом, возникает ряд проблем и вопросов, связанных с анализом спектров молекул, таких как их интерпретация, определение фундаментальных характеристик молекул и др.

Исчерпывающие сведения о молекулах можно получить, например, решив соответствующее уравнение Шредингера. К сожалению, в настоящее время решить полное электронно-колебательно-вращательное уравнение Шредингера для многоатомной молекулы не представляется возможным. При таких условиях понятен возрастающий в последнее время интерес к количественному определению параметров потенциальных функций молекул, которые, как известно, характеризуют их внутреннюю динамику. Поэтому важным условием понимания протекающих в молекуле процессов является получения корректной информации о последней.

В связи с вышесказанным, в течение последних лет в лаборатории молекулярной спектроскопии Томского государственного университета разрабатывается полуэмпирический метод определения внутримолекулярной потенциальной функции, основанный на фитинге параметров модельной потенциальной функции к высокоточным экспериментальным данным.

В связи с этим, становится понятной важность высокоточного исследования колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул, разработки новых нетрадиционных подходов и усовершенствования существующих методов анализа колебательно-вращательных спектров высокого разрешения.

Данная работа посвящена теоретическому анализу спектров высокого разрешения молекул типа XY_2 симметрии C_{2v} , а именно, молекул диоксида серы SO_2 , сероводорода H_2S и его дейтеропроизводных модификаций.

Молекула сероводорода являются ярким представителем этой группы. Кроме того, она содержит легкие ядра водорода, и, как следствие, все спектроскопические эффекты, характерные для этого типа молекул, наиболее ярко проявляются в их спектрах. В сравнении

с H_2S молекула диоксида серы SO_2 является более тяжелой и, следовательно, те методы, которые показывают свою работоспособность для легких молекул, тем более будут применимы и для такого типа молекул. Поэтому молекулы H_2S и SO_2 , а также их изотопомеры, можно рассматривать как “тестовые” для апробации корректности методов исследования спектров.

С точки зрения приложений, сероводород и диоксид серы относятся к веществам загрязняющие атмосферу. Сернистый ангидрид (SO_2) - газ, образующийся при сгорании серосодержащих видов топлива, а также при разных производственных процессах, например, плавке сульфидных руд. Сернистый газ вреден не только для окружающей среды, но и для человека. В атмосфере он реагирует с водяным паром с образованием вторичного загрязнителя – серной кислоты (H_2SO_4). Сероводород (H_2S) присутствует в атмосферах планет-гигантов и также является одним из промышленных загрязнителей атмосферы земли. В связи с этим, исследование колебательно-вращательных спектров такого вида молекул имеет важное значение для решения различных задач физики, астрофизики, метеорологии и атмосферной оптики.

В соответствии с вышесказанным **цель настоящей работы:** – Разработать или модифицировать и практически применить методы (“SPGF” метод (“Спектроскопический потенциал-глобальный фитинг”), “глобальный фитинг”, интерпретация сверхслабых спектров) для анализа тонкой структуры спектров высокого разрешения молекул сероводорода и диоксида серы, и на этой основе определить параметры внутримолекулярной потенциальной функции этих молекул. Конкретная реализация поставленной цели заключается в решении следующих задач:

- анализ тонкой структуры зарегистрированных впервые, либо с существенно лучшими характеристиками, чем ранее, спектров высокого разрешения сероводорода и его дейтеропроизводных модификаций и диоксида серы с целью получения новой информации о возбужденных колебательных состояниях этих молекул;
- модификация и применение метода “глобального фитинга” для анализа спектров высокого разрешения дейтерозамещенных модификаций молекулы сероводорода, а именно HDS и D_2S , с целью получения дополнительной высокоточной экспериментальной информации;
- реализация в виде пакета прикладных программ SPGF-метода, позволяющего описывать колебательно-вращательную структуру всех известных на сегодняшний день полос поглощения одновременно для всех трех основных изотопических модификаций сероводорода H_2S , D_2S и HDS в основном электронном состоянии;
- разработка и практическая реализация процедуры идентификации очень слабых колебательно-вращательных полос, для которых не применим традиционный метод комбинационных разностей;
- определение параметров внутримолекулярной потенциальной функции молекул сероводорода и диоксида серы на основе экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах молекул H_2S , D_2S , HDS и SO_2 .

Основные методы исследования. Теоретические методы колебательно–вращательной спектроскопии, методы операторной теории возмущений, методы вычислительной математики. Экспериментальные исследования основаны на методах Фурье-спектроскопии высокого разрешения.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Применительно к молекуле HDS (C_s) метод “глобального фитинга”, воспроизводит колебательно-вращательную структуру исследуемых полос с точностью, близкой к экспериментальной, с числом параметров меньше в 2-3 раза, чем при традиционном подходе эффективных вращательных операторов и предсказывает спектроскопические параметры слабых колебательно-вращательных полос, если операторы, описывающие резонансные взаимодействия имеют вид:

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = C_{\dots} + \sum_{\lambda} c_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda \mu} c_{\dots}^{\lambda \mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots,$$

где $\phi_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm 1)$, $\phi_2 = (v_2 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})$; $\phi_3 = (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})$.

2. Применительно к молекулам XH_2 , XD_2 (C_{2v}) и XHD (C_s) SPGF-метод, основанный на том, что

а) в приближении Борна-Оппенгеймера потенциальная функция является инвариантной относительно изотопозамещения;

б) трансформационные коэффициенты основной $l_{K\alpha\mu}$ и дейтерозамещенной $l'_{K\gamma\lambda}$ модификаций произвольной молекулы взаимозависимы

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^0 (m_k/m'_k)^{1/2} l_{K\alpha\mu} \beta_{\lambda\mu} \quad (\text{здесь - } m_k, m'_k \text{ массы водорода и дейтерия, соответственно; } K_{\alpha\gamma}^0 \text{ - матрица направляющих косинусов; } \beta_{\lambda\mu} \text{ - обратная матрица коэффициентов})$$

позволяет с точностью, близкой к экспериментальным погрешностям, описывать всю вращательную структуру одновременно для всех изотопических модификаций молекулы в пределах заданного электронного состояния.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается:

- согласием, сравнимым с экспериментальными погрешностями, результатов расчетов на основе используемых моделей и методов с экспериментальными значениями положений линий поглощения для исследуемых в работе спектров молекул H_2S , D_2S , HDS и SO_2 ;
- разработанная и практически реализованная в диссертации процедура интерпретации слабых колебательно–вращательных полос спектров высокого разрешения обеспечивает качество их обработки на уровне погрешностей современного эксперимента;
- согласием в тех случаях, когда было возможно сравнение результатов, полученных в данной работе, с результатами других авторов (Flaud, Lafferty, Zúñiga и др.);

- полученные параметры потенциальной функции молекул H_2S и SO_2 позволяют восстанавливать и предсказывать центры колебательно–вращательных полос и основные вращательные параметры с точностью, по меньшей мере, не хуже, чем любой из известных на настоящий момент методов.

Научная новизна работы определяется следующими факторами:

- выполнены исследования тонкой структуры зарегистрированных впервые или с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, спектров поглощения молекул D_2S , HDS и SO_2 ;
- впервые в практике колебательно–вращательной спектроскопии в рамках разработанного метода “глобального фитинга” выполнен совместный анализ 22 полос (в совокупности более 9700 колебательно–вращательных линий) молекулы D_2S и 20 полос (около 10400 линий) молекулы HDS ;
- впервые на основе SPGF – метода выполнен совместный анализ всех известных на настоящий момент экспериментальных данных для молекул H_2S , D_2S и HDS ;
- впервые разработана и практически реализована на примере “горячих” полос молекулы SO_2 процедура нахождения очень слабых полос;
- уточнены параметры потенциальной функции молекул H_2S и SO_2 .

Научная ценность заключается в следующем:

- Метод “глобального фитинга”, реализованный для нелинейных трехатомных молекул и основанный на возможности определить зависимость всех спектроскопических параметров модели молекулы от колебательных квантовых чисел, дает возможность описывать энергетическую структуру не отдельных совокупностей полос, а одновременно весь колебательно–вращательный спектр рассматриваемого электронного состояния молекулы. Полученные результаты создают основу для более детального понимания процессов, происходящих в молекулах типа XY_2 (C_{2v}), и могут быть использованы в качестве теоретической основы для новых исследований молекул такого класса;
- предложенный в работе SPGF–метод позволяет описывать с экспериментальной точностью колебательно–вращательные спектры не только “материнской” молекулы, но и всех изотопозамещенных модификаций молекулы единым набором параметров.

Практическая значимость работы:

- метод “глобального фитинга” и SPGF–метод позволяют предсказывать значения спектроскопических параметров молекулы как “темных” состояний, так и высоковозбужденных колебательных состояний внутри исследуемого спектрального диапазона, так и вне его;
- определенные в работе параметры потенциальной функции молекулы H_2S и SO_2 дают возможность предсказывать характеристики спектров высокого разрешения как исходной молекулы, так и их различных изотопических модификаций;

- разработанная процедура автоматической интерпретации спектров слабых полос позволяет проводить исследование очень слабых полос, для которых традиционные методы не применимы;
- полученная в результате выполнения работы новая высокоточная информация о колебательно-вращательных полосах молекул H_2S , D_2S , HDS и SO_2 является существенным дополнением к существующим в настоящее время банкам спектроскопической информации и атласам параметров спектральных линий.

Внедрение результатов. Результаты по теме диссертации использовались при выполнении совместных научных исследований Томского государственного университета и университетов Бургундии и Парижа (Франция), Оулу (Финляндия), Цюриха (Швейцария) и Хефея (Китай). Многочисленная высокоточная спектроскопическая информация может быть использована в организациях, занимающихся спектроскопией высокого разрешения, газоанализом атмосферы и т.д., таких как: Томский государственный университет, Институт оптики атмосферы СО РАН (г. Томск), Институт прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), Институт спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская обл.). Значительная часть представленных в диссертационной работе результатов используется при чтении курсов лекций “Современные проблемы молекулярной спектроскопии” и “Физика атомов и молекул” в Томском государственном университете.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

1. 10-ой Всероссийской конференции студентов - физиков и молодых ученых (Саратов, Россия, 2004).
2. 61-ом Международном симпозиуме по молекулярной спектроскопии (Колумбус, Огайо, США, 2006).
3. 20-ом Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2007).
4. 20-ой Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чехия, 2008).
5. Международном симпозиуме по внутримолекулярной динамике, симметрии и молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Цюрих, Швейцария, 2008).
6. 21-ом Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Кастелламаре ди Стабия, Италия, 2009).

Работа выполнялась при финансовой поддержке:

1. Грант ИНТАС для молодых ученых № 06-1000016-5751.
2. Совместный грант РФФИ-CNRS (Россия – Франция) № 07-02-92164.

3. Грант Федерального агентства по образованию № П2596.

Вклад автора при получении результатов настоящей работы состоит в следующем:

- участие в постановке задач;
- модификация программ расчета характеристик колебательно–вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка;
- реализация методов в виде алгоритмов и программ;
- интерпретация и дальнейший теоретический анализ тонкой структуры колебательно–вращательных спектров молекул H_2S , D_2S , HDS и SO_2 .

Постановка задачи осуществлялась совместно с проф., д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой. Анализ реальных спектров и получение фундаментальных характеристик молекул сероводорода и диоксида серы были выполнены автором совместно с О.Н. Улениковым, К. Леруа, Е.С. Бехтеревой и Г.А. Онопенко. Некоторые работы опубликованы в соавторстве с зарубежными учеными, вклад которых заключался в выполнении экспериментальной части исследований.

Основное содержание работы

Работа состоит из введения, четырех глав и заключения общим объемом 148 страниц, в том числе содержит 32 рисунка, 44 таблицы и список цитируемой литературы из 119 наименований. Основное содержание работы опубликовано в 16 печатных работах.

Первая глава диссертации посвящена описанию необходимых для понимания оригинальной части работы принципов и некоторых методов колебательно–вращательной теории, включающих способ построения квантово – механического гамильтониана во внутримолекулярных координатах для произвольной многоатомной молекулы; метод решения колебательно-вращательной задачи с использованием эффективных вращательных операторов; основные сведения из операторной теории возмущения.

Вторая глава диссертации посвящена теоретическому исследованию ряда впервые зарегистрированных или с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, спектров поглощения молекулы H_2S в широком спектральном диапазоне.

В третьей главе диссертации рассматриваются проблемы связанные с одновременным описанием колебательно–вращательных спектров не только “материнской” молекулы, но и всех изотопозамещенных модификаций молекулы единым набором параметров с помощью “глобального фитинга” и SPGF–метода, на примере молекулы H_2S .

В четвертой главе диссертации рассматриваются вопросы связанные с анализом впервые зарегистрированных колебательно–вращательных спектров молекулы диоксида серы и определением параметров внутримолекулярной потенциальной функции молекул SO_2 на основе известных на сегодняшний день экспериментальных данных о ее возбужденных колебательно–вращательных состояниях.

Выводы по работе сформулированы в заключении.

Работа выполнена в Томском государственном университете за период с 2002 по 2010 гг.

Основное содержание диссертации изложено в работах [46, 47, 48, 69, 75, 110, 114, 118, 119].

Глава 1

Некоторые методы теоретического исследования спектров молекул

В данной главе, носящей обзорный характер, коротко воспроизведены некоторые необходимые для изложения оригинальной части работы сведения из теории колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах [1, 2, 3].

1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан

Теоретическое описание какого-либо природного явления сводится к построению математической модели этого явления. Как и любая другая модель, математическая модель может быть построена по-разному, при этом будут учитываться те или иные особенности, реально происходящие в природе процессы. В связи с этим возникает проблема выбора физически обоснованных математических моделей тех объектов, которые изучаются. Использование неадекватных моделей приводит к ошибкам, причём не только количественным, но часто и качественным. Применительно к описанию спектров молекул эта задача сводится, прежде всего, к построению корректного гамильтониана молекулы. Решения уравнения Шрёдингера будут, очевидно, непосредственно зависеть от того, в каком виде выбирается оператор Гамильтона H .

С физической точки зрения, молекула — это система, состоящая из атомных ядер и электронов. Следовательно, для того, чтобы точно описать уровни энергии молекулы, необходимо решить уравнение Шрёдингера с гамильтонианом, зависящим от координат и спинов всех частиц, образующих молекулу и учитывающим все виды взаимодействия между этими частицами. Построение такого гамильтониана является непростой научной задачей. Точное решение уравнения Шрёдингера с таким гамильтонианом — ещё более сложная задача. Реальный путь к теоретическому описанию спектров молекулы лежит через использование различного рода приближений в построении гамильтонианов молекул.

Как правило, в молекулярной спектроскопии используются нерелятивистские гамильтонианы, т. е. гамильтонианы следующего вида:

$$H = T_{nucl} + T_{el} + V, \quad (1.1)$$

где T_{nucl} и T_{el} — операторы кинетической энергии ядер и электронов соответственно; V — оператор потенциальной энергии молекулы, включающей энергию притяжения электронов к ядрам и энергию межэлектронного и межъядерного отталкивания. Следовательно, операторы T_{nucl} , T_{el} и V имеют вид:

$$\begin{aligned} T_{nucl} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_N \frac{1}{m_N} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right), \\ T_{el} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_{el}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \\ V &= \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{N,N'>N} \frac{Z_N Z_{N'}}{r_{NN'}} - \sum_{i,N} \frac{e Z_N}{r_{iN}}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где m_N и m_{el} — массы ядер и электронов; Z_N и e — заряды ядер и электрона; r_{ab} — расстояние между a -й и b -й частицами. Заметим, что x_N и x_i — это координаты ядер и электронов в декартовой пространственно—фиксированной системе (ПФС).

Вместе с тем хорошо известно, что если отвлечься от поступательного движения молекулы как целого, то наиболее удобным и практически всегда используемым способом описания состояний молекулы является такой, при котором функции состояний зависят от ориентации молекулы (вращательные переменные) в ПФС и от относительного расположения ядер молекулы (колебательные переменные). Иными словами, для описания состояний молекулы используются координатные системы, каким-либо образом связанные с ней.

Поэтому на одном из первых этапов исследования молекулы, как объекта микромира, возникает задача, заключающаяся в том, чтобы, исходя из классического или квантового гамильтониана (например, (1.1)), записанного в ПФС, получить квантово-механический гамильтониан в связанной с молекулой системе координат. Эта задача рассматривалась (и продолжает рассматриваться время от времени), начиная с 30-х годов. Коротко опишем процедуру перехода от оператора (1.1) — (1.2) к оператору, зависящему от трансляционных, вращательных и колебательных переменных.

Суть преобразования заключается в следующем. Гамильтониан молекулы, как всякая функция, от системы обобщенных координат x_n и их производных $\partial/\partial x_n$, всегда может быть преобразован к системе новых обобщенных координат q_m , если известен закон преобразования для самих координат и их производных:

$$x_n = f_n(q_m), \quad \partial/\partial x_n = f'_n(q_m, \partial/\partial q_l). \quad (1.3)$$

Как известно, если преобразование (1.3) не особенное, т. е. якобиан преобразования отличен от нуля, то соотношения типа (1.3) для производных могут быть найдены всегда, причём единственным образом. Следует отметить, что формулы перехода к новым координатам в общем случае можно задать бесконечным числом способов, поэтому можно получить и бесконечно много окончательных выражений для гамильтониана. Однако, все эти гамильтонианы должны иметь совпадающие наборы собственных значений и переходящие друг в друга при преобразованиях наборы собственных функций. Вопрос о целесообразности преобразования того или иного вида заключается, таким образом, лишь в том, будет ли новый гамильтониан удобнее в обращении (с физической или математической точки зрения), чем исходный.

Известно, что одним из наиболее удачных преобразований координат, позволяющим разделить различные виды движения в молекуле, является преобразование

$$\begin{aligned}x_{N\alpha} &= R_\alpha + \sum_{\beta} \mathcal{K}_{\alpha\beta} r'_{N\beta}, \\x_{i\alpha} &= R_\alpha + \sum_{\beta} \mathcal{K}_{\alpha\beta} r'_{i\beta},\end{aligned}\tag{1.4}$$

где $x_{N\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ — компоненты векторов, описывающих положения N -го ядра и i -го электрона в пространственной системе координат; R_α — компоненты вектор начала молекулярной системы координат относительно пространственной; \mathcal{K} — матрица направляющих косинусов углов между осями исходной и новой систем. Молекулярная система координат определяется таким образом, чтобы её начало находилось в центре масс всей молекулы. Математически это условие означает

$$\sum_N m_N r'_{N\beta} + \sum_i m_{ei} r'_{i\beta} = 0.\tag{1.5}$$

Здесь $r'_{i\beta}$ — компоненты координат i -го электрона в молекулярной системе; координаты N -го ядра $r'_{N\beta}$ выражаются в виде

$$r'_{N\beta} = r'_{N\beta}{}^e + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda},\tag{1.6}$$

где константы $r'_{N\beta}{}^e$ и $l_{N\beta\lambda}$ в общем случае произвольны; Q_{λ}^1 — колебательные координаты. Выберем константы $r'_{N\beta}{}^e$ и $l_{N\beta\lambda}$ таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

- $r'_{N\beta}$ совпадает с $r'_{N\beta}{}^e$, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции молекулы, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- колебания являются нормальными [3, 10];
- выполняются условия Экарта [2, 3, 11].

Учитывая независимость колебательных координат Q , вышеперечисленные требования математически могут быть записаны следующим образом:

$$\sum_{N,\beta,\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{1/2} r'_{N\beta}{}^e l_{N\gamma\alpha} = 0,\tag{1.7}$$

$$\sum_{N,\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu},\tag{1.8}$$

$$W_{\lambda\mu} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\lambda} \partial Q_{\mu}} \right)_{Q=0} = 0, \quad \lambda \neq \mu,\tag{1.9}$$

$$\sum_N m_N r'_{N\alpha}{}^e r'_{N\beta}{}^e = 0, \quad \alpha \neq \beta,\tag{1.10}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\lambda}} \right)_{Q=0} = 0,\tag{1.11}$$

¹Координаты Q_{λ} имеют размерность см·г^{1/2}. Часто используются безразмерные координаты $q_{\lambda} = \left(\frac{2\pi c \omega_{\lambda}}{\hbar} \right)^{1/2} Q_{\lambda}$. Величины $l_{N\beta\lambda}$ — безразмерны

где V потенциальная функция молекулы; $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — полностью антисимметричный тензор.

Добавим к соотношениям (1.7)—(1.11) условие (1.5), которое можно представить в виде

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^{\prime e} + \sum_i m_{el} r'_{i\beta} = 0, \quad (1.12)$$

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} = 0. \quad (1.13)$$

Формально, приведённых $3N$ условий (1.10)—(1.12) достаточно для определения $3N$ параметров $r_{N\beta}^{\prime e}$, а $3N(3N-6)$ соотношений (1.7)—(1.9) и (1.13) для определения $3N(3N-6)$ констант форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$. Тем самым преобразование координат (1.4) задаётся в конкретном виде.

Однако, описанная соотношениями (1.4)—(1.13) схема введения новых координат обладает существенным недостатком: чтобы определить координаты электронов и ядер, необходимо знать в каждый момент времени не только ядерную конфигурацию, но и расположение всех электронов относительно ядер (см. условия (1.12)), поскольку начало новой координатной системы помещено в центр масс всей молекулы. В связи с этим задача существенно усложняется.

Более естественным является такое определение новых координат, когда и $r'_{N\beta}$ и $r'_{i\beta}$ отсчитываются от центра масс не всей молекулы, а только системы ядер. В этом случае положение координатных осей зависит только от конфигурации ядер и, следовательно, они могут быть всегда легко определены. Формулы преобразования координат принимают при этом вид [12]

$$\begin{aligned} x_{N\alpha} &= R_\alpha + \sum_\beta \mathcal{K}_{\alpha\beta} \left(r_{N\beta}^e + \sum_\lambda \frac{l_{N\beta\lambda}}{\sqrt{m_N}} Q_\lambda - \frac{m_{el}}{M} \sum_i r_{i\beta} \right), \\ x_{i\alpha} &= R_\alpha + \sum_\beta \mathcal{K}_{\alpha\beta} \left(r_{i\beta} - \frac{m_{el}}{M} \sum_j r_{j\beta} \right), \end{aligned} \quad (1.14)$$

где теперь $r_{N\beta}$ и $r_{i\beta}$ — положение ядер и электронов в системе, начало которой фиксировано в центре масс ядер;

$$M = \sum_N m_N + \sum_i m_{el}$$

— полная масса молекулы. Уравнения для определения параметров преобразования $r_{N\beta}^e$ и $l_{N\beta\lambda}$ в данном случае имеют такой же вид, как и (1.7)—(1.11), (1.13) (но в них вместо $r_{N\beta}^{\prime e}$ и $r'_{i\beta}$ стоят $r_{N\beta}^e$ и $r_{i\beta}$), а условие (1.12) преобразуется так:

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^e = 0. \quad (1.15)$$

Зная теперь, как преобразуются координаты (1.14), можно определить закон преобразования операторов $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ и $P_{i\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}$. Как показано в [3, 12] выражения для операторов импульсов будут иметь вид

$$\begin{aligned} P_{i\alpha} &= \frac{m_{el}}{M} P_\alpha + \sum_\beta \mathcal{K}_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \\ P_{N\alpha} &= \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta \mathcal{K}_{\alpha\beta} \left(\sum_\lambda \sqrt{m_N} l_{N\beta\lambda} P_\lambda - \sum_{\gamma\delta\chi} m_N \varepsilon_{\beta\gamma\chi} r_{N\gamma}^e I''_{\chi\delta}{}^{-1} N_\delta - \frac{m_{el}}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \right). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Здесь $M_N = \sum_N m_N$ — суммарная масса ядер; P_α — сопряжённый импульс координате поступательного движения молекулы как целого; P_λ — импульс, сопряжённый Q_λ и $I''_{\chi\delta}$ — элементы тензора момента инерции, зависящие от координат Q_λ . Операторы N_α имеют вид

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha,$$

где J_α — компоненты полного;

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu$$

— колебательного и

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}$$

— электронного угловых моментов.

В результате довольно сложных преобразований, упрощений, нормировки волновых функций в новых координатах гамильтониан будет выглядеть следующим образом [3, 12]:

$$\begin{aligned} H = & \sum_\alpha \frac{P_\alpha}{2M} + \frac{1}{2m_{el}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + \frac{1}{2M_N} \sum_\alpha \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_\lambda P_\lambda^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_\beta - G_\beta - L_\beta) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где $\tilde{\mu}_{\alpha\beta}$ — элементы матрицы обратных моментов инерции. Первый член в (1.17) описывает поступательное движение молекулы как целого; второй член — кинетическая энергия электронов; третий член, вызванный различием центра масс ядер и всей молекулы, ответственен за так называемый массовый изотопический сдвиг; четвертый и пятый описывают колебательное движение ядерного остова и его вращение в пространстве соответственно; оператор V — преобразованное выражение (1.2) и последний вклад $-(\hbar^2/8) \sum_\alpha \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}$ — так называемая уотсоновская добавка к колебательной потенциальной функции [13].

Выражение (1.17) определяет гамильтониан многоатомной нелинейной молекулы во “внутренних” координатах. Очевидно, что рассмотренный подход к задаче получения колебательно - вращательного гамильтониана может быть использован для преобразования не только оператора в виде (1.1), но и выражений более сложного вида, учитывающих, например, спиновые, магнитные эффекты.

Следует заметить, что выполненное в данном параграфе преобразование гамильтониана справедливо лишь для нелинейных молекул.

1.2 Приближение Борна – Оппенгеймера

Поскольку в данной работе идёт речь о внутримолекулярной потенциальной функции молекулы (ВМПФ), то необходимо сказать несколько слов о приближении Борна – Оппенгеймера [10], в рамках которого и возникает само понятие о ВМПФ и о равновесной структуре молекулы. Гамильтониан свободной молекулы в отсутствии внешних полей может быть записан как сумма кинетической энергии ядер и электронов и их кулоновских взаимодействий

(1.1). Различные малые квазирелятивистские добавки, эффекты, связанные со спин—спиновыми, спин—орбитальными взаимодействиями могут быть, при необходимости, всегда учтены по теории возмущений. Как уже говорилось выше, точное решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (1.1) для многоатомных молекул невозможно, в связи с чем, удобно перейти к некоторому преобразованному виду гамильтониана (1.17). Можно показать [2], что гамильтониан (1.17) разбивается на три части, различных по порядку малости:

$$H = H_{el} + \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

где

$$H_{el} = \frac{1}{2m_{el}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + V, \quad (1.18)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}), \quad (1.19)$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})). \quad (1.20)$$

Решение уравнения Шрёдингера в приближении Борна—Оппенгеймера разбивается на две части:

- о движении электронов в поле медленно движущихся ядер;
- и о движении ядер в эффективном поле электронов.

На языке математики первая задача соответствует решению стационарного уравнения Шрёдингера с гамильтонианом H_{el} :

$$H_{el} \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) \equiv V_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}). \quad (1.21)$$

Следует отметить, что получающиеся собственные функции и собственные значения гамильтониана H_{el} зависят, как от параметра, от расстояний между ядрами Δr_{NK} в молекуле. Некоторая параметризация точек $V_n(\Delta r_{NK})$ при фиксированном n для различных значений Δr_{NK} и называется потенциальной функцией молекулы. Электронная задача решается *ab initio* методом. На сегодняшний день, как уже говорилось во введении, точность *ab initio* метода на пять – шесть порядков хуже экспериментальных точностей в ИК и видимом диапазонах. С развитием компьютерных мощностей, точности *ab initio* методов растут, и в ближайшем обозримом будущем, возможно будут достаточны при рассмотрении по меньшей мере трёх-, четырёх-атомных молекул. В этом случае многие проблемы, возникающие в колебательно—вращательной спектроскопии потеряют свой смысл. Но до тех пор ВМПФ молекул будет определяться полуэмпирическими методами, связанными с решением уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (эффективный гамильтониан изолированного электронного состояния):

$$H_n^{eff} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{el} | \Delta H_1 | \psi_n^{el} \rangle \quad (1.22)$$

$$+ \langle \psi_n^{el} | \Delta H_2 | \psi_n^{el} \rangle \quad (1.23)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{el} \rangle \langle \psi_m^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{el} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (1.24)$$

Гамильтониан (1.22) соответствует приближению Борна—Оппенгеймера, учёт поправок (1.23) и (1.24) соответствует адиабатическому приближению и неадиабатическим поправкам соответственно к приближению Борна—Оппенгеймера. Можно показать [2], что учёт поправок (1.23) и (1.24) приведёт к появлению малых добавок порядка κ^4 к параметрам колебательно—вращательного гамильтониана (1.22)

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + V, \quad (1.25)$$

где $\mu_{\alpha\beta}$ — элементы матрицы обратных моментов инерции, усреднённые по электронным переменным; κ — параметр малости Борна—Оппенгеймера, равный $\left(\frac{m_e}{M}\right)^{1/4}$. Разработанный в данной работе метод определения гиперповерхностей многоатомных молекул основан на использовании результатов теории колебательно—вращательной спектроскопии в приближении Борна—Оппенгеймера. Тот факт, что в этом приближении ВМПФ является одной и той же для всех изотопических модификаций молекулы, позволяет использовать экспериментальную информацию о колебательно—вращательных спектрах всех возможных изотопических модификациях молекулы, что значительно повышает точность разработанного метода.

1.3 Операторная теория возмущения

Основная проблема, возникающая перед тем, кто хотел бы описать состояние квантовой системы — это решение уравнения Шрёдингера. Знание решений уравнения Шрёдингера позволяет провести всестороннее исследование молекулы как квантового объекта. Действительно, собственные значения гамильтониана, получающиеся из решения уравнения Шрёдингера, — это не что иное, как возможные энергии, которыми может обладать рассматриваемая квантовая система. Знание собственных функций позволяет определять вероятности переходов, рассчитывать средние значения физических величин, характеризующих молекулу. Вместе с тем, следует заметить, что точное решение уравнения Шрёдингера возможно только для самых простых молекулярных систем типа молекулярного иона H_2^+ . В общем же случае решение уравнения Шрёдингера получить невозможно. Поэтому при решении таких задач используются различные варианты теории возмущений [10]. Гамильтониан рассматриваемой системы обычно выбирают в виде $H = H_0 + h$. Здесь H_0 — это оператор Гамильтона, решения уравнения с которым известны, а h — малая добавка к этому оператору. При этом и H_0 и h зависят от одних и тех же переменных. С другой стороны, гамильтониан можно разбить на отдельные слагаемые различного порядка малости:

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\kappa^n). \quad (1.26)$$

Символ (κ^n) у H_n означает, что соответствующий оператор H_n является малым по сравнению с H_0 и порядок малости определяется как κ^n , где κ — малый параметр порядка $(m_e/M_N)^{1/4}$ [2]; m_e — масса электрона; M_N — средняя масса ядер молекулы. Как видно, формально можно отождествить оператор $\sum H_n(\kappa^n)$ с оператором h и решать уравнение Шрёдингера с гамильтонианом молекулы, используя традиционную теорию возмущений.

Есть, однако, существенное отличие в этих операторах, которое не позволяет поступить таким образом. Дело в том, что оператор h , как говорилось выше, в традиционном подходе должен быть функцией тех же координат, что и оператор начального приближения. В то же время, операторы $H_n(\kappa^n)$, которые рассматриваются в теории молекул, помимо переменных, от которых зависит оператор начального приближения H_0 , как правило, являются функциями еще и других переменных. В частности, при рассмотрении колебательно—вращательной задачи в качестве начального приближения удобно брать чисто колебательный оператор H_0 , и в этом случае возмущение, помимо колебательных, будет зависеть и от угловых переменных. В традиционной теории возмущений [10] искомые величины получаются в виде суммы различных комбинаций матричных элементов, т.е. чисел. В то же время, матричные элементы операторов возмущения на собственных функциях оператора «нулевого» приближения представляют собой уже не числа, а операторы. Причем в общем случае эти операторы не коммутируют и, как следствие, в теории появляются неэрмитовы вклады в оператор энергии. По этой причине использование результатов обычной теории возмущений для рассматриваемых молекулярных задач является неприемлемым.

В связи с вышесказанным, задаче разработки альтернативных, операторных, форм теории возмущений в молекулярной спектроскопии уделяется большое внимание.

В подавляющем большинстве случаев для решения задачи используются различные разновидности так называемого метода эффективных операторов [3]. Суть их заключается в следующем: пусть решение уравнения Шрёдингера с исходным гамильтонианом H по каким-либо причинам невозможно (или, во всяком случае, затруднительно). Тогда пытаются найти (другими словами, построить по определённым рецептам) некоторый другой эрмитов оператор H' , который бы обладал двумя важными свойствами:

- 1) решение уравнения Шрёдингера с этим новым оператором H' можно определить в явном виде;
- 2) множество B' всех решений уравнения Шрёдингера с оператором H' тождественно совпадает с некоторым подмножеством B множества A решений уравнения Шрёдингера с оператором H .

Оператор H' , удовлетворяющий условиям (1) – (2), обычно называют эффективным на подмножестве B гамильтонианом.

Для выделенного электронного состояния можно построить эффективный колебательно—вращательный оператор, для выделенного электронно—колебательного состояния — эффективный вращательный оператор, соответственно.

Один из способов построения эффективного вращательного оператора был разработан авторами работы [3] и основан на использовании операторов проектирования [2, 3]. Полученные авторами [3] результаты позволяют определить эффективный оператор в симметризованном виде и, что еще более важно, выразить параметры симметризованного гамильтониана в виде аналитических функций параметров исходного колебательно—вращательного (или электронно—ядерного) гамильтониана.

Итак, пусть имеется оператор Гамильтона в виде

$$H = H_0(a) + h(a, b), \quad (1.27)$$

где $H_0(a)$ – начальное приближение, a и b – совокупности переменных, от которых зависит исходный гамильтониан, и $h(a, b)$ – оператор возмущения, который помимо переменных a зависит также и от переменных b . Пусть E_a и $|\alpha\rangle$ – собственные значения и собственные функции оператора H_0 , причем $|\alpha\rangle$ – полный ортонормированный набор функций, зависящих от переменных a . Берется некоторый произвольный набор функций $|i\rangle$, зависящих от переменных b и удовлетворяющих условиям полноты и ортонормированности. Тогда функции $|\alpha, i\rangle = |\alpha\rangle|i\rangle$ также будут образовывать полный набор ортонормированных функций в гильбертовом пространстве, в котором действует оператор $H = H_0 + h$, и их можно рассматривать в качестве базиса этого пространства. В этом случае задача определения собственных значений и собственных функций оператора (1.26) формально решается хорошо известным способом [10]. А именно, нужно построить матрицу эрмитова оператора H на функциях $|\alpha, i\rangle$ и затем диагонализировать ее, проделав унитарное преобразование

$$H \rightarrow H' = U^\dagger H U. \quad (1.28)$$

При этом элементы диагональной матрицы H' будут собственными значениями исходного оператора H , а собственные функции $|\Psi_\beta\rangle$ оператора H будут задаваться соотношениями

$$\Psi_\beta(a, b) = \sum_{\alpha i} A_{\beta, \alpha i} |\alpha, i\rangle, \quad (1.29)$$

где $A_{\beta, \alpha i}$ – элементы унитарной матрицы A , диагонализующей исходную. Таким образом, выбрав соответствующий набор функций $|i\rangle$, задачу можно было бы считать разрешимой. Однако, решение практических задач в молекулярной спектроскопии по описанной схеме оказывается, как правило, *невозможным* по той причине, что собственные функции оператора начального приближения $|\alpha\rangle$ образуют бесконечномерный базис. Как следствие, и все матрицы, о которых идет речь, оказываются бесконечномерными, что приводит к невозможности диагонализации матрицы H непосредственно с помощью процедуры, описанной выше.

Вместе с тем, процесс построения и последующей диагонализации матрицы H можно формально разбить на два этапа: сначала построить матрицу $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ на функциях $|\alpha\rangle$ (при этом величины $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ будут операторами, зависящими от переменных b) и лишь затем строить и диагонализировать матрицу $\langle i | \langle \alpha | H | \beta \rangle | j \rangle$. Очевидно, что в общем случае операторная матрица $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ будет полностью заполненной (т.е. все ее элементы будут отличны от нуля). Поэтому, если построить для операторной матрицы $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ числовую $\langle i | \langle \alpha | H | \beta \rangle | j \rangle$, то процедура определения собственных значений и функций оператора H , в сущности, сведется к простой диагонализации с помощью процедуры (1.28), (1.29).

Но можно поступить и по-иному. Вместо оператора H берется оператор

$$H' = G^\dagger H G, \quad (1.30)$$

где G – произвольный унитарный оператор, на который пока накладывается только одно ограничение – чтобы оператор $(G - 1)$ был малым по сравнению с единичным оператором.

Это условие легко выполнить, взяв оператор G в виде

$$G = \exp \left(i \sum_{n=1}^{\infty} g_n(\kappa^n) \right), \quad (1.31)$$

где $g_n = g_n(a, b)$ — малые эрмитовы операторы порядка κ^n . Теперь, так же, как и для исходного оператора H , строится матрица $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$. При этом, поскольку оператор G пока произвольный, разумно выбрать его таким образом, чтобы определенные элементы матрицы $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ обратились в нуль. Для этого все пространство L_α волновых функций $|a\rangle$ разбивается на два произвольных подпространства L_{α^0} и $L_{\alpha'}$ так, что $L_\alpha = L_{\alpha^0} + L_{\alpha'}$, причем важно, чтобы пространство L_{α^0} было конечномерным. Тогда все многообразие матричных элементов $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ разобьется на четыре совокупности элементов:

$$\langle \alpha^0 | H' | \beta^0 \rangle, \langle \alpha^0 | H' | \beta' \rangle, \langle \alpha' | H' | \beta^0 \rangle, \langle \alpha' | H' | \beta' \rangle.$$

Разумно оператор G выбрать таким образом, чтобы все элементы типа $\langle \alpha^0 | H' | \beta' \rangle$ или $\langle \alpha' | H' | \beta^0 \rangle$ обратились в нули.

	α^0	α'
α^0	$\tilde{H}_{\text{эфф}}$	0 0 ... 0 0
α'	0 0 ... 0 0	x x ... X x

Если теперь построить числовую матрицу $\langle i | \langle \alpha | H' | \beta \rangle | j \rangle$, то она будет иметь такой же вид, что и матрица $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$. Собственные значения оператора H' , а, следовательно, и H , могут быть определены путем диагонализации построенной матрицы. Известно, что задача диагонализации некоторой матрицы A эквивалентна решению секулярного уравнения $\det(A - Ex) = 0$, где E — единичная матрица. В силу того, что определитель матрицы не меняется при перестановке её строк и столбцов, матрица $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ может быть приведена к блочно-диагональному виду. Таким образом, вся матрица $\langle i | \langle \alpha | H' | \beta \rangle | j \rangle$ разбивается на две независимые подматрицы, дальнейшая диагонализация которых может выполняться также независимо. Важно при этом, что подматрица $\langle i | H'_{\text{эфф}} | j \rangle$ по индексам α и β является конечномерной. Здесь $H'_{\text{эфф}}$ означает операторную матрицу $\langle \alpha^0 | H' | \beta^0 \rangle$. В этом случае, если интересоваться только уровнями энергии, порождаемыми состояниями $|\alpha^0\rangle$, то нет необходимости диагонализировать всю матрицу $\langle i | \langle \alpha | H' | \beta \rangle | j \rangle$ целиком. Достаточно рассмотреть только ее подматрицу $\langle i | H'_{\text{эфф}} | j \rangle$.

Оператор $H'_{\text{эфф}}$ называют эффективным оператором системы N состояний $|\alpha_1^0\rangle, |\alpha_2^0\rangle, \dots, |\alpha_N^0\rangle$. Особый интерес представляет случай, когда $H'_{\text{эфф}}$ вырождается в операторную матрицу размерности 1×1 . В таком случае говорят об эффективном операторе выделенного состояния. Для этого, наиболее простого случая, эффективный оператор выглядит как (взято из работы [3]):

$$H^{[0]} = E_0 + \langle 0 | h | 0 \rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | 0 \rangle}{E_0 - E_\alpha} +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\alpha \neq 0, \beta \neq 0} \frac{\langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|\beta\rangle\langle\beta|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)(E_0 - E_\beta)} - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|h|0\rangle\langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|0\rangle + \langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|0\rangle\langle 0|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)^2} + \dots
\end{aligned} \tag{1.32}$$

где E_α – собственные значения (уровни энергии) состояния α .

Более сложным, но на практике гораздо чаще встречающимся случаем является наличие системы двух и более резонирующих состояний. Эффективный оператор при наличии резонансов записывается в следующем виде [3], [5], [6] (с точностью до 3-го порядка теории возмущений):

$$H'_{xy} = H_{xy}(0) + H_{xy}(1) + H_{xy}(2) + H_{xy}(3) + \dots, \tag{1.33}$$

где операторы $H_{xy}(n)$ представляют собой

$$\begin{aligned}
H_{xy}(0) &= E_x \delta_{xy}, \\
H_{xy}(1) &= \langle x|h|y\rangle, \\
H_{xy}(2) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \notin \Omega} \langle x|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|y\rangle \left(\frac{1}{E_x - E_\alpha} + \frac{1}{E_y - E_\alpha} \right) \\
H_{xy}(3) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \notin \Omega} \langle x|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|\beta\rangle\langle\beta|h|y\rangle \left\{ \frac{1}{(E_x - E_\alpha)(E_x - E_\beta)} + \frac{1}{(E_y - E_\alpha)(E_y - E_\beta)} \right\} - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{x' \in \Omega} \sum_{\alpha \notin \Omega} \frac{\langle x|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|x'\rangle\langle x'|h|y\rangle}{(E_y - E_\alpha)(E_{x'} - E_\alpha)} - \frac{1}{2} \sum_{x' \in \Omega} \sum_{\alpha \notin \Omega} \frac{\langle x|h|x'\rangle\langle x'|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|y\rangle}{(E_x - E_\alpha)(E_{x'} - E_\alpha)}
\end{aligned} \tag{1.34}$$

и Ω – пространство резонирующих состояний. Вышеприведенные формулы позволяют получить связь параметров колебательно–вращательного гамильтониана с фундаментальными характеристиками молекулы.

На основе формул (1.34) можно получить выражения для диагональных блоков эффективного оператора, H'_{xx} . Оператор $h = H - H_0$ имеет вид разложения в ряд по степеням малого параметра κ :

$$h = \sum_{n=1}^{\infty} h_n(\kappa^n) \tag{1.35}$$

Для молекул различной симметрии явный вид операторов h_n будет, очевидно, различным.

С точностью, необходимой для дальнейшего изложения, диагональный блок H'_{xx} примет вид (для объектов типа асимметричного волчка):

$$\begin{aligned}
(hc)^{-1} H'_{xx} &= \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda\mu} x_{\lambda\mu} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\mu} + \frac{1}{2} \right) + \dots \\
& + \sum_{\gamma} \left\{ B_{\gamma}^e - \sum_{\gamma} \alpha_{\lambda}^{\gamma} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \right\} J_{\gamma}^2 + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \{ \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^e \} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} + \dots
\end{aligned} \tag{1.36}$$

Как видно, принципиально нет никаких сложностей для определения явной зависимости от фундаментальных характеристик молекулы входящих в (1.36) спектроскопических постоянных. Так же несложно определить и резонансные блоки эффективного гамильтониана. Естественно, что для молекул различной симметрии приведенные выше выражения будут отличаться.

Глава 2

Исследование спектров высокого разрешения сероводорода в коротковолновой области

Исследуемые в данной главе спектры высокого разрешения молекулы H_2S представляют интерес по следующим причинам. Во-первых, это легкая молекула, и, как правило, все эффекты и особенности в спектрах поглощения такого типа молекул проявляются наиболее ярко, и поэтому они являются наиболее удобными объектами для апробации разработанных моделей и проверки предсказательной способности используемых подходов. Во-вторых, H_2S является одним из представителей молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод, и с этой точки зрения анализ спектра такой молекулы также представляет интерес. И в-третьих, это причины прикладного характера, а именно, молекула сероводорода играет важную роль в таких отраслях наук, как астрофизика, экология и т.д.

Существует большое количество работ посвященных изучению спектров высокого разрешения молекулы сероводорода [24]–[41], начиная с низкочастотной микроволновой области [24] и до высоковозбужденных колебательных состояний видимого диапазона ($70^\pm, 0$) полученных методами внутри резонаторной лазерной спектроскопии [41]. Основное состояние молекулы H_2S было хорошо изучено в работе Фло, Ками-Пере и Джонса [26], а также приведено в работах [24], [25], [27] и [28]. Фундаментальная полоса (010) была исследована авторами работы [29]. Анализ полос первой, второй триады и гексады был сделан в работах [30]–[34]. Результаты исследования высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний полиад $v = 4, 4.5, 5, 6, 7$ ($v = v_1 + v_2/2 + v_3$) опубликованы в работах [35]–[41]. В таблице 5 (статья Науменко и Компарка [41]) дополнительно приведены некоторые центры полос, лежащие в инфракрасной области. Также важно отметить, что существует несколько работ, в которых проводился квантовомеханический расчет структуры колебательно-вращательных уровней энергии сероводорода [42]–[44] и результаты этого исследования достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

2.1 Анализ спектра высокого разрешения молекулы H₂S в области второй гексады

В данном параграфе представлены результаты анализа спектра высокого разрешения молекулы H₂S в длинноволновой области, а именно 5700 - 6650 см⁻¹, где локализована полиада $v = 2.5$ [46]. Следует отметить, что анализ спектра молекулы сероводорода в области полиады $v = 2.5$ проводился в работе [33], но, во-первых, не были приведены какие-либо детали анализа спектра, а во-вторых, пять полос полиады $v = 2.5$, а именно $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $3\nu_2 + \nu_3$ и $5\nu_2$, были изучены лишь до максимального значения квантовых чисел J равных 8 для первых четырех полос и 12 для последней полосы.

Исследуемый в данной работе спектр был зарегистрирован в университете наук и технологий Китая (г. Хефэй) на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR в диапазоне 5000 – 6700 см⁻¹. Длина пути поглощения составляла 105 м, давление газа 2076 Па. Калибровка спектра проводилась с помощью линий молекулы H₂O. Точность в определении положений линий составляла 0.002 см⁻¹.

Молекула H₂S – это молекула типа асимметричного волчка симметрии C_{2v} и ее колебательные состояния (210), (012), (130), (050) имеют симметрию A₁, а (111), (031) - симметрию B₁, соответственно (значение параметра асимметричности $\kappa \simeq 0.532$). Как следствие, правила отбора для рассматриваемых полос определяются следующим образом:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm(2n + 1); \Delta K_c = \pm(2m + 1) \quad (2.1)$$

для полос $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $5\nu_2$ и $\nu_2 + 2\nu_3$, и

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 2n; \Delta K_c = \pm(2m + 1) \quad (2.2)$$

для полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $3\nu_2 + \nu_3$, где $n, m = 0, 1, 2, \dots$. Наиболее сильными являются “разрешённые” переходы, соответствующие n и $m = 0$.

Так как между всеми исследуемыми полосами данной полиады существуют сильные резонансные взаимодействия типа Кориолиса и Ферми, поэтому был использован гамильтониан в следующей форме:

$$H^{v,-r} = \sum_{v,v'} H^{vv'} |v\rangle \langle v'|$$

$$H^{vv'} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ W & D & F & - & C & - \\ D & W & - & - & C & C \\ F & - & W & F & C & C \\ - & - & F & W & - & C \\ C & C & C & - & W & F \\ - & C & C & C & F & W \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Где $v, v' = 1, 2, \dots, 6$ и $|1\rangle = (210)$, $|2\rangle = (012)$, $|3\rangle = (130)$, $|4\rangle = (050)$, $|5\rangle = (111)$ и $|6\rangle = (031)$. W - обозначают матричные элементы диагонального оператора $H^{vv'}$; F и D - это

операторы Ферми и Дарлинг-Деннисона резонансного взаимодействия, соответственно; C - соответствуют взаимодействию типа Кориолиса между колебательными состояниями $(v_1 v_2 v_3)$ и $(v_1 \pm 1 v_2 v_3 \mp 1)$, а также $(v_1 v_2 v_3)$ и $(v_1 v_2 \pm 2 v_3 \mp 1)$. Диагональные блоки в выражении (2.3) описывают вращательную структуру изолированных колебательных состояний и имеют вид оператора Уотсона (А-редукция, I^r - представление) [49]:

$$\begin{aligned}
H^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 \\
& + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4]_+ \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\
& + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^2 J^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + \dots
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Операторы, которые описывают взаимодействия типа Ферми (а также взаимодействие Дарлинг-Деннисона между состояниями (210) и (012)), имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
H_F^{vv'} = & F^{vv'} + F_K^{vv'} J_z^2 + \dots \\
& + F_{xy}^{vv'} J_{xy}^2 + F_{xyK}^{vv'} [J_{xy}^2, J_z^2]_+ + F_{xyJ}^{vv'} J_{xy}^2 J^2 + \dots
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Операторы взаимодействия типа Кориолиса записываются в форме:

$$\begin{aligned}
H_{C_y}^{vv'} = & 2(C\zeta^y)^{vv'} iJ_y + C_{yK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2]_+ + C_{yJ}^{vv'} iJ_y J^2 + C_{yKK}^{vv'} [iJ_y, J_z^4]_+ \\
& + C_{yJK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2 J^2]_+ + C_{yJJ}^{vv'} iJ_y J^4 + \dots + C_{xz}^{vv'} [J_x, J_z]_+ \\
& + C_{xzK}^{vv'} [[J_x, J_z]_+, J_z^2]_+ + C_{xzJ}^{vv'} [J_x, J_z]_+ J^2 + \dots \\
& + C_{yxy}^{vv'} [iJ_y, J_{xy}^2]_+ + \dots
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Где $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ и $[A, B]_+ = AB + BA$.

В качестве иллюстрации, на рисунке 2.1 представлен участок спектра, в котором локализованы полосы полиады $v = 2.5$ молекулы H_2S . Также на этом рисунке можно видеть сильные и перекрывающиеся полосы $2\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (здесь и далее в скобках приводятся обозначения колебательных полос в приближении локальных мод $(20^+, 1)$ и $(20^-, 1)$). Следует отметить, что полоса $\nu_2 + 2\nu_3$ (11, 1) очень слабая и накрыта более сильными полосами $2\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$. Из рисунка также видно, что P -ветви полос $\nu_1 + 3\nu_2$ и $3\nu_2 + \nu_3$ ($(10^+, 3)$ и $(10^-, 3)$) очень близко расположены друг к другу. Слабые линии в диапазоне $5700\text{-}5800 \text{ см}^{-1}$ относятся к полосе $5\nu_2$.

Для интерпретации исследуемых спектров был использован метод комбинационных разностей и необходимая информация об основном колебательном состоянии молекулы была взята из работы [26]. В результате исследования было определено более 1700 переходов для пяти состояний. На рисунке 2.2 можно видеть небольшие участки спектра с идентификацией линий, не отмеченные слабые линии принадлежат молекуле H_2^{34}S . Полученные колебательно-вращательные уровни энергии состояний (210), (111), (130), (031) и (050) представлены в таблицах 2.1 - 2.2 вместе с экспериментальной погрешностью Δ . Как известно, Δ может служить показателем экспериментальной точности положений линий. В данной работе, экспериментальная точность может быть оценена как $0.0010 - 0.0020 \text{ см}^{-1}$ для не смешанных

и не сильно слабых линий. С увеличением квантового числа J , точность положений линий может ухудшаться из-за уменьшения интенсивности. В таблице 2.3 представлены переходы слабой полосы $\nu_2 + 2\nu_3$, а статистическая информация об исследованных в данной работе полосах представлена в таблице 2.4.

Для решения обратной спектроскопической задачи и определения спектроскопических параметров полиады был использован гамильтониан в виде (2.3). Следует отметить, что очень важно выбрать физически разумные исходные значения для различного вида параметров и в данном случае первоначальные значения всех вращательных и центробежных параметров состояний (210), (111), (012) и (130), (031) были оценены с использованием следующего выражения:

$$P_n^{v_1 v_2 v_3} = P_n^{0v_2 0} + (P_n^{110} - P_n^{010})v_1 + (P_n^{011} - P_n^{010})v_3, \quad (2.7)$$

где P_n - любой вращательный или центробежный параметр. Спектроскопические параметры основного состояния и состояний (100) и (001) были взяты из работы [26], соответствующие параметры состояний (010), (030) и (100), (001) – из [29] и [32]. Для того, чтобы оценить исходные значения вращательных и центробежных параметров состояния (050) было использовано соотношение:

$$P_n^{0v_2 0} = P_n^{000} + \alpha_n v_2 + \beta_n v_2^2 + \gamma_n v_2^3, \quad (2.8)$$

где P_n имеет такое же значение, как в выражении (2.7).

Значения коэффициентов P_n^{000} , α_n , β_n и γ_n были определены с помощью метода наименьших квадратов с использованием значений соответствующих параметров основного колебательного состояния [26] и состояний (010) [29], (020) [31] и (030) [32]. Исходные значения центров полос и резонансных колебательных параметров Дарлинг-Деннисона и Ферми были взяты из работы [33].

Информация о колебательно-вращательных уровнях энергии, представленных в таблицах 2.1 и 2.2, была использована при решении обратной задачи с эффективным гамильтонианом в виде (2.3) - (2.6). Все уровни энергии учитывались со статвесами, пропорциональными $(1/\Delta^2)$, где Δ - это экспериментальная погрешность соответствующего значения энергии.

В результате решения обратной спектроскопической задачи определено 80 параметров (33 параметра диагональных блоков и 47 параметров резонансных блоков), которые воспроизводят 505 колебательно-вращательных уровней энергии со среднеквадратичным отклонением 0.0019 см^{-1} . Спектроскопические параметры, приведенные в таблицах 2.5-2.6 без доверительного интервала, были фиксированы их первоначально рассчитанным значениям. Для сравнения, в колонке 2 таблицы 2.5 приведены спектроскопические параметры колебательных состояний (010) и (030), воспроизведенные из работ [29] и [32], соответственно. Можно видеть довольно сильную корреляцию не только между параметрами исследуемых состояний, но также с параметрами основного состояния и колебательного состояния (020).

Следует отметить, что H_2S является молекулой, удовлетворяющей приближению локальных мод. Колебательные состояния (210) и (111) ($(20^+, 1)$ и $(20^-, 1)$) принадлежат ко второму

набору состояний по классификации локальных мод $(v0^+, 1)/(v0^-, 1)$. Согласно этой теории, разница $\delta = \nu^{(v0^-, 1)} - \nu^{(v0^+, 1)}$ уменьшается от значения 10.10261 см^{-1} для пары состояний $(10^+, 1)/(10^-, 1)$ [32] к значению 1.02849 см^{-1} для состояний $(20^+, 1)$ и $(20^-, 1)$, а затем к 0.01593 см^{-1} для пары $(30^+, 1)/(30^-, 1)$ [48].

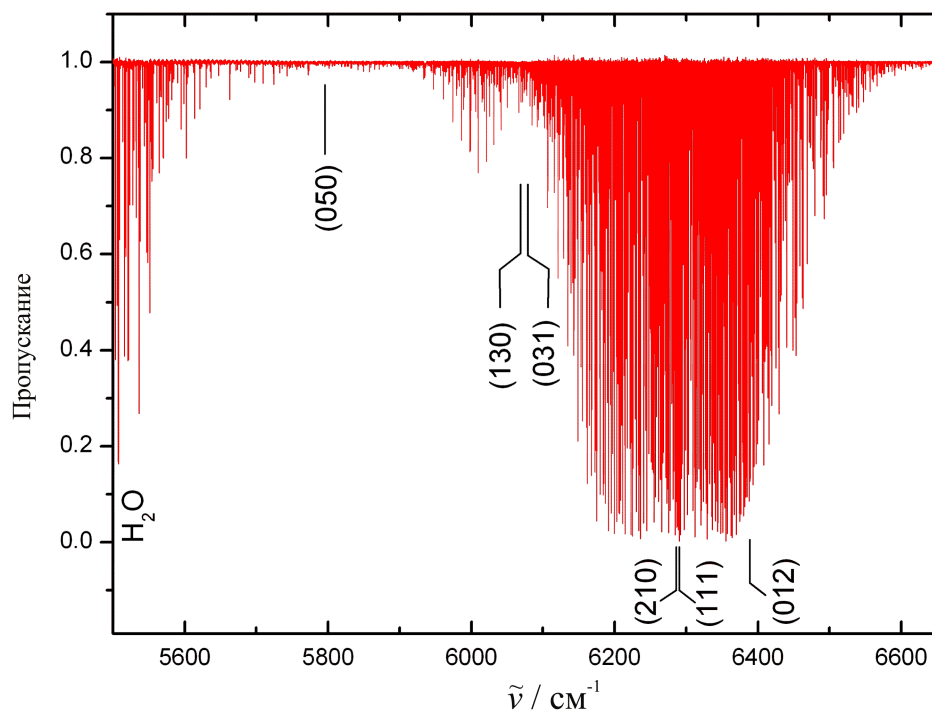


Рисунок 2.1: Спектр молекулы H₂S в районе второй гексады.

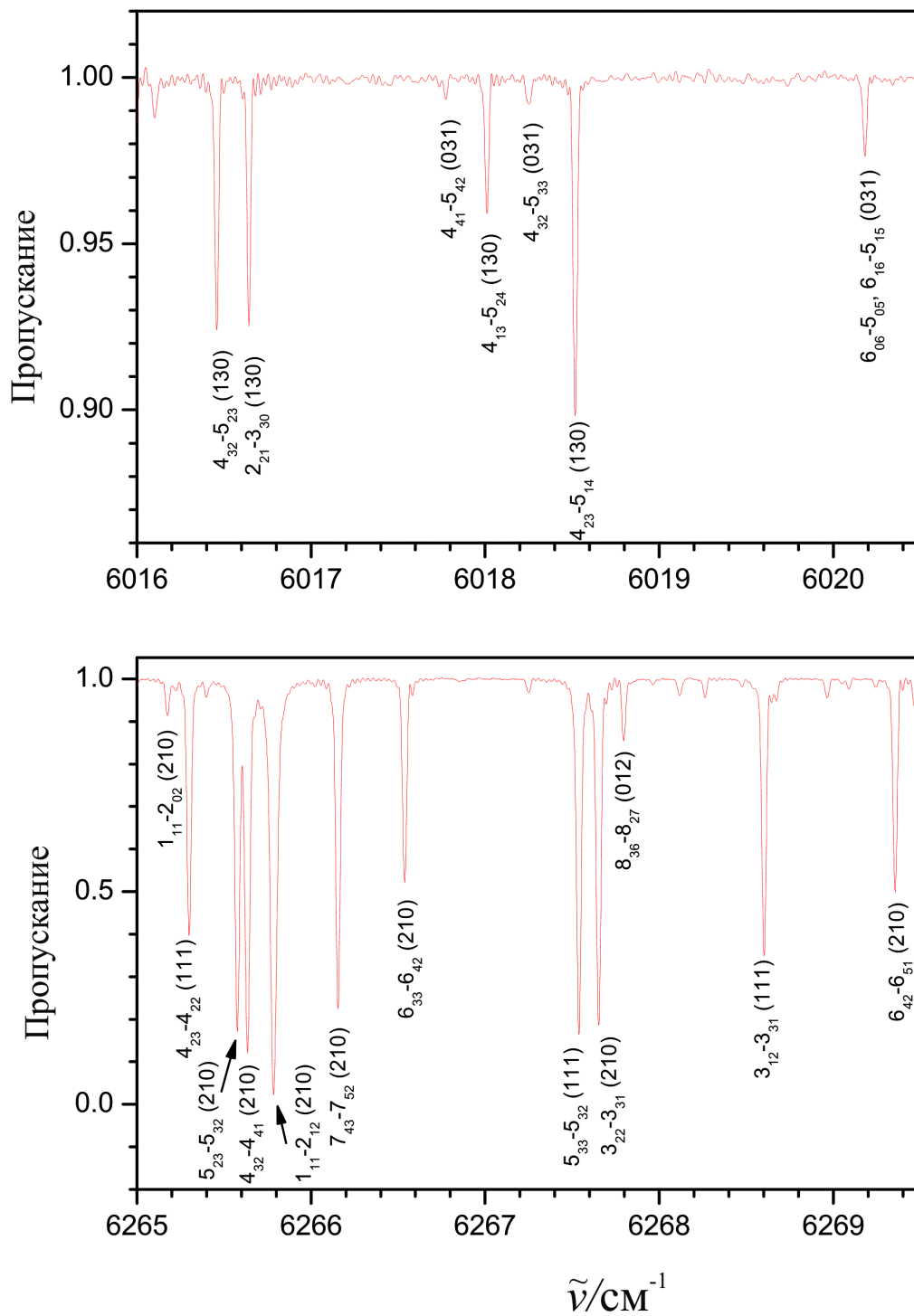


Рисунок 2.2: Фрагмент спектра с идентификацией переходов.

Таблица 2.1: Экспериментальные колебательно-вращательные энергетические уровни колебательных состояний (111) и (210) молекулы H_2S (в см^{-1})^a

			(111)		(210)					(111)		(210)	
J	K_a	K_c	E	δ	E	δ	J	K_a	K_c	E	δ	E	δ
	1		2	3	4	5		6		7	8	9	10
0	0	0	6289.1741	19	6288.1456	-16	6	4	2	6662.2635	9	6661.2457	-11
1	0	1	6302.5733	0	6301.6565	-11	6	5	2	6675.4853	-22	6674.8337	0
1	1	1	6304.0853	0	6303.1952	7	6	5	1	6679.5078	-2	6678.6300	-49
1	1	0	6308.5212	10	6307.4997	-3	6	6	1	6705.8150	0	6705.2673	-4
2	0	2	6326.4474	15	6325.3754	-13	6	6	0	6706.0716	19	6705.4530	-4
2	1	2	6326.6677	7	6325.6103	-8	7	0	7	6578.9480	-11	6577.6988	0
2	1	1	6339.8775	6	6338.8980	-13	7	1	7	6578.9480	-11	6577.6992	5
2	2	1	6344.1777	0	6343.2743	3	7	1	6	6644.4727	0	6643.2939	-8
2	2	0	6347.4781	8	6346.4805	10	7	2	6	6644.4727	5	6643.2939	3
3	0	3	6358.8812	17	6357.8116	-9	7	2	5	6699.3199	6	6698.2032	-6
3	1	3	6358.9020	2	6357.8361	-17	7	3	5	6699.3233	-5	6698.2115	-4
3	1	2	6383.9454	9	6382.2641	5	7	3	4	6742.4744	17	6742.4652	-20
3	2	2	6384.6153	-2	6382.9939	4	7	4	4	6743.6349	14	6743.5618	20
3	2	1	6395.8990	0	6394.9042	0	7	4	3	6772.8175	19	6771.9142	-1
3	3	1	6404.3971	-3	6403.5482	15	7	5	3	6779.3686	-15	6778.7529	-8
3	3	0	6406.4846	-5	6405.5457	0	7	5	2	6791.9565	6	6790.9054	-12
4	0	4	6400.3069	9	6399.2101	13	7	6	2	6811.6118	0	6811.0130	-13
4	1	4	6400.3091	14	6399.2100	-9	7	6	1	6813.9014	-1	6813.1592	-3
4	1	3	6435.4883	4	6434.3865	0	7	7	1	6846.2045	11	6845.7814	-31
4	2	3	6435.6380	-2	6434.5552	-6	7	7	0	6846.3240	5	6845.9228	23
4	2	2	6458.0875	0	6457.2188	6	8	0	8	6656.6017	2	6655.2801	-2
4	3	2	6462.0241	-15	6461.2993	5	8	1	8	6656.6017	2	6655.2801	-2
4	3	1	6470.9120	-7	6469.9172	-3	8	1	7	6732.1692	-12	6730.9345	8
4	4	1	6484.7728	-7	6484.0020	-15	8	2	7	6732.1692	-9	6730.9345	11
4	4	0	6485.9163	-13	6485.0805	34	8	2	6	6796.9794	4	6795.8205	26
5	0	5	6450.7933	4	6449.6552	8	8	3	6	6796.9794	-15	6795.8205	-4
5	1	5	6450.7933	3	6449.6527	-19	8	3	5	6851.0536	11	6849.9462	5
5	1	4	6496.1529	1	6495.0606	12	8	4	5	6851.0856	-16	6849.9884	5
5	2	4	6496.1666	-9	6495.0791	12	8	4	4	6895.4192	5	6891.3005	12
5	2	3	6530.8513	-7	6529.3183	6	8	5	4	6894.9900	-13	6893.1287	10
5	3	3	6531.2807	-10	6529.8148	13	8	5	3	6920.1795	4	6919.1040	-30
5	3	2	6551.0954	5	6550.1444	1	8	6	3	6931.8519	-25	6931.1898	24
5	4	2	6558.9636	-17	6558.2654	2	8	6	2	6940.6651	7	6939.6335	0
5	4	1	6565.2931	-7	6564.3333	-4	8	7	2	6967.2965	31	6966.7485	-4
5	5	1	6585.2783	-16	6584.6138	22	8	7	1	6968.4951	34	6967.8920	3
5	5	0	6585.8444	-2	6585.1304	13	8	8	1	7006.2115	16	7005.9052	-37
6	0	6	6510.3413	-18	6509.1534	-2	8	8	0	7006.2667	-23	7005.9859	-3
6	1	6	6510.3413	-18	6509.1534	-1	9	0	9	6743.2901	8	6741.8863	-8
6	1	5	6565.7980	-16	6564.6708	14	9	1	9	6743.2901	8	6741.8863	-8
6	2	5	6565.7998	-6	6564.6717	9	9	1	8	6828.8860	-11	6827.5823	-5
6	2	4	6610.6091	7	6609.5402	-15	9	2	8	6828.8860	-11	6827.5823	-4
6	3	4	6610.6737	7	6609.6199	6	9	2	7	6903.6069	-4	6902.3924	18
6	3	3	6642.6975	21	6641.9713	-1	9	3	7	6903.6069	12	6902.3924	31
6	4	3	6645.8528	-12	6645.2880	-11	9	3	6	6967.5780	12	6966.4382	16

Таблица 2.1: (продолжение)

			(111)		(210)					(111)		(210)	
J	K_a	K_c	E	δ	E	δ	J	K_a	K_c	E	δ	E	δ
	1		2	3	4	5		6		7	8	9	10
9	4	6	6967.5780	-24	6966.4418	-62	13	1	13	7180.1096	1	7178.2658	-13
9	4	5	7020.7480	-20	7019.4937	-33	13	1	12	7305.6550	-20	7303.9784	0
9	5	5	7020.8224	15	7019.6151	2	13	2	12	7305.6550	-20	7303.9784	0
9	5	4	7059.4361	9	7058.2722	4	13	0	13	7180.1096	1	7178.2658	-13
9	6	4	7064.5826	-19	7062.7164	31	13	2	11	7419.5879	13	7418.0610	18
9	6	3	7085.0664	-40	7083.8538	-25	13	3	11	7419.5879	14	7418.0610	18
9	7	3	7103.3354	-28	7102.6010	24	13	3	10	7522.2922	-4		
9	7	2	7108.9141	-9	7107.9617	17	13	4	10	7522.2922	-4		
9	8	2	7142.4075	21	7141.8810	-53	14	0	14	7311.7528	0	7309.7670	-20
9	8	1	7143.0035	-17	7142.5208	10	14	1	14	7311.7528	0	7309.7670	-20
9	9	1	7185.6086	7	7185.3239	-32	14	1	13	7447.2519	-9	7445.4499	-18
9	9	0	7185.5925	-36	7185.4035	59	14	2	13	7447.2519	-9	7445.4499	-18
10	0	10	6839.0055	15	6837.4868	11	14	2	12	7570.8858	-10	7569.2531	0
10	1	10	6839.0055	15	6837.4868	11	14	3	12	7570.8858	-10	7569.2531	0
10	1	9	6934.6125	-16	6933.2320	-30	14	3	11	7683.1207	0	v210	
10	2	9	6934.6125	-16	6933.2320	-29	14	4	11	7683.1207	0	v210	
10	2	8	7019.1990	-9	7017.9175	-11	15	0	15	7452.3335	0	7450.2085	138
10	3	8	7019.1990	-3	7017.9175	-34	15	1	15	7452.3335	0	7450.2085	138
10	3	7	7092.9622	7	7091.7686	3	15	1	14	7597.7723	9	7595.8332	-29
10	4	7	7092.9594	42	7091.7686	3	15	2	14	7597.7723	9	7595.8332	-29
10	4	6	7155.9418	66	7154.8088	37	15	2	13	7731.0682	-5		
10	5	6			7154.8083	51	15	3	13	7731.0682	-5		
11	0	11	6942.1142	2	6943.7129	15	15	3	12	7852.7638	-8		
11	1	11	7049.2990	5	6943.7129	15	15	4	12	7852.7638	-8		
11	1	10	6942.1142	2	7047.8420	36	16	0	16	7601.8304	2	7599.5167	-60
11	2	10	7049.2990	5	7047.8420	36	16	1	16	7601.8304	2	7599.5167	-60
11	2	9	7143.8378	-49	7142.3264	-9	16	1	15	7757.1944	28	7755.1140	29
11	3	9	7143.8378	65	7142.3264	-5	16	2	15	7757.1944	28	7755.1140	29
11	3	8	7227.2414	-22	7225.9849	-15	16	2	14	7900.1103	-21		
11	4	8	7227.2414	21	7225.9849	36	16	3	14	7900.1103	-21		
11	4	7	7299.9180	-20	7298.7480	34	16	3	13	8031.2077	11		
11	5	7	7299.9007	17	7298.7480	34	16	4	13	8031.2077	11		
12	0	12	7057.4226	-5	7055.7104	11	17	0	17	7760.2206	-4	7757.7273	-21
12	1	12	7057.4226	-5	7055.7104	11	17	1	17	7760.2206	-4	7757.7273	-21
12	1	11	7173.0022	-8	7171.4358	7	17	1	16				
12	2	11	7173.0022	-8	7171.4358	7	17	2	16				
12	2	10	7277.1848	10	7275.7559	-19	17	2	15	8077.9958	-77		
12	3	10	7277.1848	11	7275.7559	-30	17	3	15	8077.9958	-77		
12	3	9	7370.2722	-10	7368.9918	7	18	0	18	7927.4805	-47	7924.7900	9
12	4	9	7370.2722	21	7368.9918	-14	18	1	18	7927.4805	-47	7924.7900	9

^a δ разность между энергиями $E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}}$ (10^{-4} см⁻¹).

Таблица 2.2: Экспериментальные колебательно-вращательные уровни энергий состояний (031), (130) и (050) молекулы H_2S (в см^{-1})^a

			(031)		(130)		(050)	
J	K_a	K_c	E	δ	E	δ	E	δ
	1		2	3	4	5	6	7
0	0	0	6077.5942	6	6074.5824	18		
1	0	1	6091.7020	28	6088.5909	-7	5811.8842	9
1	1	1	6093.3862	12	6090.4096	-4		
1	1	0	6098.4773	19	6095.4961	-10	5819.9725	-19
2	0	2	6116.1259	0	6112.9293	5		
2	1	2	6116.4969	-2	6113.3528	-1	5861.8695	14
2	1	1	6131.7405	-16	6128.5796	-11		
2	2	1	6136.7985	-11	6134.0379	29	5861.8695	-59
2	2	0	6140.5499	11	6137.6880	7		
3	0	3	6149.1806	16	6145.8164	9	5870.7279	-3
3	1	3	6149.2366	4	6145.8860	17		
3	1	2	6177.3481	-8	6174.0564	-3	5903.1172	4
3	2	2	6179.0912	3	6176.0316	-29		
3	2	1	6191.9843	-3	6188.7594	-19	5920.0376	41
3	3	1	6201.9710	2	6199.5280	19		
3	3	0	6204.3116	0	6201.7313	2	5935.8147	-25
4	0	4	6191.0842	-9	6187.4687	-58	5912.9994	-44
4	1	4	6191.0914	-18	6187.4870	23	5913.0216	6
4	1	3	6231.6496	-2	6228.2780	11		
4	2	3	6232.0346	-8	6228.7382	-5	5960.7009	-1
4	2	2	6257.8802	-21	6254.4599	0		
4	3	2	6262.6458	21	6259.8005	-11	5996.8024	28
4	3	1	6272.6739	11	6269.4563	-12		
4	4	1	6288.8828	-17	6286.9027	0	6028.9210	24
4	4	0	6290.1498	-9	6288.0482	8		
5	0	5	6241.9500	-4	6238.0355	21	5964.0827	4
5	1	5	6241.9500	-16	6238.0355	5	5964.0827	-24
5	1	4	6294.3886	-13	6290.8197	2	6024.9994	-47
5	2	4	6294.4606	0	6290.9090	11		
5	2	3	6333.7343	16	6330.2287	15		
5	3	3	6335.1700	13	6331.9308	-19		
5	3	2	6357.6992	-12	6354.0592	16		
5	4	2	6367.2176	27	6364.6201	-5		
5	4	1	6374.2433	17	6371.1904	7		
5	5	1	6397.4354	-6	6396.0659	14		
5	5	0	6398.0556	-2	6396.6003	-9		
6	0	6	6301.7854	-8	6297.5168	23	6023.9957	7
6	1	6	6301.7854	-8	6297.5168	21	6023.9957	2
6	1	5	6365.9424	-3	6362.0960	8		
6	2	5	6365.9544	-7	6362.1100	-13	6098.6113	-28
6	2	4	6417.4777	-13	6413.8830	-17		
6	3	4	6417.8170	20	6414.2995	-30	6158.6793	-55
6	3	3	6454.5611	-67	6450.9139	30		

Таблица 2.2: (продолжение)

			(031)		(130)		(050)	
<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	δ	<i>E</i>	δ	<i>E</i>	δ
1			2	3	4	5	6	7
6	4	3	6458.5759	49	6455.5646	-32		
6	4	2	6476.9438	-8	6473.1473	-8		
6	5	2	6492.8380	18	6490.6093	9		
6	5	1	6497.2157	16	6494.5497	18		
6	6	1	6527.4103	5	6526.7904	-6		
6	6	0	6527.6962	4	6527.0284	0		
7	0	7	6370.5884	25	6365.9191	8	6092.7448	-2
7	1	7	6370.5884	24	6365.9191	3	6092.7448	-3
7	1	6	6446.4213	11	6442.2435	9	6180.9401	-33
7	2	6	6446.4213	-11	6442.2435	-23		
7	2	5	6509.6386	-67	6505.8288	13		
7	3	5	6509.7165	4	6505.9192	2		
7	3	4			6556.0155	-5		
7	4	4	6560.9112	1				
7	4	3			6589.8536	14		
7	5	3	6602.2400	27	6599.3339	-95		
7	5	2			6612.2566	-41		
7	6	2	6639.4689	-82				
7	6	1			6639.8452	13		
7	7	1	6678.4866	2	6678.7531	23		
7	7	0			6678.8511	-18		
8	0	8	6448.3423	12	6443.2402	2	6170.3292	-4
8	1	8	6448.3423	12	6443.2402	2	6170.3292	-4
8	2	7			6531.2922	26	6272.1331	25
8	7	2			6805.8599	31		
8	8	0	6850.3238	7				
9	0	9	6535.0405	-10	6529.4718	-11	6256.7421	-19
9	1	9	6535.0405	-10	6529.4718	-11	6256.7421	-19
9	1	8			6629.2452	-1		
9	2	8			6629.2452	-3		
9	8	1			6995.2285	-6		
9	9	1	7042.2957	6				
10	0	10	6630.6775	6	6624.6060	-22	6351.9842	19
10	1	10	6630.6775	6	6624.6060	-22	6351.9842	19
10	1	9			6736.1021	-13		
10	2	9			6736.1021	-13		
11	0	11	6735.2380	-8				
11	1	11	6735.2380	-8				
12	0	12			6841.5289	16	6568.9036	7
12	1	12			6841.5289	16	6568.9036	7
13	0	13			6963.2957	10	6690.5674	-24
13	1	13			6963.2957	10	6690.5674	-24

^a δ разность между энергиями $E^{\text{ЭКСП.}} - E^{\text{РАСЧ.}}$ (10^{-4} см⁻¹).

Таблица 2.3: Набор переходов, принадлежащих полосе $\nu_2 + 2\nu_3$ молекулы H_2S

Верхние уровни			Нижние уровни			Положение линий,	Энергия верхнего уровня,	Среднее значение,	δ
J'	K'_a	K'_c	J	K_a	K_c	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	10^{-4} см^{-1}
	1			2		3	5	6	7
7	1	6	6	4	3	6381.1289	6740.4952	6740.4958	-9
			7	4	3	6253.2606	6740.4958		
			8	6	3	6094.0377	6740.4970		
7	4	4	7	5	3	6247.2596	6740.6282	6740.6253	0
			8	1	7	6288.1306	6740.6251		
			7	3	5	6325.1110	6740.6330		
8	2	6	7	3	5	6478.7821	6894.3042	6894.3036	-26
			8	5	3	6258.8936	6894.3019		
			7	7	1	6337.3980	6894.3046		
8	3	6	7	4	3	6404.9748	6892.2010	6892.2108	6
			8	4	5	6324.3288	6892.2105		
			9	4	5	6154.3507	6892.2116		
			7	2	5	6476.7342	6892.2115		
			9	2	7	6267.7989	6892.2119		
			7	6	1	6365.5574	6892.2108		
			8	6	3	6245.7522	6892.2116		
			9	6	3	6090.9264	6892.2112		
			8	4	5	6497.1278	7065.0096		
9	4	5	6327.1461	7065.0070					
10	4	7	6137.9073	7065.0095					
9	4	6	8	6	3	6418.5535	7065.0129	7066.0572	-5
			10	6	5	6250.5386	7065.0046		
			8	5	3	6430.6504	7066.0586		
			8	7	1	6384.3696	7066.0562		
			9	7	3	6247.3586	7066.0571		

Таблица 2.4: Статистическая информация об исследуемых полосах молекулы H₂S

Полоса	Центр полос	Число переходов	Число уровней	$J^{\text{макс.}}$	$K_a^{\text{макс.}}$
1	2	3	4	5	6
$2\nu_1 + \nu_2$	6288.1456	579	152	18	9
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	6289.1741	709	165	18	9
$\nu_2 + 2\nu_3$	6385.1381	25	6	9	4
$\nu_1 + 3\nu_2$	6074.5824	196	79	13	8
$3\nu_2 + \nu_3$	6077.5942	158	69	11	9
$5\nu_2$	5797.2372	57	34	13	4

Таблица 2.5: Полученные из решения обратной задачи значения спектроскопических параметров колебательных состояний полиады $v = 2.5$ молекулы H₂S (в см⁻¹)^a

Параметр	(010) ^b	(210)	(111)	(012)
1	2	3	4	5
E	1182.576821	6272.881 (945)	6250.70906 (102)	6356.336 (239)
A	10.7220780	10.37214 (806)	10.45856 (342)	10.45391 (930)
B	9.2244497	8.96572 (645)	9.04397 (398)	9.01957 (189)
C	4.6688610	4.59355 (267)	4.61507 (308)	4.54698 (270)
$\Delta_K \times 10^3$	4.5579033	4.1116 (217)	4.5357 (111)	4.9135 (600)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2.7348452	-2.6217148	-2.7071248	-2.7925348
$\Delta_J \times 10^3$	0.75614258	0.71789942	0.72273 (245)	0.78058540
$\delta_K \times 10^3$	-0.019544	-0.02330	-0.04392	-0.06454
$\delta_J \times 10^3$	0.3473094	0.336757	0.325390 (158)	0.352211
$H_K \times 10^6$	2.6294	2.7530	2.4300	2.1070
$H_{KJ} \times 10^6$	0.99673	0.92727	1.28097	1.63467
$H_{JK} \times 10^6$	-1.85037	-1.82803	-1.89524	-1.96245
$H_J \times 10^6$	0.374766	0.344374	0.352974	0.361574
$h_K \times 10^6$	2.12233	1.99135	2.04510	2.09885
$h_{JK} \times 10^6$	-0.62452	-0.63922	-0.66345	-0.68768
$h_J \times 10^6$	0.186968	0.164964	0.176244	0.187524
$L_K \times 10^9$	-9.9918	-6.8682	-5.1122	-3.3562
$L_{KKJ} \times 10^9$	12.641	7.523	5.308	3.093
$L_{KJ} \times 10^9$	-6.4092	-5.0620	-4.5142	-3.9664
$L_{KJJ} \times 10^9$	1.4788	1.3594	1.5801	1.8008
$L_J \times 10^9$	-0.21671	-0.21753	-0.21753	-0.21753
$l_K \times 10^9$	-4.3308	-6.2644	-4.6584	-3.0524
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.5267	-0.5267	-0.5267	-0.5267
$l_{JK} \times 10^9$	0.47523	0.47523	0.47523	0.47523
$l_J \times 10^9$	-0.10858	-0.10858	-0.10858	-0.10858
$P_K \times 10^{12}$	16.806	16.806	16.806	16.806
$p_K \times 10^{12}$	11.616	11.616	11.616	11.616

Таблица 2.5: (продолжение)

Параметр	(030) ^б	(130)	(031)	(050)
1	2	3	4	5
E	3513.79087	5992.281(955)	6116.0567(108)	5923.605(955)
A	11.540152	11.3575(136)	11.15087(403)	12.3790(156)
B	9.6863681	9.58319(743)	9.58703(340)	10.24670(573)
C	4.5478783	4.43859(345)	4.41038(352)	4.42634(269)
$\Delta_K \times 10^3$	6.94186	6.7958(670)	6.8874067	10.7498(595)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-3.97768	-3.9211148	-4.0065248	-5.667792
$\Delta_J \times 10^3$	1.037139	1.0180174	1.03759(316)	1.40059
$\delta_K \times 10^3$	0.323995	0.322117	0.301497	0.779997
$\delta_J \times 10^3$	0.486891	0.481615	0.49691(178)	0.672056
$H_K \times 10^6$	8.022	8.0838	7.7608	17.810647
$H_{KJ} \times 10^6$	-0.7639	-0.79863	-0.44493	-4.482468
$H_{JK} \times 10^6$	-2.9783	-2.96713	-3.03434	-4.790861
$H_J \times 10^6$	0.71176	0.696564	0.705164	1.249548
$h_K \times 10^6$	5.1642	5.09871	5.15246	9.877821
$h_{JK} \times 10^6$	-1.1669	-1.17425	-1.19848	-2.080000
$h_J \times 10^6$	0.35503	0.344028	0.355308	0.621793
$L_K \times 10^9$	-29.45	-27.8882	-26.1322	-59.426932
$L_{KKJ} \times 10^9$	27.259	24.7000	22.4850	36.956026
$L_{KJ} \times 10^9$	-7.5	-6.8264	-6.2786	2.841736
$L_{KJJ} \times 10^9$	2.5820	2.5223	2.7430	3.561581
$L_J \times 10^9$	-0.45511	-0.45552	-0.45552	-0.819964
$l_K \times 10^9$	-10.851	-11.8178	-10.2118	-15.472476
$l_{KJ} \times 10^9$	2.555	2.555	2.555	11.130947
$l_{JK} \times 10^9$	0.7	0.7	0.7	0.772407
$l_J \times 10^9$	-0.23	-0.23	-0.23	-0.416529

^а Величины в скобках - 66% статистические доверительные интервалы.

Параметры, приведенные в столбцах 3 - 6 без доверительных интервалов, фиксированы значениям соответствующих параметров основного колебательного состояния из столбца 2.

^б Из работы [29].

^в Из работы [32].

Таблица 2.6: Параметры резонансных взаимодействий между состояниями полиады $v = 2.5$ молекулы H_2S (в см^{-1})

Взаимодействия Ферми типа					
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
F^{1-2}	47.70	$F_J^{1-2} \times 10^2$	-0.823(183)		
$F_{xy}^{1-2} \times 10^2$	-0.509(185)	$F_{xyK}^{1-2} \times 10^4$	-0.4767(745)	$F_{xyJ}^{1-2} \times 10^4$	0.2812(137)
F^{1-3}	107.296(985)	F_K^{1-3}	-0.33712(665)	F_J^{1-3}	-0.06061(212)
		F_{xy}^{1-3}	-0.02808(214)		
F_K^{2-3}	0.21331(805)	$F_{KK}^{2-3} \times 10^3$	0.5623(493)		
F^{5-6}	81.60	F_K^{5-6}	-0.19883(149)	F_J^{5-6}	-0.11022(251)
		$F_{KK}^{5-6} \times 10^3$	0.3134(104)		
$F_{xy}^{5-6} \times 10$	-0.67886(914)	$F_{xyK}^{5-6} \times 10^3$	-5.131(672)	$F_{xyJ}^{5-6} \times 10^3$	6.354(382)
		$F_{xyKK}^{5-6} \times 10^5$	-0.15056(907)		
F^{3-4}	146.841(796)	F_K^{3-4}	-0.4242(105)	F_J^{3-4}	-0.13007(449)
$F_{KK}^{3-4} \times 10^3$	1.1182(541)	$F_{JK}^{3-4} \times 10^3$	-0.6152(262)	F_{xy}^{3-4}	-0.14770(553)
		$F_{xyKK}^{3-4} \times 10^5$	-0.1894(167)		
Взаимодействия Кориолисова типа					
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$2(C\zeta^y)^{1-5}$	0.15105(277)	$C_{yK}^{1-5} \times 10^2$	0.3674(222)	$C_{yJ}^{1-5} \times 10^2$	0.5862(521)
$C_{yKK}^{1-5} \times 10^4$	-0.1762(126)	$C_{yJK}^{1-5} \times 10^4$	0.2612(173)	C_{xz}^{1-5}	-0.23790(256)
$C_{xzK}^{1-5} \times 10^3$	-0.2421(116)	$C_{xzJ}^{1-5} \times 10^3$	-0.1419(178)	$C_{xzJK}^{1-5} \times 10^6$	1.0959(616)
$2(C\zeta^y)^{2-5}$	-0.150	$C_{yK}^{2-5} \times 10^3$	-5.874(311)	$C_{yJ}^{2-5} \times 10^3$	-0.6684(660)
C_{xz}^{2-5}	-0.11070(216)	$C_{xzK}^{2-5} \times 10^3$	-0.08120(926)	$C_{xzJ}^{2-5} \times 10^3$	0.4499(168)
		$C_{xzJ}^{2-6} \times 10^3$	-0.3021(253)		
$2(C\zeta^y)^{3-6}$	0.150	C_{xz}^{3-6}	-0.15734(439)		
$2(C\zeta^y)^{4-6}$	-0.6460(138)	$C_{yK}^{4-6} \times 10^3$	1.8249(935)	$C_{yJ}^{4-6} \times 10^3$	-0.1972(186)
C_{xz}^{4-6}	-0.12553(784)	$C_{xzK}^{4-6} \times 10^3$	0.2417(145)	$C_{xzJ}^{4-6} \times 10^3$	-0.5767(448)
		$C_{xzJJ}^{4-6} \times 10^6$	1.262(238)		

2.2 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы H_2S в диапазоне $7300\text{-}7900\text{ см}^{-1}$

В данном параграфе приводятся результаты исследования спектра высокого разрешения молекулы сероводорода в области, в которой локализована полиада $v = 3$ (рисунок 2.3). Отметим, что авторами работы [33] уже исследовался данный диапазон, но как и для полиады $v = 2.5$, анализ полос был выполнен только до $J_{\text{Макс.}} = 8$. Анализируемый нами спектр был зарегистрирован в университете г. Хефeya (Китай) на Фурье спектрометре Bruker IFS 120 HR при комнатной температуре и давлении 2076 Па с разрешением 0.015 см^{-1} . Калибровка линий проводилась с использованием линий молекулы H_2O и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Результаты исследования опубликованы в “Journal of Molecular Spectroscopy” [47].

На рисунке 2.3 показана исследуемая область спектра $7300 - 7900\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются следующие полосы поглощения $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $3\nu_1$, $\nu_1 + 2\nu_3$ и $2\nu_1 + 2\nu_2$ молекулы H_2S , принадлежащие полиаде $v = 3$ (декада). Колебательные состояния (300), (102), (220), и (022) имеют симметрию A_1 и состояния (201), (003), (121) – симметрию B_1 , правила отбора для колебательно-вращательных переходов этих состояний будут разные в зависимости от их симметрии (2.1) - (2.2). Как показывает анализ, между состояниями полиады ($v = \nu_1 + \nu_2/2 + \nu_3 = 3$) существуют сильные резонансные взаимодействия типа Ферми и Кориолиса. По этой причине для анализа экспериментальных данных используется гамильтониан в виде (2.3). В нашем случае $i, j = 1, \dots, 7$ и соответствующие обозначения имеют вид: $|1\rangle = (300, A_1)$, $|2\rangle = (220, A_1)$, $|3\rangle = (022, A_1)$, $|4\rangle = (102, A_1)$, $|5\rangle = (201, B_1)$, $|6\rangle = (121, B_1)$, $|7\rangle = (003, B_1)$.

Следующая диаграмма помогает представить вид матрицы эффективного гамильтониана:

$$H^{vv'} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ W & F & - & D & C & - & - \\ F & W & D & - & C & C & - \\ - & D & W & F & - & C & C \\ D & - & F & W & C & C & C \\ C & C & - & C & W & F & D \\ - & C & C & C & F & W & - \\ - & - & C & C & D & - & W \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

где индекс W означает диагональный матричный элемент оператора $H^{vv'}$; F и D – взаимодействие типа Ферми и Дарлинг–Деннисона; а C соответствует одному из двух взаимодействий типа Кориолиса, которые связывают колебательные состояния $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ и $(\nu_1 \pm 1 \nu_2 \nu_3 \mp 1)$ или $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ и $(\nu_1 \nu_2 \pm 2 \nu_3 \mp 1)$. Строго говоря, колебательные состояния (140, A_1), (041, B_2) и (060, A_1) также могли бы быть добавлены в правую часть выражения (2.3). Однако, как показывает анализ, с одной стороны, линии этих трёх полос являются слишком слабыми, чтобы проявиться в эксперименте, а с другой стороны, только несколько колебательно-вращательных уровней, относящихся к семи вышеупомянутым колебательным состояниям, могут быть возмущены этими колебательными состояниями. По этой причине в исследовании не учитывались состояния (140, A_1), (041, B_2) и (060,

A_1) в выражении (2.3). Операторы, которые описывают взаимодействия типа Ферми и Кориолиса имеют вид (2.5-2.6).

Диаграмма на рисунке 2.4 представляет схему колебательно-вращательных уровней энергий анализируемых колебательных состояний.

Анализ спектра был начат с полос $3\nu_1$ и $2\nu_1 + \nu_3$, так как они являются наиболее сильными. Центры полос $3\nu_1$ и $2\nu_1 + \nu_3$ расположены очень близко ($7576.3833 \text{ см}^{-1}$ и $7576.5466 \text{ см}^{-1}$), что обуславливает сильное резонансное взаимодействие Кориолиса между ними. Следует заметить, что в модели эффективного оператора для пары резонирующих состояний хорошее воспроизведение экспериментальных уровней возможно лишь для $J \leq 5-6$. Оказывается, уровни состояний (300/201) возмущены состояниями (220/121) (между которыми также будет существовать резонанс Кориолиса). Для того чтобы правильно описать экспериментальные колебательно-вращательные уровни, необходимо учитывать взаимодействия Кориолиса между состояниями (300/201), а также Ферми взаимодействия между состояниями (201/121). Также соответствующий анализ полос был проделан для группы состояний (102)/(003). Необходимо заметить, что удовлетворительное воспроизведение экспериментальных уровней невозможно без учета Кориолисова взаимодействия между состояниями (300/201), так и без учёта резонансных взаимодействий типа Ферми между состояниями (300/102), (201/121), причём необходимо учитывать, что энергетическая структура состояния (300) возмущена “темным” состоянием (022). На первом этапе исследования была выполнена интерпретация спектра, которая проводилась методом комбинационных разностей и было получено более 290, 350, 390, 270 и 210 переходов с $J^{\text{макс.}} = 11, 14, 10, 11$ и 11 для полос $3\nu_1, 2\nu_1 + \nu_3, \nu_1 + 2\nu_3, 3\nu_3,$ и $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, соответственно. Вся информация о полученных результатах представлена в таблице 2.7.

Таблица 2.7: Статистическая информация об исследованных колебательно-вращательных полосах молекулы H_2S

Полоса	Центр полос см^{-1}	Число переходов	Число уровней	$J^{\text{макс.}}$	$K_a^{\text{макс.}}$
1	2	3	4	5	6
$3\nu_1$	7576.3833	290	97	11	8
$2\nu_1 + \nu_3$	7576.5466	350	115	14	8
$\nu_1 + 2\nu_3$	7752.2638	390	103	10	9
$3\nu_3$	7779.3208	270	103	11	9
$2\nu_1 + 2\nu_2$	7419.9184	37	16	8	7
$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	7420.0930	210	76	11	6

Колебательно-вращательные уровни энергии состояний (300), (201), (102), (003) и (121) приведены в таблице 2.8 с экспериментальной погрешностью $\Delta \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Средняя экспериментальная точность положения линий оценивается как $0.0010-0.0030 \text{ см}^{-1}$ для не смешанных и не очень слабых линий. Наличие резонансных взаимодействий позволило

нам с уверенностью найти несколько десятков переходов, принадлежащих слабой полосе $2\nu_1 + 2\nu_2$, представленных в таблице 2.9.

Существование многочисленных резонансных взаимодействий приводит к необходимости выбора хорошего начального приближения для параметров гамильтониана. В нашем случае были сделаны следующие допущения:

1. Центры всех семи полос были оценены на основе выражений (21)-(26) из работы [45]. Значения параметров ω , x_m и λ были оценены из экспериментальных значений центров полос ν_1 и ν_3 работы [31], $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$ из [33], и $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ из данной работы.
2. Все параметры чисто колебательного резонансного взаимодействия $F^{vv'}$ были положены равными нулю. Это допущение соответствует тому факту, что эффективный гамильтониан (2.3)-(2.6) может быть построен не только на базисе волновых функций гармонического осциллятора, но также на базисе функций, которые являются собственными функциями полного гамильтониана молекулы:

$$\begin{aligned}
 H_{vib.} = & \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + q_{\lambda}^2) + \sum_{\lambda \leq \mu \leq \nu} k_{\lambda\mu\nu} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} + \sum_{\lambda \leq \mu \leq \nu \leq \xi} k_{\lambda\mu\nu\xi} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} q_{\xi} + \dots \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(q) G_{\alpha} G_{\beta}.
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

3. Исходные значения вращательных параметров A , B и C были экстраполированы из значений соответствующих параметров состояний (000), (001), (100) и (020) работ [26] и [31].
4. Исходные значения всех параметров центробежного искажения колебательных состояний (300), (201), (102) и (003) были фиксированы параметрам основного колебательного состояния [26]. Аналогичным образом начальные значения параметров центробежного искажения состояний (220), (121) и (022) были фиксированы соответствующим параметрам состояния (020), взятых из работы [31].

Далее колебательно-вращательные уровни энергии из таблиц 2.8 и 2.9 были использованы при решении обратной спектроскопической задачи с эффективным гамильтонианом (2.3) - (2.6). Все уровни энергии учитывались со статвесами, пропорциональными $(1/\Delta^2)$, где Δ , как уже отмечалось выше, точность положения линии или другими словами, это экспериментальная погрешность соответствующего значения энергии.

В результате решения обратной спектроскопической задачи с гамильтонианом (2.3) определено 75 параметров (54 параметра из диагональных блоков и 21 параметр из резонансных блоков), которые воспроизводят 510 колебательно-вращательных уровней энергии со среднеквадратичным отклонением 0.0022 см^{-1} , сравнимым с точностью экспериментальных данных. Полученные параметры представлены в таблицах 2.10 - 2.12.

Интересно заметить, что в молекуле H_2S одновременно может проявляться, как “локальноодно” поведение, так и его нарушение. С одной стороны, молекула H_2S , являющаяся ярким примером молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод, а именно:

- соотношение масс ядер водорода и серы близко к нулю;
- угол между валентными связями очень близок к значению $\pi/2$;
- частоты нормальных колебаний имеют следующее соотношение $\omega_1 \cong \omega_3 \geq \omega_2/2$.

С другой стороны, молекула очень легкая, с большими значениями всех спектроскопических параметров, поэтому существует резонансное взаимодействие не только между "локально-модными" парами состояний, но также между другими парами состояний, т.е. появление такого рода локальных возмущений, которые будут разрушать строгое приближение локальных мод, также наблюдается в рассматриваемой молекуле. Сравнение результатов, полученных в данной работе, с результатами более ранних исследований определенно подтверждает, что состояния $(v0^+,0)/(v0^-,0)$ удовлетворяют приближению локальных мод. В частности, как видно из таблицы 2.13, разница между центрами полос состояний $(v0^+,0)$ и $(v0^-,0)$ уменьшается от 10.10282 для $v = 1$ до 0 для $v = 4$.

Аналогично, значение параметра Кориолиса iC_y уменьшается от -0.10118 см^{-1} для $v = 1$ до 0 для $v = 4$, а значение параметра C_{xz} значительно больше, чем величина параметра iC_y для всех состояний $(v0^+,0)$ и $(v0^-,0)$, которое также является показателем "локально-модного" поведения. Более того, согласно колебательно-вращательной теории [2], главная часть параметра C_{xz} для состояний $(v 00)$ и $(v - 1 00)$ (в обозначениях нормальных мод, которым соответствуют состояния $(v0^+,0)$ и $(v0^-,0)$) может быть оценена с помощью выражения

$$C_{xz} = const \times v^{1/2}. \quad (2.11)$$

Учитывая выражение (2.11), можно видеть, что абсолютные значения параметра C_{xz} в таблице 2.13 (C_{xy} для пары $(40^+0)/(40^-0)$ из работы [35]) коррелируют друг с другом. Из таблицы 2.13 видно, что знак параметра C_{xz} для пары состояний $(v0^+,0)$ и $(v0^-,0)$ ($v = 1, 2, 3$) отличается от пары состояний $(40^+0)/(40^-0)$. Действительно, как известно из колебательно-вращательной теории, неоднозначность в знаках некоторых спектроскопических параметров, в частности резонансных параметров типа Кориолиса, является следствием неоднозначного выбора фазы трансформационных коэффициентов $l_{N\alpha\lambda}$. Известно также, что одновременное изменение знаков всех резонансных параметров типа Кориолиса в эффективном гамильтониане (2.3) - (2.6) не изменит результат диагонализации матрицы. С этой точки зрения результат, полученный в процессе решения обратной задачи для состояний (301) и (202) (колонка 2 в работе [35]) должен быть таким же при любом знаке параметра C_{xy} .

Если в процессе анализа спектра учитывать только колебательно-вращательные уровни с $J \leq 5-6$ самой нижней пары состояний $(30^+0)/(30^-0)$ без учета резонанса с другими колебательными состояниями полиады, то получим среднеквадратичное отклонение равное 0.0009 см^{-1} . В этом случае мы наблюдаем полное согласие с теорией локальных мод, а именно, значения всех вращательных параметров и параметров центробежного искажения очень близки друг к другу для этих состояний, $(30^+0)/(30^-0)$. Однако, с учетом колебательно-вращательных уровней, начиная с $J = 6$, вращательная структура состояний (30^+0) и (30^-0) частично

возмущена колебательным состоянием $(022)(11^+2)$. Резонансное взаимодействие между состояниями $(30^\pm 0)$, $(20^\pm 0)$ и $(21^\pm 0)$ начинает играть важную роль с $J \geq 8 - 9$. Таким образом, следует учитывать большое количество резонансных взаимодействий, что приводит к нарушению картины, получаемой при приближении локальных мод, во вращательной структуре состояний (30^+0) и (30^-0) . В результате можно видеть, что соответствующие параметры уже сильно отличаются друг от друга, начиная с энергий с квантовым числом $J \geq 8 - 9$.

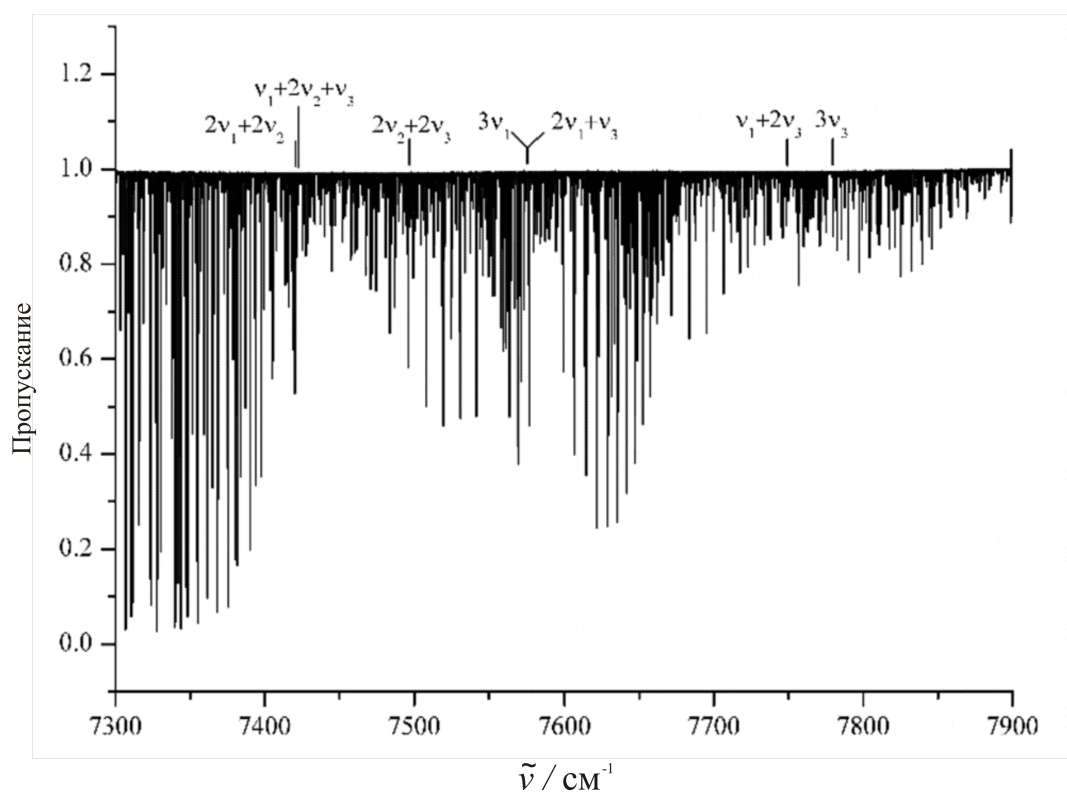


Рисунок 2.3: Спектр молекулы H_2S в районе полиады $\nu = 3$.

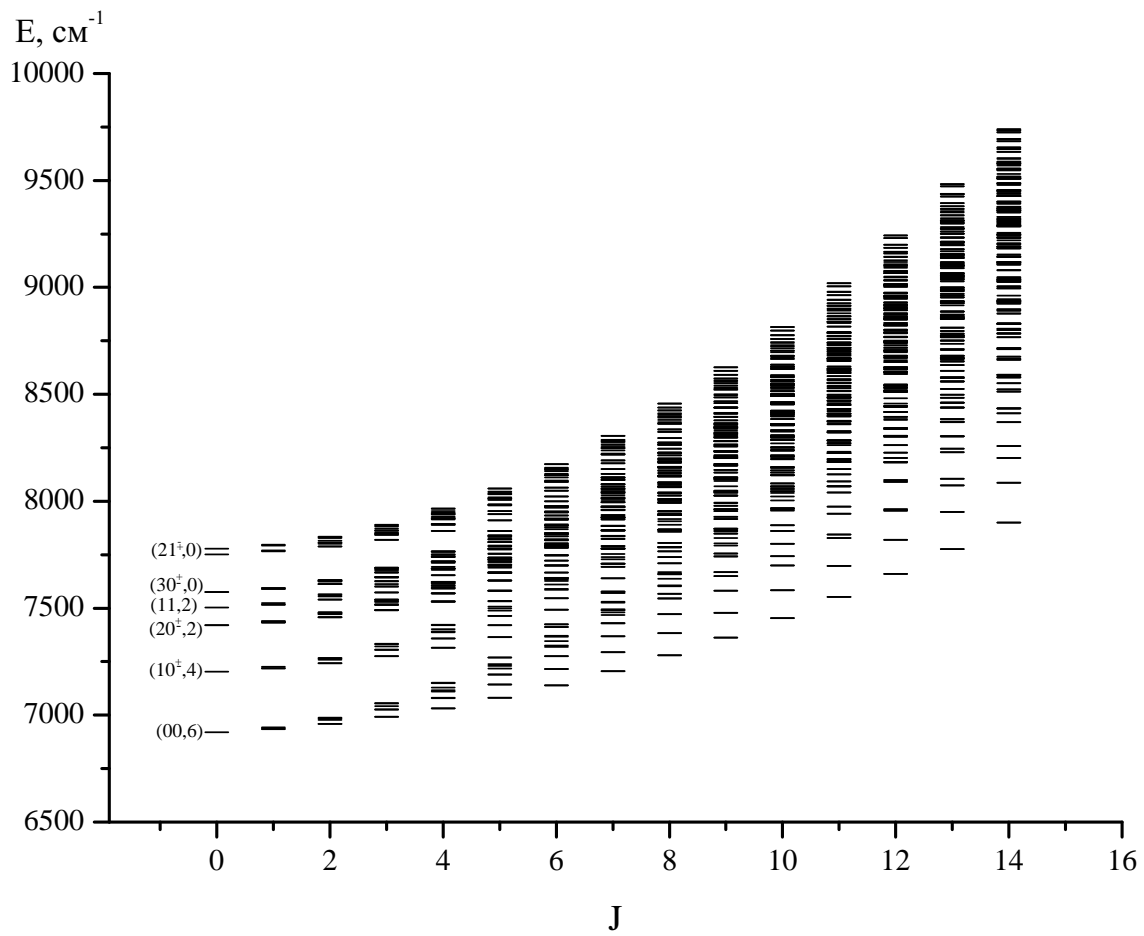


Рисунок 2.4: Структура уровней энергии состояний полиады $v = 3$.

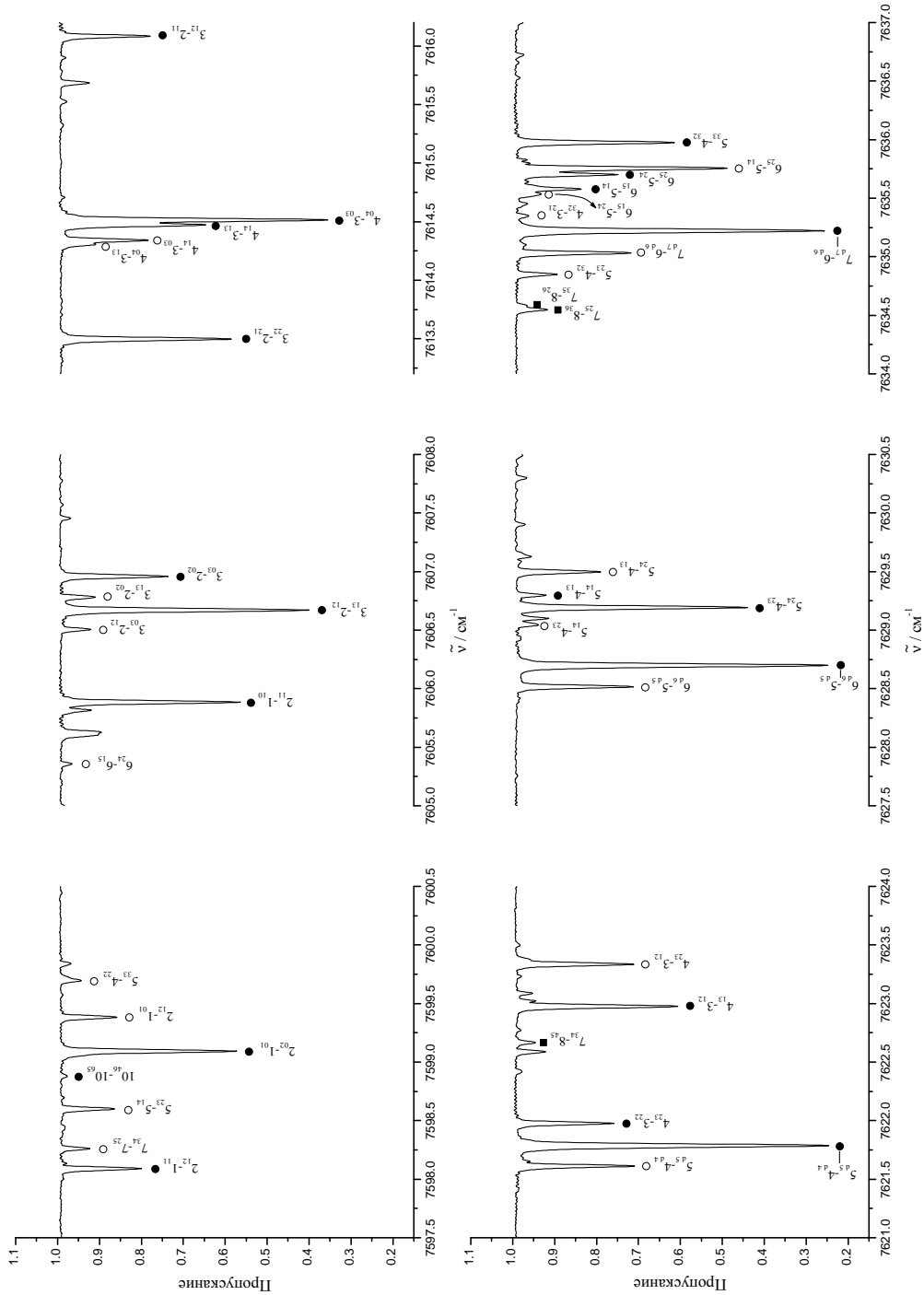


Рисунок 2.5: Фрагменты спектра высокого разрешения молекулы H_2S в районе R - ветвей полос $2\nu_1 + \nu_3$ (темная окружность) и $3\nu_1$ (светлая окружность). Данные участки спектра иллюстрируют поведение дублетов $[JK_a = dK_c = J] \leftarrow [J - 1K_a = d'K_c = J - 1]$ ($d, d' = 0$, и/или 1) в полосах $2\nu_1 + \nu_3$ и $3\nu_1$. Линии отмеченные темным квадратом относятся к полосе $\nu_1 + 2\nu_3$.

Таблица 2.8: Экспериментальные колебательно-вращательные энергетические уровни колебательных состояний (300), (201), (102), (003) и (121) молекулы H_2S (в см^{-1})^a

J	K_a	K_c	(300)			(201)			(102)			(003)			(121)		
			E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1	0	0	7576.3808	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	0	0	7576.3808	-25	7752.2638	-24	7752.2638	0	7779.3201	-7	7420.0927	18					
1	0	1	7589.5024	20	18	7765.4608	4	-11	7765.4608	2	10	7792.6388	9	6	7433.7578	21	-32
1	1	1	7590.8927	1	1	7766.6498	3	-13	7766.6498	16	6	7793.6326	3	3	7435.3352	2	-2
1	1	0	7594.8968	6	-2	7770.7841	-19	7770.7841	2	7	7797.8184	4	-3	7440.0330	5	-10	
2	0	2	7612.7871	-8	7788.6768	7	-1	7788.6768	2	0	7815.9100	5	7	7457.6215	7	16	
2	1	2	7613.1299	7	-13	7788.9048	6	5	7788.9048	25	-3	7816.1077	8	1	7457.9729	6	4
2	1	1	7625.1285	13	30	7801.2900	7	-2	7801.2900	25	-8	7828.6340	11	14	7472.0515	15	8
2	2	1	7629.2858	12	0	7804.8482	13	-10	7804.8482	7	-4	7831.6050	5	-9	7476.7569	-15	
2	2	0	7632.1998	10	-10	7807.9890	5	-5	7807.9890	2	3	7834.9501	3	-3	7480.2086	12	-6
3	0	3	7644.8048	14	-15	7820.6483	12	-19	7820.6483	5	5	7848.0037	10	6	7490.1179	3	24
3	1	3	7644.7988	18	-1	7820.6777	8	-10	7820.6777	2	1	7847.9945	12	14	7490.1630	12	16
3	1	2	7667.1559	8	10	7843.3220	8	7	7843.3220	7	3	7870.7267	3	-3	7516.1161	27	2
3	2	2	7668.6041	26	-11	7844.4109	8	-3	7844.4109	3	-3	7871.6971	10	-17	7517.7430	10	-3
3	2	1	7678.7212	7	4	7855.1813	14	11	7855.1813	5	2	7882.7018	5	5	7529.6435	13	1
3	3	1	7686.9759	8	3	7862.1966	6	-18	7862.1966	8	-11	7888.5911	2	-18	7538.9643	17	8
3	3	0	7688.7605	15	7	7864.1520	7	-10	7864.1520	10	-2	7890.9556	16	-23	7541.1069	8	-12
4	0	4	7685.7677	15	-29	7861.5818	9	8	7861.5818	13	28	7889.1634	11	21	7531.4231	11	18
4	1	4	7685.7659	9	-14	7861.5820	19	-2	7861.5820	11	-5	7889.1634	11	21	7531.4249	-20	
4	1	3	7718.0495	8	10	7894.0600	9	23	7894.0600	20	1	7921.4671	2	-8	7568.8740	18	16
4	2	3	7718.3920	14	0	7894.2633	15	6	7894.2633	5	2	7921.3920	6	-2	7569.2442	18	13

Таблица 2.8: (продолжение)

J	K_a	K_c	(300)			(201)			(102)			(003)			(121)		
			E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1	2	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4	2	2	7738.8400	19	7	7915.5042	10	6	7915.5042	4	2	7943.2584	9	3	7593.1649	13	-15
4	3	2	7742.7169	8	3	7918.4923	13	5	7918.4923	9	1	7946.0610	7	-10	7597.5462	6	8
4	3	1	7750.5377	9	7	7927.4135	8	14	7927.4135	4	-1	7954.9870	3	2	7606.7950	15	-12
4	4	1	7764.0263	17	21	7938.6745	4	-7	7938.6745	12	-3	7964.5906	4	-34	7621.9718		-22
4	4	0	7764.9619	7	3	7939.4384	12	-1	7939.4384	2	-2	7966.0829	6	-16	7623.1230	22	1
5	0	5	7735.7884	21	-16	7911.5404	9	-3	7911.5404	12	-11	7939.4203	22	-4	7581.6612	25	22
5	1	5	7735.7884	21	-10	7911.5404	9	3	7911.5404	12	-11	7939.4203	22	-4	7581.6612	25	16
5	1	4	7777.4667	10	-2	7953.4485		-13	7953.4485	8	-1	7981.0437	21	-4	7630.1108	20	-3
5	2	4	7777.6389	8	-8	7953.4795	8	7	7953.4795	5	-1	7981.0437	21	1	7630.1623	15	3
5	2	3	7808.8158	7	9	7985.2507	9	-6	7985.2507	12	0	8012.8473	3	6	7666.4734	15	-18
5	3	3	7809.9621	8	2	7986.0250	12	11	7986.0250	10	-2	8012.6025	9	-7	7667.7935	11	5
5	3	2	7827.7794	5	4	8005.0831	15	0	8005.0831	1	3	8033.3298	4	-4	7688.6606	20	-7
5	4	2	7835.5449	5	-7	8011.1860	10	13	8011.1860	10	5	8033.5771	8	-7	7697.4522	8	10
5	4	1	7840.9739	5	5	8018.4704	8	31	8018.4704	7	-6	8045.7998	6	-10	7703.9300	24	30
5	5	1	7860.4476	2	-3	8034.1047	4	-3	8034.1047	6	-15	8059.5693	17	-18	7725.7360	20	16
5	5	0	7860.8894	6	6	8039.5988	4	3	8039.5988	13	2	8060.4296	11	7	7726.2859	6	-47
6	0	6	7794.8610	10	-6	7970.5376	5	4	7970.5376	1	-3	7998.7810	4	4	7640.8385	25	5
6	1	6	7794.8610	10	-5	7970.5376	5	5	7970.5376	1	-4	7998.7810	4	4	7640.8385	25	5
6	1	5	7845.7980	29	-14	8021.7688	13	-12	8021.7688	4	7	8049.6548	8	-1	7700.1009	13	-7
6	2	5	7845.7937	12	6	8021.7725	3	-2	8021.7725	14	-1	8049.6548	8	0	7700.1101		9
6	2	4	7887.1608	8	16	8063.2142	4	0	8063.2142	19	6	8090.8655	22	-9	7747.8697	14	68
6	3	4	7887.2347	19	1	8063.3635	20	-14	8063.3635	8	-3	8090.8655	22	11	7748.0645	11	17

Таблица 2.8: (продолжение)

J	K_a	K_c	(300)			(201)			(102)			(003)			(121)		
			E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
6	3	3	7916.6054	18	-13	8093.7713	13	-15	8093.7713	2	-6	8121.7964	34	1	7782.2230	16	-72
6	4	3	7919.6576	13	4	8095.9100	31	192	8095.9100	8	-1	8121.5915		-1	7785.7618	20	2
6	4	2	7934.1907	8	24	8112.1847	15	19	8112.1847	10	1	8140.9950	12	-8	7802.8083	20	10
6	5	2	7947.1798	27	18	8122.4773	18	202	8122.4773	8	2	8145.8839		2	7817.5165	9	1
6	5	1				8128.6889	16	96	8128.6889	8	-9	8155.9131	5	4	7821.5438	11	8
6	6	1	7976.1968	5	-7	8147.8750		-3	8147.8750	12	8	8173.4351		14	7850.1055		-56
6	6	0	7976.3902	13	-1	8152.8833	15	22	8152.8833	12	-1	8173.8983	5	-3	7850.3657	3	28
7	0	7	7862.9771	5	8	7863.1663	4	7	8038.5610	3	-2	8067.2338	5	6	7708.9507	5	-21
7	1	7	7862.9771	5	8	7863.1663	4	7	8038.5610	3	-2	8067.2338	5	6	7708.9507	5	-21
7	1	6	7923.1560	34	31	7923.3343	10	5	8099.0783	7	-6	8127.3265	21	-11	7778.9894	12	-6
7	2	6	7923.1522	7	-9	7923.3343	10	17	8099.0783	7	-13	8127.3265	21	-11	7778.9894	12	-16
7	2	5	7973.5788	10	-23	7973.5452	37	-11	8149.8459	8	5	8177.7520	2	-15	7837.4887	10	6
7	3	5	7973.7522	15	-27	7973.7185	12	-8	8149.8713		-3	8177.7527	2	-2	7837.5346	16	-15
7	3	4	8013.7387	6	-3	8013.6749	6	-18	8190.5481	12	-1	8218.3723	7	-3	7883.9116	7	1
7	4	4	8014.5758	10	-17	8014.5024	15	9	8191.0735	9	2	8218.3740	9	-6	7884.9349	29	70
7	4	3	8041.0490	10	11	8041.1073	22	10	8219.2015	3	-10	8247.9506	20	7			
7	5	3	8047.5017	20	-2	8047.4872	12	-64	8223.8900	7	9	8248.7201	19	3	7923.1510	9	-7
7	5	2	8058.4429	19	-19	8058.5778	22	1	8237.1468	13	0	8266.5700	9	-6	7936.0076		-9
7	6	2	8077.6675	20	9	8077.6950	5	-31	8252.1942	18	-9	8276.1155	15	2	7957.7446	13	-29
7	6	1	8079.4893	16	-14	8079.5633	23	-17	8258.0090	13	7	8278.5895		10	7959.9828		-29
7	7	1	8111.1565		-42	8111.2056	20	-17	8286.8217	23	7	8306.0391		29			
7	7	0	8111.2364	10	-47	8111.2922	10	12	8285.9114	10	21	8306.2803		4			

Таблица 2.8: (продолжение)

J	K_a	K_c	(300)			(201)			(102)			(003)			(121)		
			E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1	2	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
8	0	8	7940.1258	23	9	7940.3245	10	0	8115.6027	2	2	8144.7678	2	-7	7785.9946	9	4
8	1	8	7940.1258	23	9	7940.3245	10	0	8115.6027	2	2	8144.7678	2	-7	7785.9946	9	4
8	1	7	8009.5195	25	23	8009.7082	16	7	8185.3854	9	22	8214.0574	15	-7	7866.7828	14	-47
8	2	7	8009.5195	25	25	8009.7082	16	10	8185.3854	9	15	8214.0574	15	-7	7866.7828	14	-48
8	2	6	8069.0995	15	-26	8069.0966	33	22	8245.3678	8	23	8273.6258	14	11	.	.	.
8	3	6	8069.2807	8	-6	8069.2751	25	21	8245.3701	22	2	8273.6258	14	13	7935.9361	25	4
8	3	5	8118.9405	13	-15	8118.7301	10	-50	8295.5175	8	4	8323.4863	13	20	.	.	.
8	4	5	8119.0718	21	4	8118.8324	41	24	8295.6265	10	-2	8323.4822	10	-6	.	.	.
8	4	4	8157.3044		-35	8157.2821	9	-8	8335.0037	15	-6	8363.2318	13	3	.	.	.
8	5	4	8159.5557	12	3	8159.4950	7	21	8336.4715	13	9	8363.3025		-60	.	.	.
8	5	3	8182.1309	3	-1	8182.2307	12	21	8361.3680	14	1	8391.0840	2	0	.	.	.
8	6	3	8193.5567	3	6	8193.5522	18	2	8369.9227	3	4	8394.2201		23	.	.	.
8	6	2	8201.0481		46	8201.1367	11	-99	8380.4644	1	6	8410.8421	5	-5	.	.	.
8	7	2	8227.0127	19	-12	8227.0238	20	7	8399.7342	18	-4	8424.5094		57	.	.	.
8	7	1	8227.9279		10	8227.9622	20	32	8406.3013		22	8426.3323	18	1	.	.	.
8	8	1	8265.1776	5	8	8265.1940		-38	8438.3888	8	25	8457.1874		22	.	.	.
8	8	0	8265.2116		25	8265.2300	9	-17	8438.1256	20	8	8457.3147		35	.	.	.
9	0	9	8026.2895	11	-26	8026.4992	2	4	8201.6560	1	11	8231.3742	9	-7	7871.9524	7	12
9	1	9	8026.2895	11	-26	8026.4992	2	4	8201.6560	1	11	8231.3742	9	-7	7871.9524	7	12
9	1	8	8104.8742	10	-32	8105.0686	7	17	8280.6731	10	-16	8309.8348	13	-11	7963.4902	17	22
9	2	8	8104.8742	10	-32	8105.0686	7	17	8280.6731	10	-16	8309.8348	13	-11	7963.4902	17	22
9	2	7	8173.7762	11	-18				8349.8120		-28	8378.4931	4	-3	.	.	.

Таблица 2.8: (продолжение)

J	K_a	K_c	(300)			(201)			(102)			(003)			(121)		
			E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
9	3	7	8173.7789	-19						8378.4931	4	-1					
9	3	6	8232.4591	13	-7	8232.4140	-99	8409.1580	3	19	8437.4375	32	12				
9	4	6	8232.5982	12	10	8232.6345	12	-17		8437.4329		-21					
9	4	5	8281.1196	-31				8458.4584	10	13	8486.5732		-11				
9	5	5	8281.7378	10	-6	8281.6320	15	66	8458.8226	13	0	8486.5785	8	17			
9	5	4				8322.1371	2	1	8496.0355	14	-26	8525.0354		31			
9	6	4				8322.0870	35	0	8499.4539		3	8525.5331	31	-11			
9	6	3						8520.4408	8	-9							
9	7	3						8533.8661		6	8558.0344		-42				
9	7	2						8542.6195	17	25	8575.1926		-6				
9	8	2						8563.9141		11	8591.1531	6	-6				
9	8	1						8573.4359		-12	8592.2668		-50				
9	9	1						8609.1336		-18	8626.6472		-42				
9	9	0						8609.0395		-58	8626.7087		-77				
10	0	10	8121.4627	13	10	8121.6854	9	1	8296.7263	23	-4	8327.0370	3	-21	7966.8001	26	-113
10	1	10	8121.4627	13	10	8121.6854	9	1	8296.7263	23	-4	8327.0370	3	-21	7966.8001	26	-113
10	1	9	8209.2244	11	20	8209.4312		35	8384.9442	13	-80						
10	2	9	8209.2244	11	20	8209.4312		35	8384.9442	13	-80						
10	2	8				8287.1773	6	50									
10	3	8				8287.1773	6	50									
10	3	7	8354.8791	13	13	8355.0310	24	23									
10	4	7				8355.0190	35	1									

Таблица 2.8: (продолжение)

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	(300)			(201)			(102)			(003)			(121)		
			<i>E</i>	Δ	δ	<i>E</i>	Δ	δ	<i>E</i>	Δ	δ	<i>E</i>	Δ	δ	<i>E</i>	Δ	δ
	1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
10	4	6				8413.1615	21	40									
11	0	11				8225.8639	34	-2				8431.7490	20	25	8070.5634	18	8
11	1	11				8225.8639	34	-2				8431.7490	20	25	8070.5634	18	8
11	1	10	8322.5253	4	-12	8322.7523	1	0							8183.5466	12	2
11	2	10	8322.5253	4	-12	8322.7523	1	0							8183.5466	12	2
11	2	9				8409.5421	5	4									
11	3	9				8409.5421	5	4									
12	0	12				8339.0148	2	-20									
12	1	12				8339.0148	2	-20									
12	1	11				8445.0282	1	0									
12	2	11				8445.0282	1	0									
13	0	13				8461.1238	4	-11									
13	1	13				8461.1238	4	-11									
13	1	12				8576.2355	12	6									
13	2	12				8576.2355	12	6									
14	0	14				8592.1694	1	11									
14	1	14				8592.1694	1	11									

^aВ таблице 2.8, δ разность между энергиями $E^{\text{эксп.}}$ – $E^{\text{расч.}}$ (10^{-4} см⁻¹).

Таблица 2.9: Набор переходов, принадлежащий полосе $2\nu_1 + 2\nu_2$ молекулы H_2S

Верхние			Нижние			Положение линий, Пропуск., Энергия верхнего		Среднее значение,		δ^a
J'	K'_a	K'_c	J	K_a	K_c	в см^{-1}	в %	уровня, в см^{-1}	в см^{-1}	$\times 10^4 \text{ см}^{-1}$
1			2			3	4	5	6	7
2	1	2	1	0	1	7444.0361	95.1	7457.7824	7457.7819	-12
			2	2	1	7402.6213	97.5	7457.7829		
			3	0	3	7386.3562	95.8	7457.7805		
4	0	4	3	1	3	7459.6662	97.9	7531.1314	7531.1362	7
			5	1	5	7364.7967	97.7	7531.1409		
4	1	4	3	0	3	7459.7172	96.3	7531.1414	7531.1408	-6
			5	0	5	7364.7967	97.7	7531.1402		
4	2	3	3	1	2	7473.9844	91.5	7569.0407	7569.0424	-21
			4	1	4	7454.8634	98.2	7569.0410		
			4	3	2	7395.0782	95.5	7569.0454		
			5	1	4	7358.8253	92.9	7569.0426		
5	0/1	5	4	1	4	7467.1432	95.2	7581.3208	7581.3206	-2
			6	1/0	6	7353.3753	97.9	7581.3204		
6	0/1	6	5	1/0	5	7474.0969	95.3	7640.4407	7640.4402	6
			7	1/0	7	7341.4705	98.0	7640.4403		
6	1	5	5	2	4	7489.5094	98.1	7699.7742	7699.7736	-15
			6	4	2	7324.3421	94.8	7699.7730		
6	2	5	5	1	4	7489.5655	97.0	7699.7828	7699.7828	-5
6	3	4	6	2	5	7466.1199	98.0	7747.7222	7747.7239	30
			7	2	5	7332.2482	97.1	7747.7256		
7	0/1	7	6	1/0	6	7480.5448	96.0	7708.4898	7708.4890	14
			8	1	8	7329.0806	98.6	7708.4881		
7	1	6	6	2	5	7497.0060	96.9	7778.6083	7778.6072	-12
			7	0	7	7479.6362	98.3	7778.6059		
			8	2	7	7326.1126	98.3	7778.6073		
7	2	5	6	3	4	7512.0256	97.3	7837.1720	7837.1697	-15
			8	3	6	7321.8704	98.6	7837.1677		
			8	1	8	7457.7596	97.4	7837.1671		
8	0/1	8	7	1/0	7	7486.4850	96.8	7785.4547	7785.4547	0
8	1/2	7	7	2	6	7503.9919	97.1	7866.3448	7866.3428	10
			7	1	6	7503.9919	97.1	7866.3435		
			8	0/1	8	7486.9349	70.9	7866.3424		
			9	1/2	8	7314.3266	98.6	7866.3406		
8	3	6	7	2	5	7520.0932	97.9	7935.5706	7935.5695	-62
			9	2	7	7311.1554	98.7	7935.5684		
8	7	1	8	4	4	7510.8201	96.1	8119.3854	8119.3860	10
			7	2	6	7757.0379	83.7	8119.3907		
			9	2	8	7567.3679	97.3	8119.3819		

^a $\delta = E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}}$ разность между экспериментальным значением верхнего уровня из колонки 6 и значением рассчитанным с параметрами из таблиц 2.10-2.12.

Таблица 2.10: Спектроскопические параметры колебательных состояний (300), (201), (102), и (003) молекулы H₂S (в см⁻¹).

	(000) ^b	(300)	(201)	(102)	(003)
<i>E</i>		7576.38334(82)	7576.54659(74)	7752.26383(67)	7779.32077(62)
<i>A</i>	10.3601594	9.799309(349)	9.797557(343)	9.8548746(753)	9.7463284(689)
<i>B</i>	9.0181358	8.716744(359)	8.717961(340)	8.6672220(754)	8.754137(756)
<i>C</i>	4.7307832	4.5412713(709)	4.5411692(251)	4.5319629(643)	4.5651725(323)
$\Delta_K \times 10^3$	3.70326	3.7130(128)	3.6623(136)	3.52894(238)	3.59583(323)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2.28026	-2.3833(114)	-2.3239(117)	-2.20774(239)	-2.34502(323)
$\Delta_J \times 10^3$	0.652598	0.66219(163)	0.65651(140)	0.637457(720)	0.673472(614)
$\delta_K \times 10^3$	-0.132618	-0.19858(386)	-0.15693(385)	-0.124685(819)	-0.16176(125)
$\delta_J \times 10^3$	0.295517	0.293025(811)	0.295308(693)	0.289610(309)	0.306688(321)
$H_K \times 10^6$	1.3811	1.3811	1.3811	1.3811	1.3811
$H_{KJ} \times 10^6$	1.2592	1.2592	1.2592	1.2592	1.2592
$H_{JK} \times 10^6$	-1.5329	-1.5329	-1.5329	-1.5329	-1.5329
$H_J \times 10^6$	0.27098	0.27098	0.27098	0.27098	0.27098
$h_K \times 10^6$	1.229	1.229	1.229	1.229	1.229
$h_{JK} \times 10^6$	-0.48509	-0.48509	-0.48509	-0.48509	-0.48509
$h_J \times 10^6$	0.13541	0.13541	0.13541	0.13541	0.13541
$L_K \times 10^9$	-4.4878	-4.4878	-4.4878	-4.4878	-4.4878
$L_{KKJ} \times 10^9$	5.48	5.48	5.48	5.48	5.48
$L_{KJ} \times 10^9$	-3.319	-3.319	-3.319	-3.319	-3.319
$L_{KJJ} \times 10^9$	1.1843	1.1843	1.1843	1.1843	1.1843
$L_J \times 10^9$	-0.1395	-0.1395	-0.1395	-0.1395	-0.1395
$l_K \times 10^9$	-1.757	-1.757	-1.757	-1.757	-1.757
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.301	-0.301	-0.301	-0.301	-0.301
$l_{JK} \times 10^9$	0.4051	0.4051	0.4051	0.4051	0.4051
$l_J \times 10^9$	-0.07044	-0.07044	-0.07044	-0.07044	-0.07044
$P_K \times 10^{12}$	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67
$p_K \times 10^{12}$	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01

^a Величины в круглых скобках - 1 σ статистический доверительный интервал.

Таблица 2.11: Спектроскопические параметры колебательных состояний (220), (121) и (022) молекулы H₂S (в см⁻¹)

	(020)	(022)	(121)	(022)
E	-	7419.9184(34)	7420.09300(95)	7502.37(93)
A	10.11408795	10.70542(130)	10.696157(993)	11.3067(287)
B	9.44627863	9.243413(857)	9.249218(919)	9.244(121)
C	4.60765546	4.480125(168)	4.4826268(843)	4.4484(896)
$\Delta_K \times 10^3$	5.621785	5.4330(279)	5.2636(119)	5.621785
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-3.290169	-3.3916(200)	-3.09704(739)	-3.290169
$\Delta_J \times 10^3$	0.880997	0.89768(231)	0.85767(138)	0.880997
$\delta_K \times 10^3$	0.122199	0.122199	0.122199	0.122199
$\delta_J \times 10^3$	0.40983	0.40983	0.40983	0.40983
$H_K \times 10^6$	4.55276	4.55276	4.55276	4.55276
$H_{KJ} \times 10^6$	0.49084	0.49084	0.49084	0.49084
$H_{JK} \times 10^6$	-2.317344	-2.317344	-2.317344	-2.317344
$H_J \times 10^6$	0.506367	0.506367	0.506367	0.506367
$h_K \times 10^6$	3.440503	3.440503	3.440503	3.440503
$h_{JK} \times 10^6$	-0.843633	-0.843633	-0.843633	-0.843633
$h_J \times 10^6$	0.2536025	0.2536025	0.2536025	0.2536025
$L_K \times 10^9$	-18.7187	-18.7187	-18.7187	-18.7187
$L_{KKJ} \times 10^9$	22.7863	22.7863	22.7863	22.7863
$L_{KJ} \times 10^9$	-10.3252	-10.3252	-10.3252	-10.3252
$L_{KJJ} \times 10^9$	2.38399	2.38399	2.38399	2.38399
$L_J \times 10^9$	-0.314052	-0.314052	-0.314052	-0.314052
$l_K \times 10^9$	-9.38637	-9.38637	-9.38637	-9.38637
$l_{KJ} \times 10^9$	-	-	-	-
$l_{JK} \times 10^9$	0.71741	0.71741	0.71741	0.71741
$l_J \times 10^9$	-0.1590498	-0.1590498	-0.1590498	-0.1590498
$P_K \times 10^{12}$	38.226	38.226	38.226	38.226
$p_K \times 10^{12}$	17.7738	17.7738	17.7738	17.7738

Таблица 2.12: Параметры резонансных взаимодействий между состояниями полиады ($v = 3$) молекулы H_2S (в см^{-1})

Взаимодействие типа Ферми					
		$F_{xy}^{1-3} \times 10^3$	0.12388(991)		
$F_{xy}^{1-4} \times 10$	-0.4331(433)	$F_{xyK}^{1-4} \times 10^3$	0.1743(499)	$F_{xyJ}^{1-4} \times 10^3$	0.5555(417)
$F_{xy}^{5-6} \times 10$	0.24733(953)	$F_{xyK}^{564} \times 10^3$	-0.2703(121)		
Взаимодействие типа Кориолиса					
$C_y^{1-5} \times 10^2$	0.1889(158)	$C_{yK}^{1-5} \times 10^4$	1.654(117)	$C_{yJ}^{1-5} \times 10^4$	-0.839(118)
$C_{yJJ}^{1-5} \times 10^6$	-0.2262(622)	C_{xz}^{1-5}	0.433523(414)		
		$C_{xz}^{2-5} \times 10^4$	-0.5619(321)		
$C_{yK}^{1-6} \times 10^3$	0.7692(818)	$C_{yJ}^{1-6} \times 10^3$	-3.418(167)		
$C_y^{2-6} \times 10$	0.11408(132)	$C_{yJJ}^{2-6} \times 10^5$	-0.1409(117)	C_{xz}^{2-6}	0.30748(243)
		$C_{yxy}^{2-6} \times 10^5$	-0.3932(350)		
C_{xz}^{4-7}	0.1413599(712)	$C_{xzK}^{4-7} \times 10^5$	0.4472(830)	$C_{xzJ}^{4-7} \times 10^5$	-1.075(112)

Таблица 2.13: Спектроскопические параметры молекулы H_2S

$(v0^+, 0)/(v0^-, 0)$			
Параметр	v	Значение	Ссылка
iC_y	1	-0.10118	[32]
	2		
	3	-0.001889	в данной работе,[47]
	4	0.0	[35]
iC_{xz}	1	-0.1546236	[32]
	2		
	3	-0.433523	в данной работе,[47]
	4	0.4914878	[35]
$\delta_{\text{КОЛ.}}^a$	1	10.10282	[32]
	2		
	3	0.1633	в данной работе,[47]
	4	0.0	[35]

$$\delta_{\text{КОЛ.}} = (v0^-, 0) - (v0^+, 0)$$

2.3 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы H_2S в диапазоне $8500\text{-}8900\text{ см}^{-1}$

В данном параграфе представлен анализ спектра высокого разрешения молекулы H_2S в коротковолновой области, а именно, $8500\text{-}8900\text{ см}^{-1}$, где локализована полиада $v = 3.5$ (рисунок 2.6). Всего было идентифицировано более 450 переходов с максимальным значением квантовых чисел J и K_a ($J = 14, K_a = 7$ и $J = 14, K_a = 9$) для параллельных и перпендикулярных полос, соответственно. Хотелось бы отметить, что уже была опубликована работа [33], в которой приводилась информация о спектре в указанном диапазоне, было определено число переходов 74 и 86 с максимальным значением квантовых чисел J и K_a ($J = 9, K_a = 7$ и $J = 9, K_a = 8$) для полос $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (центры полос 8697.142 и 8697.155 см^{-1}), соответственно. Однако такое исследование нельзя назвать исчерпывающим, тем более, что при исследовании не были учтены энергетические уровни с высокими значениями квантовых чисел J и K_a .

Гамильтониан рассматриваемой полиады $v = 3.5$ имеет тот же вид, что и для полиад $v = 2.5, 3$, где суммирование проводится по всем колебательным состояниям полиады: $(310, A_1)$, $(211, B_1)$, $(112, A_1)$, $(013, B_1)$, $(230, A_1)$, $(032, A_1)$, $(150, A_1)$, $(051, B_1)$, $(131, B_1)$, и $(070, A_1)$. Поскольку все полосы слабые, поэтому только две наиболее сильные полосы проявляются в зарегистрированном спектре (рисунок 2.6). Таким образом, число состояний в гамильтониане уменьшается до двух $(310, A_1)$ и $(211, B_1)$ ($(30^+, 1)$ и $(30^-, 1)$). Дальнейший анализ показал, для того чтобы верно описать зарегистрированный спектр, необходимо учесть взаимодействие не только между состояниями $(310, A_1)$ и $(211, B_1)$, но также и между “тёмными” состояниями $(112, A_1)$, $(013, B_1)$ в области более высоких энергий и $(230, A_1)$, $(032, A_1)$ в области более низких энергий. Таким образом, в гамильтониане (2.3) суммирование проводилось по шести колебательным состояниям: $|1\rangle = (310, A_1)$, $|2\rangle = (211, B_1)$, $|3\rangle = (112, A_1)$, $|4\rangle = (013, B_1)$, $|5\rangle = (230, A_1)$ и $|6\rangle = (032, A_1)$. Операторы, которые описывают взаимодействия типа Ферми и Кориолиса имеют вид (2.5) - (2.6).

На рисунке 2.6, можно легко видеть типичную структуру Q, P и R-ветвей колебательных состояний (310) и (211) . Ряд сильных линий в коротковолновой области относится к линиям молекулы H_2O . Также на рисунке можно видеть, что P- ветвь приблизительно в два раза шире, чем R-ветвь.

При исследовании спектра в области локализации полос $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ был впервые зарегистрирован и теоретически описан эффект полного “заимствования интенсивности” (total borrowing of intensity), приводящий к исчезновению одной из линий дублетов в R-ветви полос $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, в то время как в R - ветви соответствующие дублеты - партнеры видны отчетливо (см. рисунок 2.8). В верхней части рисунка отчетливо видны серии дублетов $[J + 1, K_a = d, K_c = J + 1] \leftarrow [J, K_a = d, K_c = J]$ ($d = 0, 1$), принадлежащих полосам $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$. Важно, что в большинстве случаев расстояние между компонентами дублетов значительно больше спектрального разрешения прибора, на котором был выполнен эксперимент. В то же время, в P-ветви, фрагменты которой приведены в нижней части рисунка, вместо дублетов можно отчетливо видеть лишь отдельные линии, соответствующие переходам типа $[J - 1, K_a = d, K_c = J - 1] \leftarrow$

Таблица 2.14: Центры полос молекулы H_2S в диапазоне $8300\text{-}8900 \text{ см}^{-1}$.

v_1	v_2	v_3	$E_{\text{кол}}$
1	5	0	8317.74
1	3	1	8538.93
2	3	0	8539.53
0	3	2	8637.92
2	1	1	8696.48
3	1	0	8696.58
1	1	2	8877.73
0	1	3	8898.66

$[J, K_a = d, K_c = J]$. Как показали выполненные нами теоретические расчеты, причиной эффекта является тот факт, что молекула H_2S удовлетворяет условиям модели локальных мод. Как следствие, для колебательно-вращательных состояний происходит практически 50-процентное смешивание волновых функций, относящихся к колебательным состояниям (310) и (211). Если при этом учесть наличие между ними сильного резонанса Кориолиса, то можно показать, что один из двух матричных элементов, определяющих вероятность соответствующих переходов в дублетах P -ветви практически обращается в нуль.

Как и в предыдущих параграфах при исследовании полиад ($v = 2, 5, 3$) интерпретация спектра была проведена на основе метода комбинационных разностей. В результате было получено более чем 450 переходов с $J^{\text{макс}}$ и $K_a^{\text{макс}}$ равных 14, 7 и 14, 9 для полос $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, соответственно. Всего найдено 110 колебательно-вращательных уровней энергии состояния (310) и 95 для состояния (211) (значения уровней энергии приведены в таблице 2.15). Практически все экспериментально зарегистрированные переходы в диапазоне $8500\text{-}8870 \text{ см}^{-1}$ принадлежат двум рассматриваемым колебательно-вращательным полосам $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$. Этот факт подтверждает заявление о слабости других полос в этой полиаде ($v_1 + v_2/2 + v_3 = 3.5$). В результате было получено 46 параметров (28 диагональных и 18 резонансных), которые воспроизводят верхние энергетические уровни со среднеквадратичным отклонением 0.0019 см^{-1} . Полученные параметры представлены в таблицах 2.16 - 2.17.

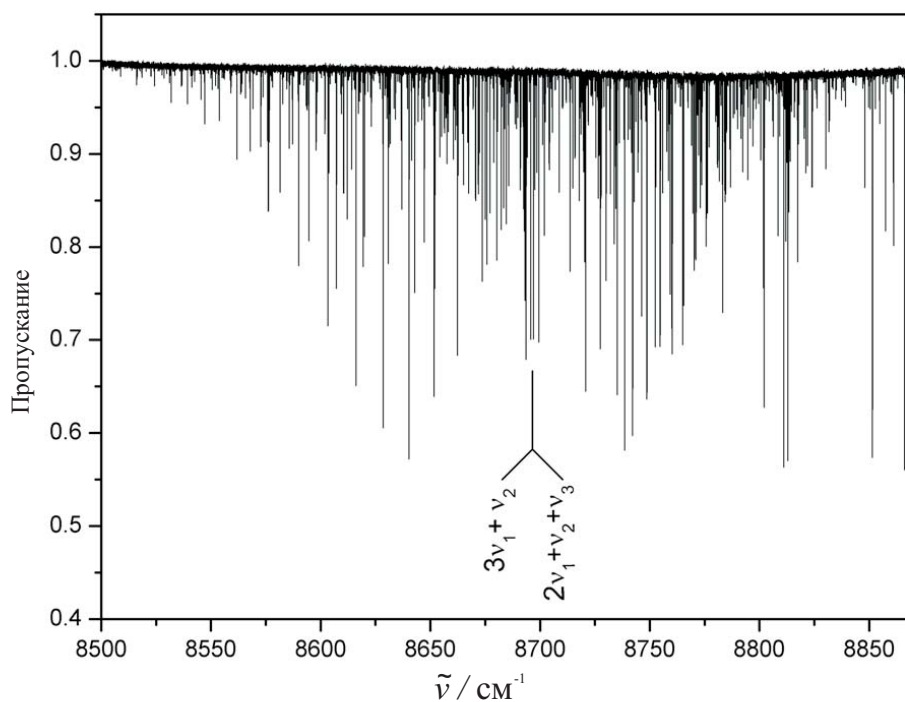


Рисунок 2.6: Спектр молекулы H_2S в районе полиады $\nu=3.5$.

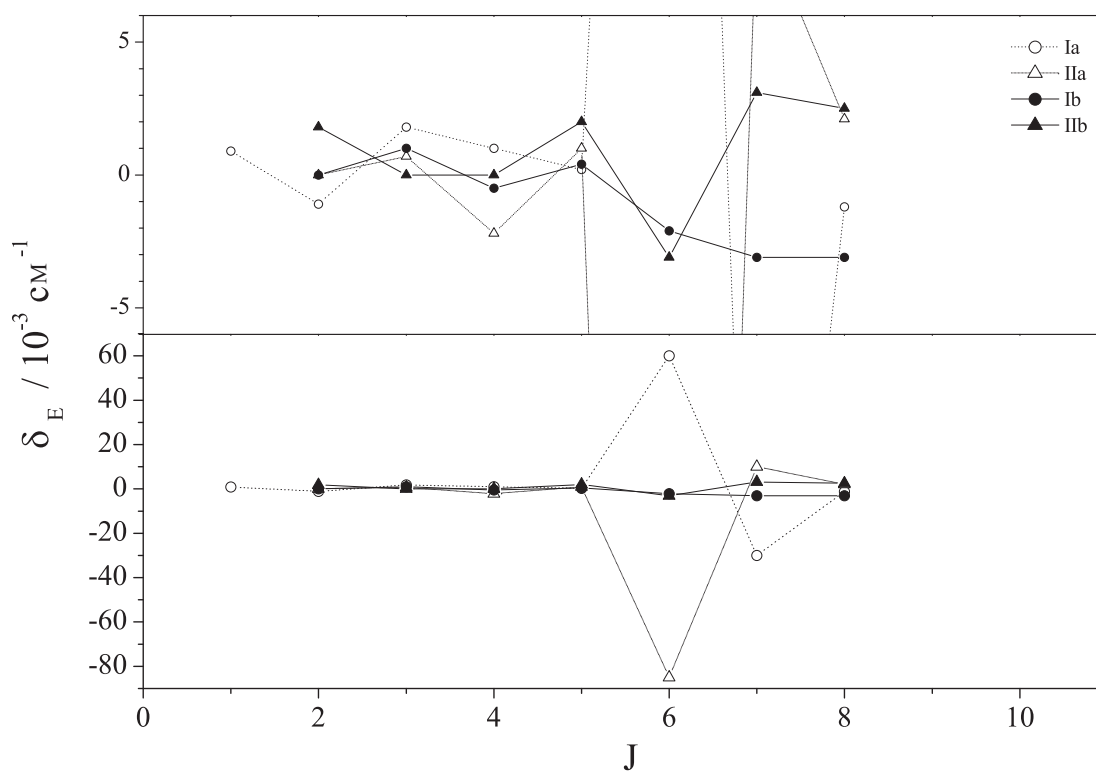


Рисунок 2.7: Диаграмма резонанса состояний (211) и (032) молекулы H_2S . Графики I и II - это зависимость $\delta E = E^{exp.} - E^{calc.}$ от J для состояний $[J, K_a = J - 1, K_c = 1]$ (211) и $[J, K_a = J - 1, K_c = 2]$ (032) соответственно.

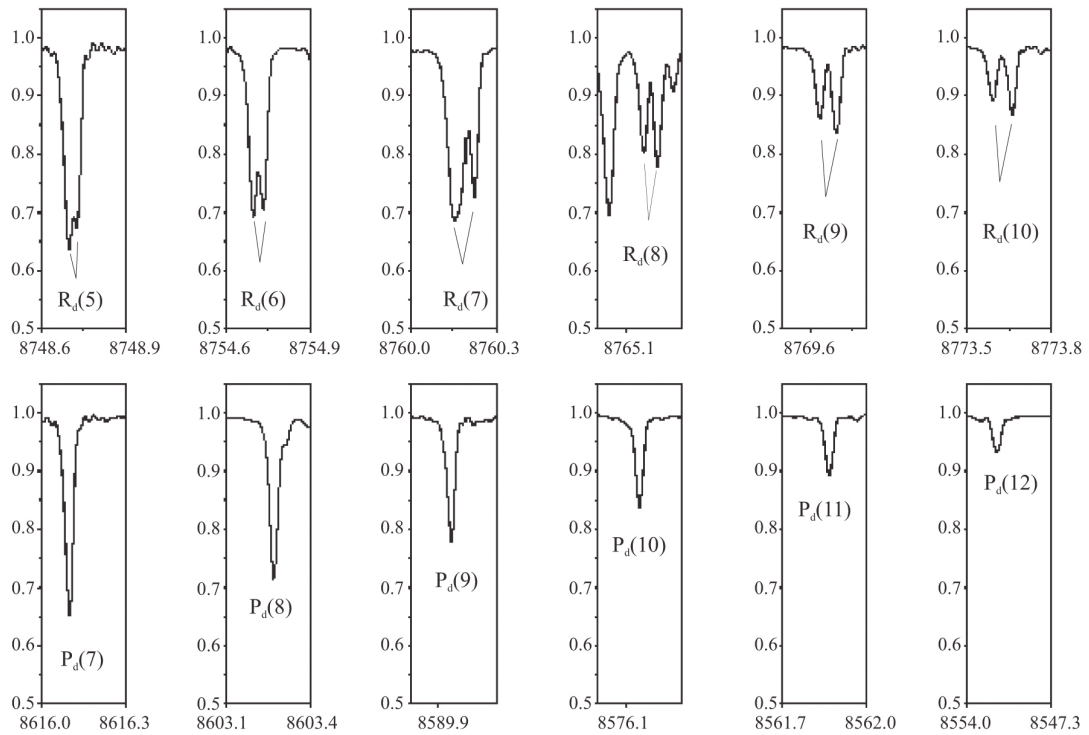


Рисунок 2.8: Фрагменты спектра высокого разрешения молекулы H_2S , иллюстрирующие перенос интенсивностей в сериях переходов $P_d(J) = [J - 1Ka = d'Kc = J - 1] \leftarrow [JKa = dKc = J]$, ($d, d' = 0, 1$). В верхней части диаграммы отчетливо видны дублеты R-ветви полосы $3\nu_1 + \nu_2$ $R_d(J) = [J + 1Ka = d'Kc = J + 1] \leftarrow [JKa = dKc = J]$, ($d, d' = 0, 1$), а также $R_d(J)$ переходы полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$.

Таблица 2.15: Экспериментальные колебательно-вращательные уровни энергии для колебательных состояний (310) и (211) молекулы H₂S (в см⁻¹)

			(310)				(211)							(310)				(211)																				
<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	δ^a	<i>E</i>	δ^a	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	δ^a	<i>E</i>	δ^a	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	δ^a	<i>E</i>	δ^a	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	δ^a	<i>E</i>	δ^a	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	δ^a	<i>E</i>	δ^a				
	1		2	3	4	5		1		2	3	4	5		1		2	3	4	5		1		2	3	4	5		1		2	3	4	5				
0	0	0			8697.1570	-7	7	3	4	9143.6362	-23																											
1	0	1	8710.3982	16	8710.4130	15	7	4	4	9144.5841	7	9144.5972	-41																									
1	1	1	8711.9078	16	8711.9195	3	7	4	3	9172.6835	-14	9172.7183	-22																									
1	1	0	8716.2019	15	8716.2133	-14	7	5	3	9179.8440	4	9179.8357	20																									
2	0	2	8733.7793	-9	8733.7919	10	7	5	2	9191.3509	35																											
2	1	2	8734.1184	7	8734.1275	-6	7	6	2	9212.2438	-55	9212.2059	2																									
2	1	1	8746.9867	-7	8747.0014	-7	7	6	1	9214.1399	-57	9214.1000	-69																									
2	2	1	8751.5068	2	8751.5146	-7	7	7	1	9248.1890	-30	9248.1220	-7																									
2	2	0	8754.6197	15	8754.6276	-16	7	7	0	9248.2741	9	9248.2039	-22																									
3	0	3	8765.7894	-28	8765.7998	25	8	0	8	9059.1918	-27	9059.1378	-53																									
3	1	3	8765.8440	4	8765.8506	17	8	1	8	9059.1918	-27	9059.1378	-53																									
3	1	2	8789.6515	0	8789.6635	5	8	1	7	9133.4825	3	9133.4542	33																									
3	2	2	8791.2368	-11	8791.2477	-1	8	2	7	9133.4825	-17	9133.4542	37																									
3	2	1	8802.0476	30	8802.0598	3	8	2	6	9197.1236	-43																											
3	3	1	8811.0050	4	8811.0079	8	8	3	6	9197.1264	41																											
3	3	0	8812.8988	13	8812.9014	-12	8	3	5	9250.0787	97	9250.1002	60																									
4	0	4	8806.6203	20	8806.6330	-20	8	4	5	9250.3014	30																											
4	1	4			8806.6380	24	8	4	4	9290.9860	-2	9291.0305	14																									
4	1	3	8841.0674	-23	8841.0777	6	8	5	4	9293.5500	-63																											
4	2	3	8841.4087	-12	8841.4185	0	8	5	3	9317.3752	-50	9317.6327	-1																									
4	2	2	8863.2732	1	8863.2884	4	8	6	3	9329.9852	7																											
4	3	2	8867.5255	10	8867.5324	-14	8	6	2	9337.7877	90	9337.7561	-35																									
4	3	1	8875.8369	-17	8875.8520	-18	8	7	2	9365.9140	12																											
4	4	1	8890.4566	-1	8890.4510	6	8	7	1			9366.7800	0																									
4	4	0	8891.4443	-4	8891.4385	-18	8	8	0			9406.6923	11																									
5	0	5	8856.3750	-101	8856.3750	110	9	0	9	9144.6210	0	9144.5722	5																									
5	1	5	8856.3750	-107	8856.3750	114	9	1	9	9144.6210	0	9144.5722	5																									
5	1	4	8900.9175	-14	8900.9197	-36	9	1	8	9228.7498	0	9228.7184	-17																									
5	2	4	8900.9772	-4	8900.9839	26	9	2	8	9228.7498	0	9228.7184	-17																									
5	2	3	8934.3353	11	8934.3467	-2	9	2	7	9302.0710	15																											
5	3	3	8935.6051	-14	8935.6214	35	9	3	7	9302.0710	-10																											
5	3	2	8954.5786	22	8954.5968	9	9	4	6	9364.9583	-53																											
5	4	2	8963.0702	-8	8963.0816	20	9	9	1			9584.5073	0																									
5	4	1	8968.8032	2	8968.8159	-13	10	0	10	9238.9389	10	9238.8804	-5																									
5	5	1	8989.8648	3	8989.8462	7	10	1	10	9238.9389	10	9238.8804	-5																									
5	5	0	8990.3268	4	8990.3096	10	10	1	9	9332.9189	-9	9332.8809	17																									
6	0	6	8915.0702	26	8915.0410	13	10	2	9	9332.9189	-9	9332.8809	17																									
6	1	6	8915.0702	25	8915.0410	14	10	2	8			9416.0180	-13																									
6	1	5	8969.5629	37	8969.5449	-28	10	3	8			9416.0180	-9																									
6	2	5	8969.5629	50	8969.5449	-36	11	0	11	9342.1296	-17	9342.0637	-6																									
6	2	4	9013.4092	5	9013.4210	8	11	1	11	9342.1296	-17	9342.0637	-6																									
6	3	4	9013.6877	17	9013.6975	0	11	1	10	9445.9472	-3	9445.9021	12																									
6	3	3	9045.0032	-27	9045.0266	-5	11	2	10	9445.9472	-3	9445.9021	12																									
6	4	3	9048.4077	6	9048.3790	0	11	2	9			9538.6735	2																									
6	4	2	9063.7921	-30	9063.8217	18	11	3	9			9538.6735	3																									
6	5	2	9077.9615	-16	9077.8790	-3	12	0	12	9454.1865	16	9454.1087	18																									
6	5	1	9081.4560	3	9081.5239	-3	12	1	12	9454.1865	16	9454.1087	18																									
6	6	1	9109.1561	-1	9109.1200	14	12	1	11	9567.8205	3	9567.7683	-13																									
6	6	0	9109.3570	-4	9109.3201	-3	12	2	11	9567.8205	3	9567.7683	-13																									
7	0	7	8982.6764	18	8982.6415	-15	13	0	13	9575.0811	0	9574.9902	-8																									
7	1	7	8982.6764	17	8982.6415	-15	13	1	13	9575.0811	0	9574.9902	-8																									
7	1	6	9047.0578	38	9047.0578	-23	13	1	12	9698.5451	79																											
7	2	6	9047.0578	38	9047.0578	-7	13	2	12	9698.5451	79																											
7	2	5	9100.8998	10			14	0	14																													

Таблица 2.16: Параметры резонансного взаимодействия между колебательными состояниями, принадлежащими полиаде ($v = 3.5$) молекулы H_2S (в см^{-1})

<i>Взаимодействие типа Ферми</i>					
Parameter	Value	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$F^{310-112}$	80.63^b	$F_{xy}^{310-112} \times 10^2$	4.082(391)		
$F^{013-211}$	80.63^b	$F_{xy}^{013-211} \times 10^2$	-5.583(217)		
<i>Взаимодействие типа Кариолиса</i>					
$(B\zeta y)^{310-211} \times 10^2$	0.18045(986)	$C_{yK}^{310-211} \times 10^4$	2.575(203)	$C_{yJ}^{310-211} \times 10^4$	-1.3623(971)
$C_{yKK}^{310-211} \times 10^6$	-6.829(695)	$C_{yJJ}^{310-211} \times 10^6$	0.5348(526)	$C_{xz}^{310-211} \times 10$	2.7673(432)
$C_{xzK}^{310-211} \times 10^3$	1.2019(302)	$C_{xzJ}^{310-211} \times 10^3$	-0.8387(263)	$C_{xzKK}^{310-211} \times 10^5$	-0.2354(228)
$C_{xz}^{032-211} \times 10$	-0.3733(367)	$C_{xzK}^{032-211} \times 10^3$	1.2068(570)	$C_{xzJ}^{032-211} \times 10^3$	0.8061(724)
		$C_{xzJK}^{032-211} \times 10^5$	-1.846(112)		
$C_{xz}^{230-211} \times 10$	0.7757(957)	$C_{xzK}^{230-211} \times 10^3$	0.2636(320)	$C_{xzJ}^{230-211} \times 10^3$	-0.776(109)

^a Значения в скобках являются 1σ статистическим доверительным интервалом.

^b Фиксированы значением параметра резонансного взаимодействия, полученного на основе константы $\Gamma_{D.-D.}$ из. [33].

Таблица 2.17: Спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы H_2S (в см^{-1})^a

Параметр	(000) ^b	(310)	(211)	(112)	(013)	(032)	(230)
1	2	3	4	5	6	7	8
E	-	8746.7927(12)	8737.49720(96)	8828.08 ^d	8858.32 ^d	8629.940(89)	8535.03(95)
A	10.3601594	10.26055(130)	10.25636(121)	10.24 ^e	10.24 ^e	11.2947(168)	11.3093(586)
B	9.0181358	8.84853(130)	8.74552(226)	8.83 ^e	8.83 ^e	9.57883(255)	9.5247(137)
C	4.7307832	4.4311870(860)	4.53428(218)	4.48 ^e	4.48 ^e	4.41 ^f	4.45 ^f
$\Delta_K \times 10^3$	3.70326	3.7138(171)	3.8895(191)	4.5579033 ^c	4.5579033 ^c	6.94186 ^g	6.94186 ^g
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2.28026	-2.1355(173)	-2.2608(205)	-2.7348452 ^c	-2.7348452 ^c	-3.97768 ^g	-3.97768 ^g
$\Delta_J \times 10^3$	0.652598	0.67047(528)	0.64073(482)	0.75614258 ^c	0.75614258 ^c	1.037139 ^g	1.037139 ^g
$\delta_K \times 10^3$	-0.132618	-0.019544 ^c	-0.0195444 ^c	-0.0195444 ^c	-0.0195444 ^c	0.323995 ^g	0.323995 ^g
$\delta_J \times 10^3$	0.295517	0.30189(269)	0.30455(235)	0.3473094 ^c	0.3473094 ^c	0.486891 ^g	0.486891 ^g
$H_K \times 10^6$	1.3811	2.6294 ^c	2.6294 ^c	2.6294 ^c	2.6294 ^c	8.022 ^g	8.022 ^g
$H_{KJ} \times 10^6$	1.2592	1.331(252)	2.903(173)	0.99673 ^c	0.99673 ^c	-0.7639 ^g	-0.7639 ^g
$H_{JK} \times 10^6$	-1.5329	-0.9757(728)	-2.620(166)	-1.85007 ^c	-1.85007 ^c	-2.9783 ^g	-2.9783 ^g
$H_J \times 10^6$	0.27098	0.39253(458)	0.36015(123)	0.374766 ^c	0.374766 ^c	0.71176 ^g	0.71176 ^g
$h_K \times 10^6$	1.229	2.12233 ^c	2.12233 ^c	2.12233 ^c	2.12233 ^c	5.1642 ^g	5.1642 ^g
$h_{JK} \times 10^6$	-0.48509	-0.62452 ^c	-0.62452 ^c	-0.62452 ^c	-0.62452 ^c	-1.1669 ^g	-1.1669 ^g
$h_J \times 10^6$	0.13541	0.186968 ^c	0.186968 ^c	0.186968 ^c	0.186968 ^c	0.35503 ^g	0.35503 ^g
$L_K \times 10^9$	-4.4878	-9.9918 ^c	-9.9918 ^c	-9.9918 ^c	-9.9918 ^c	-29.45 ^g	-29.45 ^g
$L_{KKJ} \times 10^9$	5.48	12.641 ^c	12.641 ^c	12.641 ^c	12.641 ^c	27.259 ^g	27.259 ^g
$L_{KJ} \times 10^9$	-3.319	-6.4092 ^c	-6.4092 ^c	-6.4092 ^c	-6.4092 ^c	-7.5 ^g	-7.5 ^g
$L_{KJJ} \times 10^9$	1.1843	1.4788 ^c	1.4788 ^c	1.4788 ^c	1.4788 ^c	2.582 ^g	2.582 ^g
$L_J \times 10^9$	-0.1395	-0.21671 ^c	-0.21671 ^c	-0.21671 ^c	-0.21671 ^c	-0.45511 ^g	-0.45511 ^g
$l_K \times 10^9$	-1.757	-4.3308 ^c	-4.3308 ^c	-4.3308 ^c	-4.3308 ^c	-10.851 ^g	-10.851 ^g
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.301	-0.5267 ^c	-0.5267 ^c	-0.5267 ^c	-0.5267 ^c	2.555 ^g	2.555 ^g
$l_{JK} \times 10^9$	0.4051	0.47523 ^c	0.47523 ^c	0.47523 ^c	0.47523 ^c	0.7 ^g	0.7 ^g
$l_J \times 10^9$	-0.07044	-0.10858 ^c	-0.10858 ^c	-0.10858 ^c	-0.10858 ^c	-0.23 ^g	-0.23 ^g
$P_K \times 10^{12}$	3.67	16.806 ^c	16.806 ^c	16.806 ^c	16.806 ^c		
$p_K \times 10^{12}$	4.01	11.616 ^c	11.616 ^c	11.616 ^c	11.616 ^c		

^a Значения в скобках являются 1σ статистическим доверительным интервалом. Значения параметров, представленные в колонках 3 - 8 без доверительных интервалов, были фиксированы. ^b из [26]. ^c Фиксированы значениям соответствующих параметров колебательного состояния (010), из [29]. ^d Фиксированы значениям, которые соответствуют центрам полос (112) и (013), 8877.73 и 8898.66 см^{-1} , соответственно, из [43]. ^e Фиксированы средними значениями соответствующих параметров состояний (310) и (211), которые были оценены из предварительной ($J \leq 2$)подгонки состояний (310) и (211). ^f Экстраполированы из значений соответствующих параметров состояний (010), (110), и (011), из [29], и (030), из [32]. ^g Фиксирован значениям соответствующего параметра колебательного состояния (030),из [32].

Глава 3

Глобальное описание колебательно-вращательных спектров сероводорода и его внутримолекулярная потенциальная функция

Одна из основных проблем спектроскопии высокого разрешения заключается в том, что основные современные методики анализа колебательно вращательных спектров, в том числе и так называемый метод эффективных операторов дают возможность описывать вращательную структуру, только отдельно взятых полос. При решении обратных спектроскопических задач это часто приводит к возникновению многочисленных неоднозначностей и несоответствий между результатами, полученными для разных полиад колебательно вращательных полос. Поэтому разработка методик и расчетных схем, которые позволили проводить “глобальный” анализ не отдельных совокупностей полос, а всех экспериментальных данных в рамках единой модели (то есть использовать единый набор параметров) является актуальной задачей.

Некоторые интенсивно развивающиеся в последние годы методы *ab initio* расчетов, позволяют решать поставленную задачу, но, к сожалению, даже для самых простых молекул дают точности хуже на 4-5 порядков, чем возможности современной экспериментальной техники микроволнового и инфракрасного диапазона. В связи с этим особого внимания заслуживает другой подход к проблеме глобального описания колебательно-вращательных спектров (так называемый MORVID метод), суть которого заключается в непосредственном определении структурных параметров и параметров внутримолекулярной потенциальной функции из колебательно-вращательных энергий. Данный метод был развит в работах Йенсена с соавторами [50]-[52] и показал высокую предсказательную способность. К сожалению, возможности современной компьютерной техники позволяют применить этот метод к самым малым молекулам.

Обсуждаемая в данной главе процедура “глобального фитинга”, занимает как бы промежуточное положение между методом эффективных операторов и MORVID методом. Это в значительной степени позволяет сохранить положительные свойства обоих подходов. С одной стороны, параметры данной модели позволяют легко определить постоянные традиционных эффективных операторов, а с другой стороны, будучи более фундаментальными, чем параметры эффективных

операторов, они дают возможность одновременно описывать большее число полиад колебательных состояний молекулы. Суть метода “глобального фитинга” описана в двух следующих параграфах на примере молекул D₂S и HDS.

3.1 Глобальное описание спектра высокого разрешения молекулы D₂S

Молекула D₂S являлась объектом многих исследований [53]-[63] однако только несколько из них посвящены анализу спектров высокого разрешения в ИК области. Так, например, вращательная структура основного состояния D₂S была изучена в работе [62]. Три основные полосы ν_1, ν_2 и ν_3 (они принадлежат к полиадам $v = 0.5$ и $v = 1$, где $v = \nu_1 + \nu_2/2 + \nu_3$) были экспериментально зарегистрированы и исследованы в [60] и [61]. Две самые нижние по энергии полосы $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$, принадлежащих к полиаде $v = 1.5$, обсуждались в работе [63]. Спектроскопическая информация о более высоких колебательных состояниях молекулы D₂S в настоящее время отсутствует в литературе.

В данном параграфе представлены результаты впервые зарегистрированных и исследованных сильно взаимодействующих колебательных состояний четырех полиад D₂S, а именно, $v = 2$ (состояния (200), (101), (002) и (021)), $v = 2.5$ (состояния (210), (111), (012), (130) и (031)), $v = 3$ (состояния (300), (201), (102), (003) и (121)), $v = 3.5$ (состояния (310) и (211)). Кроме того были экспериментально зарегистрированы и проанализирована ранее не изученная полоса $3\nu_3$ и получена дополнительная информация для полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ (полиада $v = 1.5$). Статистическая информация представлена в таблице 3.1.

Исследуемые ИК спектры были зарегистрированы Фурье-спектрометром Bruker IFS 120HR в диапазоне 2000 – 9000 см⁻¹ (рисунок 3.1) в университете наук и технологий Китая (г. Хефэй) при комнатной температуре (297±1 К). Спектры регистрировались при различных длине пути и давлении, что позволило наблюдать не только интенсивные, но и слабые переходы в разных областях регистрируемого диапазона. Точность в положении линий достигала 0.001 см⁻¹ для низких частот спектра ($\sim 2000 - 2500$ см⁻¹) и уменьшалась до 0.002 – 0.003 см⁻¹ в области высоких частот ($\sim 6000 - 7000$ см⁻¹). В качестве иллюстрации на рисунке 3.2 приведен фрагмент исследуемого спектра.

Анализ колебательно-вращательных состояний молекулы D₂S проводился на основе метода “глобального фитинга”. Суть метода в том, что каждый из параметров диагональных блоков оператора

$$\begin{aligned}
H^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 \\
& + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\
& + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^2 J^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6] + P_K^v J_z^{10} + [J_{xy}^2, p_K^v J_z^8] + \dots
\end{aligned} \tag{3.1}$$

для молекул рассматриваемого в данном параграфе типа может быть представлен в виде

$$P^{v_1, v_2, v_3} = P^0 + \sum_{\lambda} p^{\lambda} v_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu \geq \lambda} p^{\lambda\mu} v_{\lambda} v_{\mu} + \dots \quad (3.2)$$

Здесь P^{v_1, v_2, v_3} означает какой либо из спектроскопических параметров колебательного состояния (v_1, v_2, v_3) ; P^0 - соответствующий параметр основного колебательного состояния; p^{λ} , $p^{\lambda\mu}$ - поправки, ответственные за изменение величин спектроскопических параметров при переходе от одного колебательного состояния к другому. Следует отметить, что поправки должны удовлетворять условию

$$|P^0| \gg |p^{\lambda}| \gg |p^{\lambda\mu}| \gg |p^{\lambda\mu\nu}| \gg \dots \quad (3.3)$$

Аналогично может быть определена зависимость различных параметров резонансных взаимодействий от колебательных квантовых чисел. В частности для рассматриваемой нами молекулы оказываются справедливы следующие соотношения:

(а). для операторов $H^{v\tilde{v}}$ ($v \neq \tilde{v}$), описывающих резонансные взаимодействия Ферми-типа между парами состояний $|i\rangle = (v_1, v_2, v_3)$ и $|j\rangle = (v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3)$ (собственно Ферми-резонанс) или $|i\rangle = (v_1, v_2, v_3)$ и $|j\rangle = (v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2)$ (специальный тип Ферми-резонанса, называемый резонансом Дарлинга - Деннисона)

$$\begin{aligned} H_F^{v\tilde{v}'} = & a^{v\tilde{v}'} \{ F^{v\tilde{v}'} + F_K^{v\tilde{v}'} J_z^2 + F_J^{v\tilde{v}'} J^2 + F_{KK}^{v\tilde{v}'} J_z^4 + F_{KJ}^{v\tilde{v}'} J_z^2 J^2 + F_{JJ}^{v\tilde{v}'} J^4 + \dots \\ & + F_{xy}^{v\tilde{v}'} (J_x^2 - J_y^2) + F_{xyK}^{v\tilde{v}'} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + F_{xyJ}^{v\tilde{v}'} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \\ & F_{xyKK}^{v\tilde{v}'} [J_z^4, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + F_{xyKJ}^{v\tilde{v}'} [J_z^2 J^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ \\ & + F_{xyJJ}^{v\tilde{v}'} J^4 (J_x^2 - J_y^2) + \dots, \} \end{aligned} \quad (3.4)$$

где

$$a^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3} = \frac{1}{8^{1/2}} \{ (2v_1 + 1 \pm 1)(2v_2 + 1 \mp 1)(2v_2 + 1 \mp 3) \}^{1/2} \quad (3.5)$$

и

$$a^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2} = \frac{1}{4} \{ (2v_1 + 1 \pm 1)(2v_1 + 1 \pm 3)(2v_3 + 1 \mp 1)(2v_3 + 1 \mp 3) \}^{1/2} \quad (3.6)$$

для первого и второго типа резонансов, соответственно. При этом параметры $F_{\dots}^{v\tilde{v}'}$ (также для первого и второго резонансов, соответственно) могут быть представлены в виде

$$F_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3} = \tilde{F}_{\dots} + \sum_{\lambda} \tilde{f}_{\dots}^{\lambda} \tilde{\phi}_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} \tilde{f}_{\dots}^{\lambda\mu} \tilde{\phi}_{\lambda} \tilde{\phi}_{\mu} + \dots, \quad (3.7)$$

где $\tilde{\phi}_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})$, $\tilde{\phi}_2 = (v_2 + \frac{1}{2} \mp 1)$ и $\tilde{\phi}_3 = (v_3 + \frac{1}{2})$;

$$F_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \quad v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2} = F_{\dots} + \sum_{\lambda} f_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} f_{\dots}^{\lambda\mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots, \quad (3.8)$$

где $\phi_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm 1)$, $\phi_2 = (v_2 + \frac{1}{2})$ и $\phi_3 = (v_3 + \frac{1}{2} \mp 1)$.

Для резонансов кориолисова типа, которые возможны в исследуемой молекуле, соответствующие формулы модели “глобального фитинга” имеют следующий вид

$$\begin{aligned}
H_C^{vv'} = & b_y^{vv'} \{ C_y^{vv'} iJ_y + C_{yK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2]_+ + C_{yJ}^{vv'} iJ_y J^2 + C_{yKK}^{vv'} [iJ_y, J_z^4]_+ \\
& + C_{yJK}^{vv'} [iJ_y, J_z^2 J^2]_+ + C_{yJJ}^{vv'} iJ_y J^4 + \dots \} + \\
& b_{xz}^{vv'} \{ C_{xz}^{vv'} (J_x J_z + J_z J_x) + C_{xzK}^{vv'} [(J_x J_z + J_z J_x), J_z^2]_+ \\
& + C_{xzJ}^{vv'} (J_x J_z + J_z J_x) J^2 + C_{xzKK}^{vv'} [(J_x J_z + J_z J_x), J_z^4]_+ \\
& + C_{xzJK}^{vv'} [(J_x J_z + J_z J_x), J_z^2]_+ J^2 + C_{xzJJ}^{vv'} (J_x J_z + J_z J_x) J^4 + \dots \} \quad (3.9)
\end{aligned}$$

где

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1} = C_{\dots} + c_{\dots}^1 (v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) + c_{\dots}^2 (v_2 + \frac{1}{2}) + c_{\dots}^3 (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) + \dots \quad (3.10)$$

и

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1} = \tilde{C}_{\dots} + \tilde{c}_{\dots}^1 (v_1 + \frac{1}{2}) + \tilde{c}_{\dots}^2 (v_2 + \frac{1}{2} \pm 1) + \tilde{c}_{\dots}^3 (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) + \dots \quad (3.11)$$

для пар взаимодействующих состояний $(v_1, v_2, v_3)/(v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1)$ и $(v_1, v_2, v_3)/(v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1)$, соответственно. При этом коэффициенты $b_y^{vv'}$ в выражении (3.9) определяются формулами

$$\begin{aligned}
b_{xz}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1} = \mp b_y^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1} = \\
\frac{1}{2} \{ (2v_1 + 1 \pm 1)(2v_3 + 1 \mp 1) \}^{1/2} \quad (3.12)
\end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
b_{xz}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1} = \mp b_y^{v_1, v_2, v_3 \ v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1} = \\
\frac{1}{8^{1/2}} \{ (2v_2 + 1 \mp 1)(2v_2 + 1 \mp 3)(2v_3 + 1 \mp 1) \}^{1/2}. \quad (3.13)
\end{aligned}$$

Следует заметить, что чисто колебательные параметры в выражении (3.2) (то есть $P^0 \equiv 0$; $p^\lambda \equiv \tilde{\omega}_\lambda = \omega_\lambda + x_{\lambda\lambda} + 1/2 \sum_{\mu \neq \lambda} x_{\lambda\mu}$; $p^{\lambda\mu} = x_{\lambda\mu}, \dots$) значительно больше по абсолютному значению чем вращательные и/или центробежные параметры. Это означает, что любая попытка рассчитать чисто колебательные энергии с той же самой точностью, что и вращательные энергии, потребует учета большого числа вкладов в разложении $E^{v_1, v_2, v_3} = \sum_\lambda \tilde{\omega}_\lambda v_\lambda + \sum_{\lambda\mu \geq \lambda} x_{\lambda\mu} v_\lambda v_\mu + \dots$. При этом может оказаться, что число экспериментальных полос будет, если и не меньше, то сопоставимым с числом параметров в этом разложении. Как следствие, решение обратной задачи попросту теряет смысл. Поэтому при практической реализации метода “глобального фитинга” все центры полос варьировались как независимые параметры.

На первый взгляд описанная выше процедура выглядит как последовательное применение известных процедур колебательно-вращательной спектроскопии нахождения спектроскопических

постоянных из экспериментальных данных и последующего их использования для определения фундаментальных постоянных. Однако существует, по меньшей мере, два момента, благодаря которым, процедура “глобального фитинга” имеет существенное преимущество по сравнению с двухступенчатой схемой решения обратной спектроскопической задачи.

1. Метод “глобального фитинга” непосредственно связывает (без каких либо промежуточных этапов) экспериментальные энергии (или положения линий) с фундаментальными параметрами, описывающие совокупности колебательных состояний молекулы. Что чрезвычайно важно, так как отпадает необходимость учета многочисленных и зачастую сильно запутанных неоднозначностей, которые возникают на первом шаге двухступенчатой схемы решения задачи (определение параметров эффективного гамильтониана). Следует отметить, что появление таких неоднозначностей во многих случаях приводит к физически некорректным результатам.

2. Практически всегда (особенно для высоко возбужденных колебательных состояний), при решении обратных задач, описывающие реально существующие системы, возникает вопрос: как поступить с “темными” колебательными состояниями, которые взаимодействуют с исследуемыми в данном рассмотрении состояниями? Возможно два ответа: 1) принимать во внимание все такие состояния, или 2) полностью пренебрегать ими. Однако, строго говоря, ни один из этих ответов не является правильным. В первом случае, необходимо использовать теоретические предсказания для параметров этих состояний, а это, в свою очередь требует знания всех структурных и динамических характеристик молекулы, которые, как правило неизвестны. Второй ответ (полностью пренебречь “темными” состояниями) почти всегда приводит к таким сильным искажениям в значения получаемых параметров эффективных операторов, что их дальнейшее использование в определении фундаментальных констант значительно усложняется. Вместе с тем, процедура “глобального фитинга”, обсуждаемая в данной работе, полностью свободна от вышеупомянутых сложностей.

В результате решения обратной спектроскопической задачи в рамках описанной выше модели был получен набор из 231 параметра, приведенных в таблицах 3.2 - 3.4. Важно отметить, что параметры, определенные в результате решения задачи, позволяют воспроизвести все известные на сегодняшний день колебательно - вращательные данные для 22 колебательно-вращательных состояний (это около 3700 энергетических уровней, или более 9700 положений линий поглощения) с точностями, близкими к точностям эксперимента в соответствующих спектральных диапазонах. Стоит отметить, что идентификация линий проводилась с помощью метода комбинационных разностей на основе данных об основном колебательном состоянии рассматриваемой молекулы из [62]. Для иллюстрации на рисунках 3.2 – 3.6 приведены различные области спектра для каждой из пяти полиад молекулы с идентификацией линий. В качестве иллюстрации корректности полученных результатов на рисунке 3.6 приведен один небольшой фрагмент исследованных спектров поглощения молекулы D₂S. Нижняя часть рисунка - это синтетический спектр, построенный на компьютере на основе полученных выше параметров модели. Для сравнения, в верхней части рисунка приведен экспериментальный спектр в том же спектральном диапазоне. Можно видеть более чем удовлетворительное согласие результатов.

Следует заметить, что общее число из 231 параметра модели оказывается почти в три

раза меньше, чем число параметров, которые было бы необходимо принять во внимание, если бы те же самые экспериментальные данные потребовалось воспроизвести с такой же точностью в рамках традиционной модели эффективных операторов. Важно отметить, что сильные резонансные взаимодействия между наблюдаемыми и “темными” состояниями привели к необходимости корректно оценить значения колебательных энергий “темных” состояний. Как можно видеть, сравнивая значения в колонках 2 и 3 таблицы 3.2, предсказания центров полос из [43] достаточно хорошее, чтобы можно было использовать их как исходные данные для всех учитываемых состояний.

В результате решения обратной задачи методом “глобального фитинга” был получен набор из 231 параметра (таблицы 3.2 – 3.4), который воспроизводит колебательно-вращательные энергии колебательных состояний с точностями (показаны в колонке 8 таблицы 3.1), сравнимыми с экспериментальными погрешностями. Полученный набор параметров позволяет рассчитать эффективные спектроскопические константы для каждой из исследуемых полиад, включая “темные” состояния. Некоторые из них представлены в таблице 3.5.

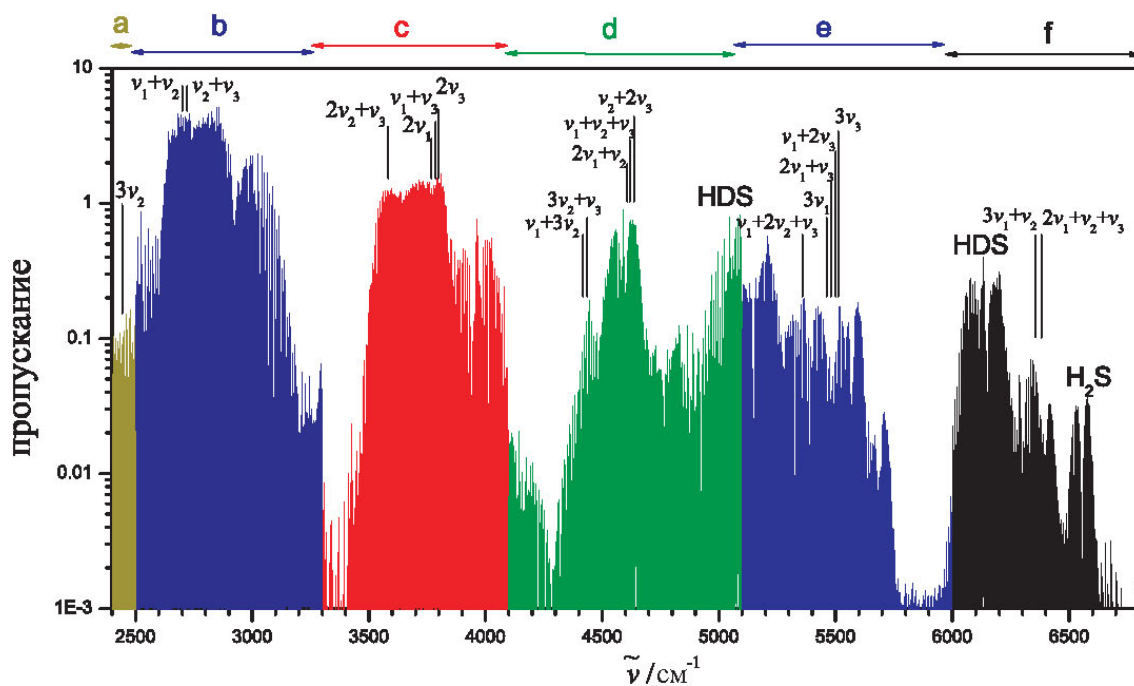


Рисунок 3.1: Обзорный спектр молекулы D_2S .

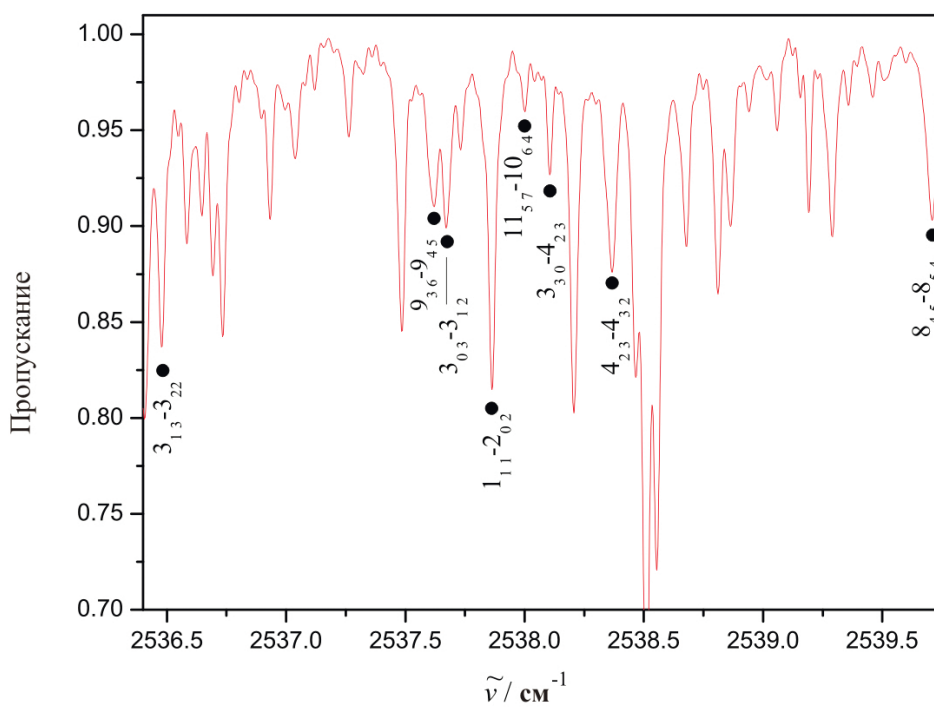


Рисунок 3.2: Небольшой участок спектра молекулы D_2S в районе полосы $3\nu_2$.

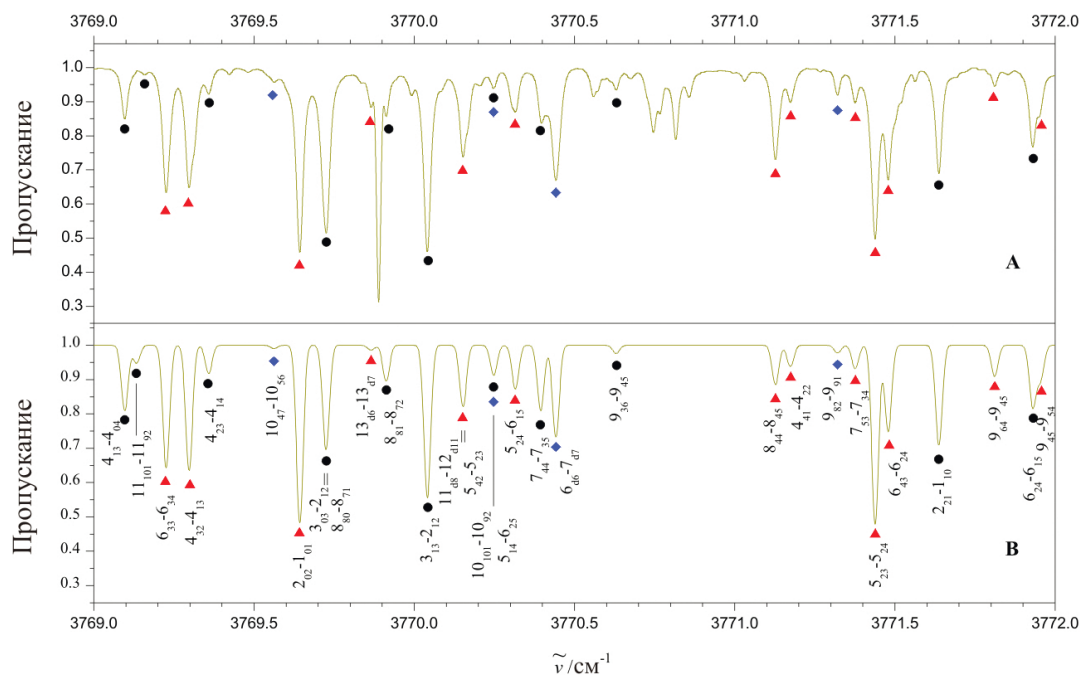


Рисунок 3.3: Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы D_2S в области полиады $\nu = 2$. Нижняя часть рисунка - это синтетический спектр, построенный на компьютере на основе полученных выше параметров модели. Для сравнения, в верхней части рисунка приведен экспериментальный спектр в том же спектральном диапазоне. Линии принадлежащие полосам $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ отмечены окружностями, треугольниками и ромбами, соответственно.

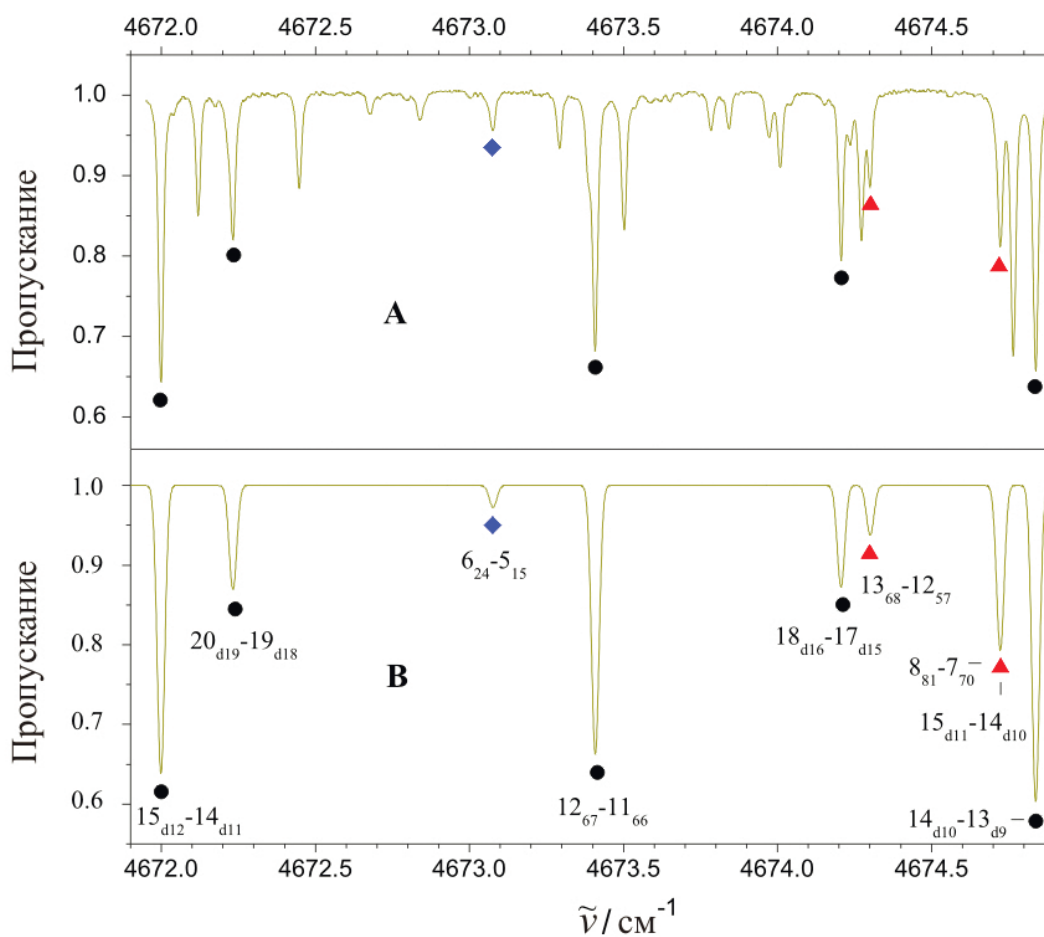


Рисунок 3.4: Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы D_2S в области полиады $\nu = 2.5$. Нижняя часть рисунка - это синтетический спектр, в верхней части рисунка приведен экспериментальный спектр в том же спектральном диапазоне. Линии принадлежащие полосам $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_2$ отмечены окружностями, ромбами и треугольниками, соответственно.

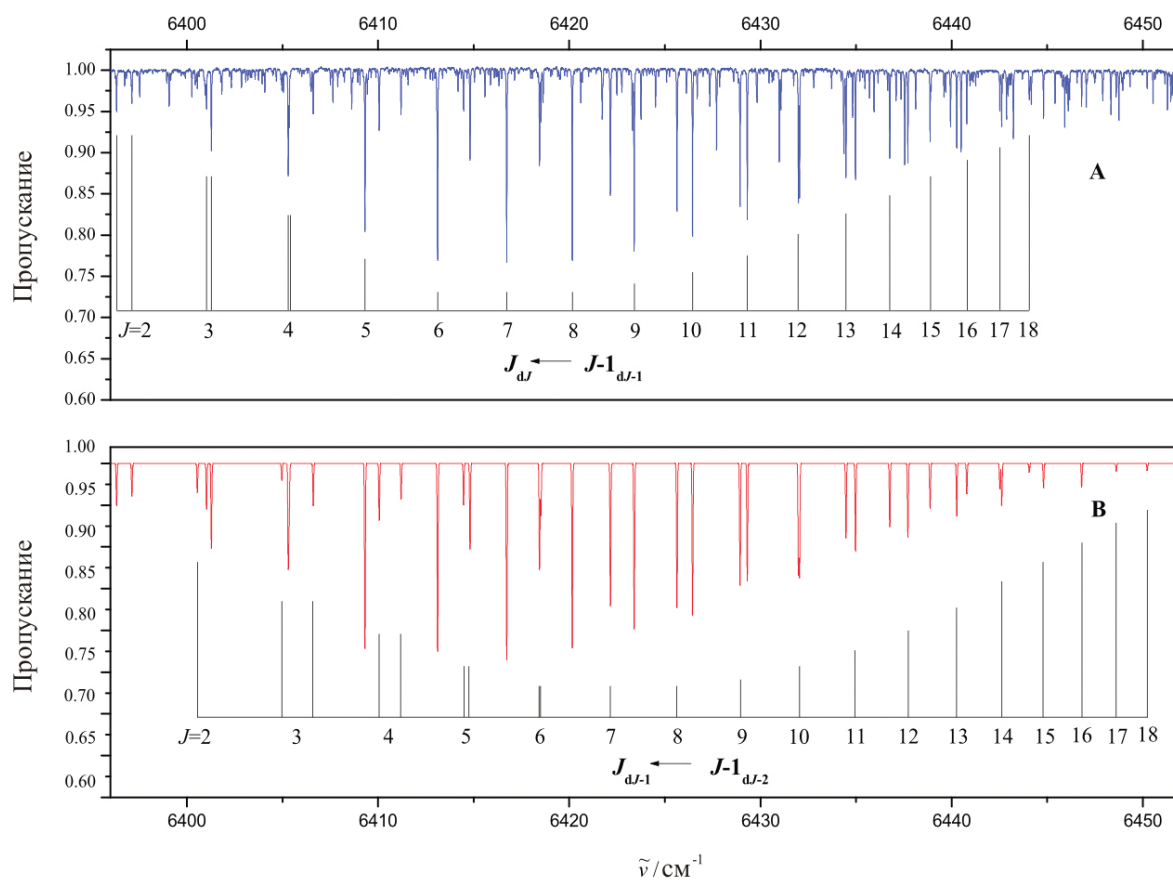


Рисунок 3.5: **A** - фрагмент экспериментального спектра высокого разрешения молекулы D_2S в области полиады $\nu = 3.5$. **B** - две серии переходов в синтетическом спектре полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$.

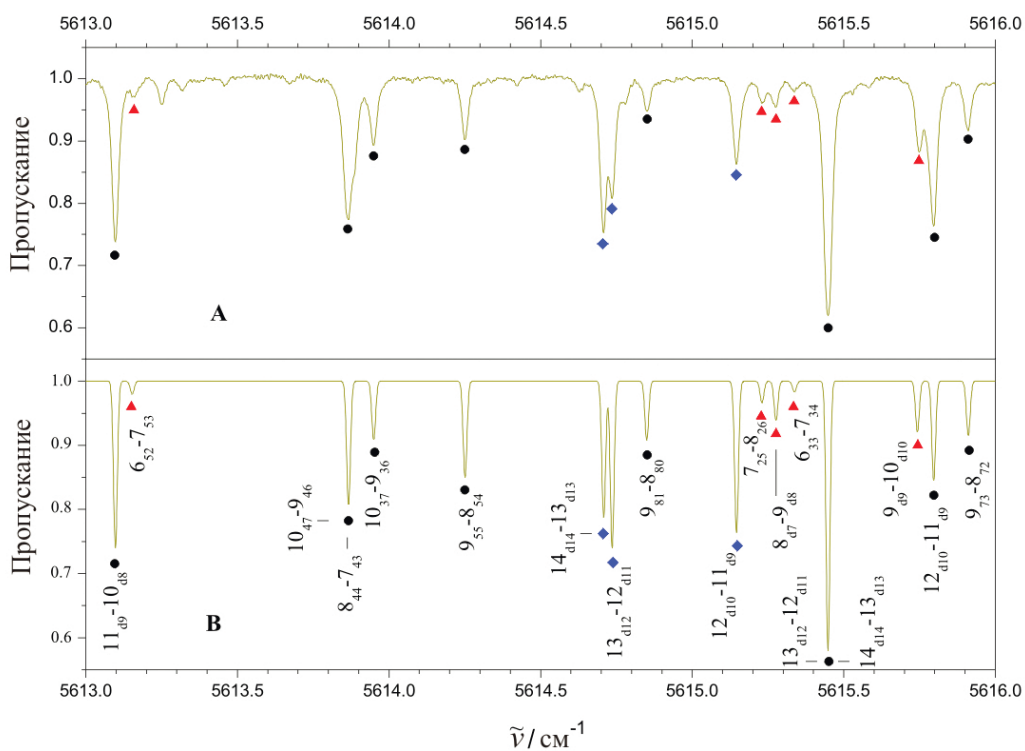


Рисунок 3.6: Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы D_2S в области полиады $\nu = 3$. Нижняя часть рисунка - это синтетический спектр, в верхней части рисунка приведен экспериментальный спектр в том же спектральном диапазоне. Линии принадлежащие полосам $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_1$ и $3\nu_3$ отмечены окружностями, ромбами и треугольниками, соответственно.

Таблица 3.1: Статинформация об исследуемых полосах молекулы D₂S

Полоса	Центр, см ⁻¹		Число переходов	Число уровней	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$	$rms,$ 10 ³ см ⁻¹
	расч., [43]	эксп. ^{a)}					
1	2	3	4	5	6	7	8
ν_2	855.42	855.40416	786	351	23	17	0.41
ν_1	1895.85	1896.43154	663	352	25	16	0.76
ν_3	1910.13	1910.18375	367	258	20	13	0.57
$3\nu_2$	2549.40	2549.07336	402	137	19	8	1.5
$\nu_1 + \nu_2$	2742.34	2742.66570	1156	302	21	10	1.1
$\nu_2 + \nu_3$	2754.71	2754.45192	1032	298	21	11	1.1
$2\nu_2 + \nu_3$	3593.85	3593.12888	221	109	18	6	1.3
$2\nu_1$	3752.80	3753.470	668	224	19	10	1.3
$\nu_1 + \nu_3$	3756.61	3757.45948	779	237	22	11	1.2
$2\nu_3$	3808.79	3809.154	162	55	18	6	2.5
$\nu_1 + 3\nu_2$	4418.52	4417.95894	95	46	15	5	1.3
$3\nu_2 + \nu_3$	4427.16	4426.08293	85	48	13	3	1.6
$2\nu_1 + \nu_2$	4588.87	4589.226	623	192	19	9	1.5
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	4591.73	4592.18104	843	264	24	10	1.5
$\nu_2 + 2\nu_3$	4643.56	4643.477	8	5	6	2	7.0
$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	5421.41	5421.3007	179	91	15	6	2.7
$3\nu_1$	5559.15	5560.15	227	112	20	7	2.4
$2\nu_1 + \nu_3$	5559.57	5560.74	533	194	20	10	1.9
$\nu_1 + 2\nu_3$	5645.49	5647.13	119	47	12	3	4.1
$3\nu_3$	5672.74	5672.89	197	99	15	8	3.8
$3\nu_1 + \nu_2$	6383.88	6384.63	165	95	18	5	2.5
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	6384.12	6384.99	428	148	19	8	1.3

^{a)} Данные в колонке 3 соответствуют колонке 3 таблицы 3.2.

Таблица 3.2: Колебательные параметры $E^{v_1 v_2 v_3}$ молекулы D_2S (в см^{-1})

Состо- яние	$E_{v_1 v_2 v_3}$	Центр, эксп.	Центр, из [43]	Состо- яние	$E_{v_1 v_2 v_3}$	Центр, эксп.	Центр, из [43]
(010)	855.40416(20)	855.40416	855.42	(111)	4592.18432(90)	4592.18104	4591.73
(100)	1896.43154(21)	1896.43154	1895.85	(012)	4627.485(19)	4643.477	4643.56
(001)	1910.18375(23)	1910.18375	1910.13	(220)	5436.07	5419.40 ^{a)}	5419.40
(030)	2549.07336(39)	2549.07336	2549.40	(121)	5421.30072(36)	5421.3007	5419.40
(110)	2742.66570(22)	2742.66570	2742.34	(022)	5456.36	5473.03 ^{a)}	5473.03
(011)	2754.45192(23)	2754.45192	2754.71	(300)	5610.02(33)	5560.15	5559.57
(120)	3583.36	3583.36 ^{a)}	3583.36	(201)	5580.98(15)	5560.74	5559.15
(021)	3593.12888(35)	3593.12888	3593.85	(102)	5597.26(13)	5647.13	5645.49
(200)	3768.024(25)	3753.470	3752.80	(003)	5652.65(15)	5672.89	5672.74
(101)	3757.45948(28)	3757.45948	3756.61	(310)	6438.17(14)	6384.63	6384.12
(002)	3794.600(25)	3809.154	3808.79	(211)	6406.28(15)	6384.99	6383.88
(130)	4417.95894(55)	4417.95894	4418.52	(112)	6419.94(13)	6473.48	6472.09
(031)	4426.08293(70)	4426.08293	4427.16	(013)	6474.27(15)	6495.56	6493.01
(210)	4605.218(19)	4589.226	4588.87				

^{a)} Из работы [43].

Таблица 3.3: Поправки к вращательным и центробежным параметрам молекулы D_2S (в см^{-1})^{a)}

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$a^1 \times 10$	-0.523446(968)	$\Delta_K^{11} \times 10^5$	-0.617(109)	$H_{KJ}^{333} \times 10^6$	0.1129(133)
$a^2 \times 10$	1.301948(819)	$\Delta_K^{12} \times 10^5$	-0.1711(373)	$H_{JK}^2 \times 10^6$	0.03611(375)
$a^3 \times 10$	-0.964882(908)	$\Delta_K^{22} \times 10^5$	1.8458(725)	$H_{JK}^{22} \times 10^6$	-0.04230(405)
$a^{11} \times 10^3$	-5.5055(968)	$\Delta_K^{23} \times 10^5$	-0.6002(689)	$H_{JK}^{112} \times 10^6$	-0.008622(685)
$a^{12} \times 10^3$	-0.2957(486)	$\Delta_K^{33} \times 10^5$	-0.4073(550)	$H_{JK}^{122} \times 10^6$	0.002929(645)
$a^{13} \times 10^3$	-3.565(196)	$\Delta_{JK}^1 \times 10^4$	0.15341(835)	$H_{JK}^{123} \times 10^6$	-0.00921(125)
$a^{22} \times 10^3$	2.842(101)	$\Delta_{JK}^2 \times 10^4$	-0.67233(518)	$H_{JK}^{133} \times 10^6$	-0.02018(309)
$a^{23} \times 10^3$	-3.0133(655)	$\Delta_{JK}^3 \times 10^4$	-0.16334(387)	$H_{JK}^{333} \times 10^6$	-0.01850(172)
$a^{33} \times 10^3$	11.895(290)	$\Delta_{JK}^{11} \times 10^5$	0.4200(663)	$H_J^1 \times 10^6$	0.002308(177)
$a^{111} \times 10^3$	1.1963(434)	$\Delta_{JK}^{13} \times 10^5$	0.642(145)	$H_J^3 \times 10^6$	-0.009248(520)
$a^{112} \times 10^3$	-1.2408(310)	$\Delta_{JK}^{22} \times 10^5$	-1.0108(365)	$H_J^{12} \times 10^6$	0.001488(245)
$a^{113} \times 10^3$	0.7095(986)	$\Delta_{JK}^{113} \times 10^6$	-4.80(126)	$H_J^{22} \times 10^6$	0.007342(179)
$a^{122} \times 10^3$	-1.558 (115)	$\Delta_J^2 \times 10^4$	0.154108(749)	$H_J^{33} \times 10^6$	0.012057(693)
$a^{222} \times 10^3$	0.3014(248)	$\Delta_J^3 \times 10^4$	0.04341(108)	$H_J^{111} \times 10^6$	-0.0009986(741)
$a^{223} \times 10^3$	-0.0629(249)	$\Delta_J^{11} \times 10^5$	-0.1886(107)	$H_J^{112} \times 10^6$	0.000756(113)

Таблица 3.3: (продолжение)

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$a^{233} \times 10^3$	-1.2141(422)	$\Delta_J^{22} \times 10^5$	0.1213(434)	$H_J^{113} \times 10^6$	-0.005014(500)
$a^{333} \times 10^3$	-2.6733(773)	$\Delta_J^{33} \times 10^5$	0.04261(753)	$H_J^{123} \times 10^6$	0.001787(290)
$b^1 \times 10$	-0.434193(914)	$\Delta_J^{111} \times 10^6$	0.98455(986)	$h_K^2 \times 10^6$	0.2644(596)
$b^2 \times 10$	0.720885(177)	$\delta_K^2 \times 10^4$	0.21440(224)	$h_K^3 \times 10^6$	0.1668(109)
$b^3 \times 10$	-0.247355(188)	$\delta_K^{22} \times 10^5$	0.1677(222)	$h_K^{12} \times 10^6$	-0.04729(370)
$b^{11} \times 10^3$	-4.281(118)	$\delta_K^{112} \times 10^6$	-0.3499(640)	$h_K^{13} \times 10^6$	-0.2508(792)
$b^{12} \times 10^3$	0.5156(208)	$\delta_K^{113} \times 10^6$	-13.457(543)	$h_K^{22} \times 10^6$	0.01755(364)
$b^{13} \times 10^3$	3.2405(321)	$\delta_K^{133} \times 10^6$	15.357(549)	$h_K^{23} \times 10^6$	-0.1566(101)
$b^{22} \times 10^3$	1.95122(829)	$\delta_J^2 \times 10^4$	0.077748(376)	$h_K^{222} \times 10^6$	0.0644(196)
$b^{111} \times 10^3$	0.9971(324)	$\delta_J^3 \times 10^4$	0.015389(561)	$h_{JK}^3 \times 10^6$	-0.02026(530)
$b^{112} \times 10^3$	-0.2128(157)	$\delta_J^{13} \times 10^5$	0.03601(350)	$h_{JK}^{11} \times 10^6$	-0.001884(468)
$b^{122} \times 10^3$	0.04672(925)	$\delta_J^{22} \times 10^5$	1.0660(231)	$h_{JK}^{33} \times 10^6$	0.02659(727)
$b^{123} \times 10^3$	0.1646(127)	$\delta_J^{111} \times 10^6$	0.2625(181)	$h_{JK}^{122} \times 10^6$	0.004089(343)
$b^{223} \times 10^3$	-0.0606(125)	$H_K^2 \times 10^6$	-0.808(220)	$h_{JK}^{222} \times 10^6$	-0.001872(506)
$b^{233} \times 10^3$	0.8271(149)	$H_K^3 \times 10^6$	-0.7484(622)	$h_{JK}^{333} \times 10^6$	-0.01245(222)
$c^1 \times 10$	-0.302909(756)	$H_K^{11} \times 10^6$	-0.04807(387)	$h_J^{11} \times 10^6$	0.0005724(758)
$c^2 \times 10$	-0.2276404(539)	$H_K^{13} \times 10^6$	0.19781(727)	$h_J^{22} \times 10^6$	0.0037029(898)
$c^3 \times 10$	-0.150387(776)	$H_K^{22} \times 10^6$	1.232(293)	$h_J^{23} \times 10^6$	0.0005466(620)
$c^{11} \times 10^3$	2.2872(740)	$H_K^{23} \times 10^6$	-0.1516(139)	$h_J^{112} \times 10^6$	0.0008609(531)
$c^{12} \times 10^3$	0.30978(364)	$H_K^{33} \times 10^6$	0.9737(775)	$h_J^{113} \times 10^6$	-0.002304(255)
$c^{13} \times 10^3$	-1.1780(315))	$H_K^{222} \times 10^6$	-0.2987(731)	$h_J^{123} \times 10^6$	0.001250(142)
$c^{22} \times 10^3$	0.02706(223)	$H_K^{233} \times 10^6$	0.04316(583)	$h_J^{233} \times 10^6$	-0.0004124(611)
$c^{23} \times 10^3$	-0.20245(515)	$H_K^{333} \times 10^6$	-0.2000(203)	$h_J^{333} \times 10^6$	0.0013610(926)
$c^{33} \times 10^3$	-2.1075(754)	$H_{KJ}^2 \times 10^6$	0.321(104)	$L_K^2 \times 10^9$	-0.1777(144)
$c^{113} \times 10^3$	4.839(150)	$H_{KJ}^3 \times 10^6$	0.4731(383)	$L_{KKJ}^1 \times 10^9$	0.03691(613)
$c^{123} \times 10^3$	0.07716(438)	$H_{KJ}^{11} \times 10^6$	0.02132(279)	$L_{KKJ}^2 \times 10^9$	0.1876(160)
$c^{133} \times 10^3$	-4.499(141)	$H_{KJ}^{22} \times 10^6$	-0.523(164)	$L_{KJJ}^1 \times 10^9$	-0.01009(133)
$c^{223} \times 10^3$	-0.01270(159)	$H_{KJ}^{23} \times 10^6$	0.04620(758)	$L_{KJJ}^2 \times 10^9$	-0.03492(270)
$\Delta_K^1 \times 10^4$	-0.1430(125)	$H_{KJ}^{33} \times 10^6$	-0.5742(482)	$l_K^2 \times 10^9$	-0.09388(709)
$\Delta_K^2 \times 10^4$	1.353272(929)	$H_{KJ}^{222} \times 10^6$	0.1381(418)	$l_{JK}^2 \times 10^9$	-0.01581(133)

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

Таблица 3.4: Параметры резонансных взаимодействий в модели “глобального фитинга” в молекуле D₂S (в см⁻¹)^{a)}

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
резонанс Дарлингга-Деннисона $F^{v_1, v_2, v_3} \quad v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2$					
F^0	11.5621(396)	f^1	-0.1848(112)	f^2	-0.13480(297)
F_K^0	-	$f_K^1 \times 10^2$	-0.28566(623)	$f_K^2 \times 10^2$	0.12383(238)
$F_J^0 \times 10^2$	0.14368(513)	$f_J^1 \times 10^2$	0.09295(337)	f_J^2	-
$F_{KK}^0 \times 10^4$	-0.8308 (319)	$f_{KK}^1 \times 10^4$	0.24163(865)	f_{KK}^2	-
$F_{JK}^0 \times 10^4$	0.5123 (219)	$f_{JK}^1 \times 10^4$	0.18392(544)	f_{JK}^2	-
$F_{JJ}^0 \times 10^4$	-0.04191(192)	$f_{JJ}^1 \times 10^4$	0.018429(810)	$f_{JJ}^2 \times 10^4$	0.001641(225)
$F_{xy}^0 \times 10^2$	0.27230(546)	$f_{xy}^1 \times 10^2$	-0.12439(324)	$f_{xy}^2 \times 10^2$	-0.016042(754)
$F_{xyK}^0 \times 10^4$	0.15608(779)	f_{xyK}^1	-	f_{xyK}^2	-
F_{xyJ}^0	-	$f_{xyJ}^1 \times 10^4$	0.011144(678)	f_{xyJ}^2	-
F_{xyKK}^0	-	f_{xyKK}^1	-	f_{xyKK}^2	-
$F_{xyJK}^0 \times 10^7$	-0.2342 (322)	$f_{xyJK}^1 \times 10^7$	-0.0511(128)	f_{xyJK}^2	-
$F_{xyJJ}^0 \times 10^7$	-0.02491(153)	f_{xyJJ}^1	-	f_{xyJJ}^2	-
резонанс Кориолиса $C^{v_1, v_2, v_3} \quad v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1$					
$C^0 \times 10$	-0.7911(325)	$c^1 \times 10$	0.09082(823)	$c^2 \times 10$	0.06742(448)
$C_K^0 \times 10^3$	1.0080(300)	$c_K^1 \times 10^3$	-0.2701(108)	c_K^2	-
$C_J^0 \times 10^3$	-0.3187(178)	$c_J^1 \times 10^3$	0.12011(496)	c_J^2	-
$C_{KK}^0 \times 10^5$	-1.2459(316)	$c_{KK}^1 \times 10^5$	0.6743(152)	c_{KK}^2	-
$C_{JK}^0 \times 10^5$	0.5923(175)	$c_{JK}^1 \times 10^5$	-0.3161(816)	c_{JK}^2	-
C_{JJ}^0	-	c_{JJ}^1	-	$c_{JJ}^2 \times 10^5$	-0.007126(613)
$C_{xz}^0 \times 10$	-0.67726(156)	$c_{xz}^1 \times 10$	0.024842(821)	$c_{xz}^2 \times 10$	-0.023460(371)
$C_{xzK}^0 \times 10^4$	0.1027 (115)	$c_{xzK}^1 \times 10^4$	0.03207 (722)	c_{xzK}^2	-
$C_{xzJ}^0 \times 10^4$	0.2183 (142)	$c_{xzJ}^1 \times 10^4$	0.07390 (843)	c_{xzJ}^2	-
$C_{xzKK}^0 \times 10^7$	-0.3025 (355)	$c_{xzKK}^1 \times 10^7$	0.2243 (354)	c_{xzKK}^2	-
$C_{xzJK}^0 \times 10^7$	-0.6492 (737)	c_{xzJK}^1	-	$c_{xzJK}^2 \times 10^7$	-0.0519(194)
$C_{xzJJ}^0 \times 10^7$	-1.1828 (765)	$c_{xzJJ}^1 \times 10^7$	-0.99637 (789)	$c_{xzJJ}^2 \times 10^7$	0.2968(317)
резонанс Кориолиса $C^{v_1, v_2, v_3} \quad v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1$					
$C_{xzJ}^0 \times 10^5$	-0.2279 (209)	$c_{xz}^1 \times 10^3$	-0.3398(459)	$c_{xzK}^1 \times 10^4$	0.2019(368)

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

Таблица 3.5: Спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы D₂S (в см⁻¹)

Параметр	(000) ^{a)}	(100)	(200)	(300)	(001)	(002)	(003)
E		1896.43154	3768.024	5610.02	1910.18375	3794.6	5652.65
A	5.49167887	5.43502507	5.37453807	5.31739567	5.40441237	5.32489607	5.23709017
B	4.51261086	4.46590766	4.41662506	4.37074566	4.48787536	4.46313986	4.43840436
C	2.44417831	2.41617461	2.39274531	2.37389041	2.42703211	2.40567091	2.38009471
$\Delta_K \times 10^3$	0.9699746	0.9495046	0.9166946	0.8715446	0.9659016	0.9536826	0.9333176
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-0.5623655	-0.5512245	-0.5484835	-0.5541425	-0.5786995	-0.5950335	-0.6113675
$\Delta_J \times 10^3$	0.1601221	0.1592207	0.1604545	0.1697310	0.1648892	0.1705085	0.1769800
$\delta_K \times 10^3$	0.0226215	-0.0226215	-0.0226215	-0.0226215	-0.0226215	-0.0226215	-0.0226215
$\delta_J \times 10^3$	0.0719562	0.0722187	0.0740562	0.0790437	0.0734951	0.0750340	0.0765729
$H_K \times 10^6$	0.20828	0.16021	0.01600	-0.22435	0.23358	1.00628	1.32638
$H_{KJ} \times 10^6$	0.13616	0.15748	0.22144	0.32804	0.14796	-0.31124	-0.56404
$H_{JK} \times 10^6$	-0.181561	-0.181561	-0.181561	-0.181561	-0.200061	-0.329561	-0.681061
$H_J \times 10^6$	0.032592	0.033901	0.029219	0.012554	0.035401	0.062324	0.113361
$h_K \times 10^6$	0.15913	0.15913	0.15913	0.15913	0.16933	-0.13367	-0.74987
$h_{JK} \times 10^6$	-0.054548	-0.056432	-0.062084	-0.071504	-0.060668	-0.088308	-0.212168
$h_J \times 10^6$	0.0162408	0.0168132	0.0185304	0.0213924	0.0176018	0.0271288	0.0529878
$L_K \times 10^9$	-0.3303	-0.3303	-0.3303	-0.3303	-0.3303	-0.3303	-0.3303
$L_{KKJ} \times 10^9$	0.4266	0.4635	0.5004	0.5373	0.4266	0.4266	0.4266
$L_{JK} \times 10^9$	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663
$L_{JJK} \times 10^9$	0.08144	0.07135	0.06126	0.05117	0.08144	0.08144	0.08144
$L_J \times 10^9$	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532
$l_K \times 10^9$	-0.1378	-0.1378	-0.1378	-0.1378	-0.1378	-0.1378	-0.1378
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343
$l_{JK} \times 10^9$	0.02723	0.02723	0.02723	0.02723	0.02723	0.02723	0.02723
$l_J \times 10^9$	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783
$P_K \times 10^{12}$	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353
$p_K \times 10^{12}$	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049

Таблица 3.5: (продолжение)

Параметр	(101)	(201)	(102)	(010)	(110)	(210)	(310)	(111)
E	3757.45948	5579.39136	5599.48979	855.404582	2742.66574	4604.59194	6436.06093	4592.18188
A	5.34490307	5.28297957	5.26253127	5.62501707	5.56667097	5.50201007	5.43821217	5.472258677
B	4.44441266	4.39837056	4.42291766	4.58665058	4.54029690	4.49093822	4.44455714	4.519733002
C	2.39819041	2.38360111	2.36699321	2.42144133	2.39374741	2.37062789	2.35208277	2.375625225
$\Delta_K \times 10^3$	0.9454316	0.9126216	0.9332126	1.1237598	1.1015788	1.0670578	1.0201968	1.0915038
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-0.5659385	-0.5711775	-0.5806525	-0.6397065	-0.6285655	-0.6258245	-0.6314835	-0.6432795
$\Delta_J \times 10^3$	0.1639878	0.1652216	0.1696071	0.1776542	0.1767528	0.1779866	0.1872631	0.1815199
$\delta_K \times 10^3$	-0.0207215	-0.0457355	0.0118925	0.0004955	0.0001456	-0.0009041	-0.0026536	0.0020456
$\delta_J \times 10^3$	0.0741177	0.076315	0.076017	0.080797	0.081060	0.082897	0.087885	0.082959
$H_K \times 10^6$	0.38332	0.43692	1.35383	0.33358	0.28551	0.1413	-0.0991	0.4002
$H_{KJ} \times 10^6$	0.16928	0.23324	-0.28992	0.07226	0.09358	0.15754	0.26414	0.15158
$H_{JK} \times 10^6$	-0.220241	-0.240421	-0.410281	-0.187751	-0.193444	-0.216381	-0.256562	-0.241334
$H_J \times 10^6$	0.031696	0.011972	0.053605	0.039934	0.043488	0.042562	0.031165	0.043070
$h_K \times 10^6$	0.12204	0.07475	-0.22825	0.23713	0.23713	0.23713	0.23713	0.21759
$h_{JK} \times 10^6$	-0.062552	-0.068204	-0.090192	-0.05642	-0.05422	-0.05578	-0.06111	-0.06034
$h_J \times 10^6$	0.0158702	0.0106754	0.0230932	0.019944	0.021377	0.025677	0.032843	0.021818
$L_K \times 10^9$	-0.3303	-0.3303	-0.3303	-0.508	-0.508	-0.508	-0.508	-0.508
$L_{KKJ} \times 10^9$	0.4635	0.5004	0.4635	0.6142	0.6511	0.6879	0.7251	0.6511
$L_{JK} \times 10^9$	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663
$L_{JJK} \times 10^9$	0.07135	0.06126	0.07135	0.04652	0.03643	0.02634	0.01625	0.03643
$L_J \times 10^9$	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532
$l_K \times 10^9$	-0.1378	-0.1378	-0.1378	-0.2317	-0.2317	-0.2317	-0.2317	-0.2317
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343
$l_{JK} \times 10^9$	0.02723	0.02723	0.02723	0.01142	0.01142	0.01142	0.01142	0.01142
$l_J \times 10^9$	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783
$P_K \times 10^{12}$	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353
$p_K \times 10^{12}$	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049

Таблица 3.5: (продолжение)

Параметр	(121)	(011)	(012)	(120)	(021)	(030)	(130)	(031)
E	5421.30065	2754.45226	4628.11299	3583.36	3593.12707	2549.0726	4417.95784	4426.08087
A	5.6066692	5.53346027	5.44722547	5.70549767	5.66987477	5.91597907	5.85331357	5.81546427
B	4.5989280	4.56268158	4.54036678	4.61868202	4.64126904	4.74643734	4.70106302	4.72363774
C	2.3530887	2.40407998	2.38250363	2.37137433	2.38115657	2.37612973	2.34905537	2.35826188
$\Delta_K \times 10^3$	1.2744920	1.1136848	1.0954638	1.2905690	1.2983840	1.5420782	1.5164752	1.5199992
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-0.7408365	-0.6560405	-0.6723745	-0.7261225	-0.7535975	-0.8550365	-0.8438955	-0.8713705
$\Delta_J \times 10^3$	0.2032945	0.1824213	0.1880406	0.1985275	0.2041960	0.2254462	0.2245448	0.2302133
$\delta_K \times 10^3$	0.0281667	0.0004955	0.0004955	0.0262667	0.0269665	0.0567915	0.0557418	0.0567915
$\delta_J \times 10^3$	0.093931	0.0823359	0.0838748	0.0920323	0.0933087	0.1048746	0.1051371	0.1064135
$H_K \times 10^6$	10.8884	0.25044	1.00102	1.08261	0.9391	0.80748	0.75931	0.50736
$H_{KJ} \times 10^6$	-0.8352	0.13026	-0.28274	-0.18772	-0.10484	0.12086	0.14218	0.27126
$H_{JK} \times 10^6$	-3.41169	-0.206251	-0.335751	-0.284069	-0.297041	-0.453931	-0.453436	-0.472431
$H_J \times 10^6$	0.691271	0.042743	0.069666	0.067758	0.064769	0.098670	0.106712	0.101479
$h_K \times 10^6$	1.9794	0.26488	-0.02057	0.19993	0.24523	0.43393	0.43393	0.49678
$h_{JK} \times 10^6$	-0.61172	-0.06254	-0.09018	-0.05505	-0.07564	-0.10509	-0.07018	-0.11121
$h_J \times 10^6$	0.35172	0.0214389	0.0302753	0.0333466	0.0326818	0.0495669	0.052722	0.051331
$L_K \times 10^9$	-0.6857	-0.508	-0.508	-0.6857	-0.6857	-0.8634	-0.8634	-0.8634
$L_{KKJ} \times 10^9$	0.8387	0.6142	0.6142	0.8387	0.8018	0.9894	1.0263	0.9894
$L_{JK} \times 10^9$	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663	-0.2663
$L_{JJK} \times 10^9$	0.00151	0.04652	0.04652	0.00151	0.0116	-0.02332	-0.03341	-0.02332
$L_J \times 10^9$	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532	-0.009532
$l_K \times 10^9$	-0.3257	-0.2317	-0.2317	-0.3256	-0.3256	-0.4194	-0.4194	-0.4194
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343	-0.0343
$l_{JK} \times 10^9$	-0.00439	0.01142	0.01142	-0.00439	-0.00439	-0.0202	-0.0202	-0.0202
$l_J \times 10^9$	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783	-0.004783
$P_K \times 10^{12}$	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873	-0.873
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353	0.353
$p_K \times 10^{12}$	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049	0.2049

3.2 Глобальное описание спектра высокого разрешения молекулы HDS

В данном параграфе приведены результаты теоретического исследования колебательно-вращательных спектров еще одной важной изотопической модификации сероводорода - молекулы HDS. Спектр высокого разрешения в диапазоне 3700 - 7300 см^{-1} также был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR в университете наук и технологий Китая (Хефэй, КНР) (рисунок 3.7). Ранее в литературе были известны исследования 12-ти полос этой молекулы [62]-[68]. Анализ чисто вращательного спектра приведен в [62]; самая нижняя по энергии полоса ν_2 была рассмотрена в работах [64], [65]; в статьях [63] и [66] были опубликованы исследования полос $\nu_3/\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_1/2\nu_1/\nu_2 + \nu_3$; совокупность колебательных полос $2\nu_2$, $3\nu_2$, $2\nu_3$, $3\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ рассматривалась в [67], [68]. В нашем исследовании впервые был проведен анализ всех остальных колебательно-вращательных полос, соответствующих дважды и трижды возбужденным колебательным квантам (за исключением $2\nu_1 + \nu_3$, которая была слишком слабой в экспериментальном спектре), а также $2\nu_2 + 2\nu_3$. Статистическая информация как о наших, так и ранее выполненных работах приведена в таблице 3.6. В отличие от двух ранее рассмотренных молекул, изотопмер HDS обладает более низкой симметрией (группа симметрии изоморфна C_s). Как следствие, все три колебания в молекуле являются полносимметричными. Все колебательные состояния также полносимметричны, а колебательно-вращательные состояния могут быть только двух типов: симметричные и антисимметричные. Еще одним следствием низкой симметрии молекулы является то, что все колебательно-вращательные полосы являются гибридными и в них возможны одновременно переходы а- и b-типов. Анализ всей совокупности из 20 колебательных состояний молекулы HDS был проведен на основе процедуры глобального фитинга [69], описанного выше в данной главе. Однако, изменение симметрии молекулы повлекло за собой и необходимость модификации как математической модели, так и алгоритма и программ расчета. Одним из следствий уменьшения симметрии молекулы является то, что меняется структура резонансных блоков гамильтониана. В частности, отдельные ранее в молекулах XH_2 симметрии C_{2v} блоки резонансов типа Ферми и Кориолиса теперь, в силу свойств симметрии, оказываются объединенными в один резонансный блок

$$H^{vv'} = H^{vv'+} = H_F^{vv'} + H_C^{vv'}. \quad (3.14)$$

Вид операторов $H_F^{vv'}$ и $H_C^{vv'}$ при этом не изменяется по сравнению с операторами из предыдущего раздела. Однако, из-за того, что изменение симметрии приводит к непропорциональному изменению гармонических частот молекулы, дополнительно происходит качественное изменение и типов резонансных взаимодействий. В частности, оказывается, что в молекуле HDS возникает новый по сравнению с ранее рассмотренными резонанс между состояниями (ν_1, ν_2, ν_3) и $(\nu_1 \pm 2, \nu_2 \mp 1, \nu_3 \mp 1)$. Этот новый резонанс также описывается формулой (3.14), в которой части $H_F^{vv'}$ и $H_C^{vv'}$ следует взять из предыдущего раздела. Соответствующие

коэффициенты $a^{vv'}$, $b_y^{vv'}$, и $b_{xz}^{vv'}$ имеют вид

$$\begin{aligned} a^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} &= b_{xz}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = \mp b_y^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{(2v_1 + 1 \pm 1)(2v_1 + 1 \pm 3)(2v_2 + 1 \mp 1)(2v_3 + 1 \mp 1)}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Для параметров $F_{\dots}^{vv'}$ и $C_{\dots}^{vv'}$ в результате использования высоких порядков операторной теории возмущений и расчетов с помощью MAPLE получены следующие простые зависимости от колебательных квантовых чисел

$$F_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = F_{\dots} + \sum_{\lambda} f_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} f_{\dots}^{\lambda\mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots, \quad (3.16)$$

и

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 \ v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1} = C_{\dots} + \sum_{\lambda} c_{\dots}^{\lambda} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} c_{\dots}^{\lambda\mu} \phi_{\lambda} \phi_{\mu} + \dots, \quad (3.17)$$

где $\phi_1 = (v_1 + \frac{1}{2} \pm 1)$, $\phi_2 = (v_2 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})$; $\phi_3 = (v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})$.

Выполненный в рамках данной модели совместный анализ 2984-х колебательно - вращательных энергий 20-ти колебательных состояний с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 23$, $K_a^{макс.} = 11$ (что соответствует почти 10000 линий поглощения) позволил нам определить 143 параметра, которые, как и в предыдущих разделах, позволяют воспроизвести все экспериментальные данные с точностями, близкими к погрешностям эксперимента. Полученные в результате решения задачи параметры приведены в таблицах 3.7 и 3.8. В качестве иллюстрации качества полученных результатов небольшой фрагмент из определенных из эксперимента энергетических уровней приведен в таблице 3.9. Здесь же приведены экспериментальные погрешности в найденных энергиях и разности Δ между экспериментальными значениями энергий и теоретически рассчитанными с параметрами из таблиц 3.7, 3.8. Можно видеть вполне удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических результатов. Два фрагмента спектра (рисунки 3.8 и 3.9) иллюстрируют проведенную идентификацию линий.

Из полученных на основе глобального фитинга параметров, описывающих всю совокупность из 20 колебательных состояний, можно рассчитать спектроскопические постоянные отдельно для каждого из них. Так в таблице 3.10, в которой приведены спектроскопические параметры для некоторых из рассматриваемых состояний, можно видеть хорошее согласие постоянных различных состояний друг с другом, что соответствует основному принципу колебательно-вращательной теории.

В заключение данного раздела заметим, что все что было сказано о преимуществах модели “глобального фитинга” перед традиционной моделью эффективных операторов в предыдущем параграфе может быть повторено и в отношении модифицированной модели данного параграфа.

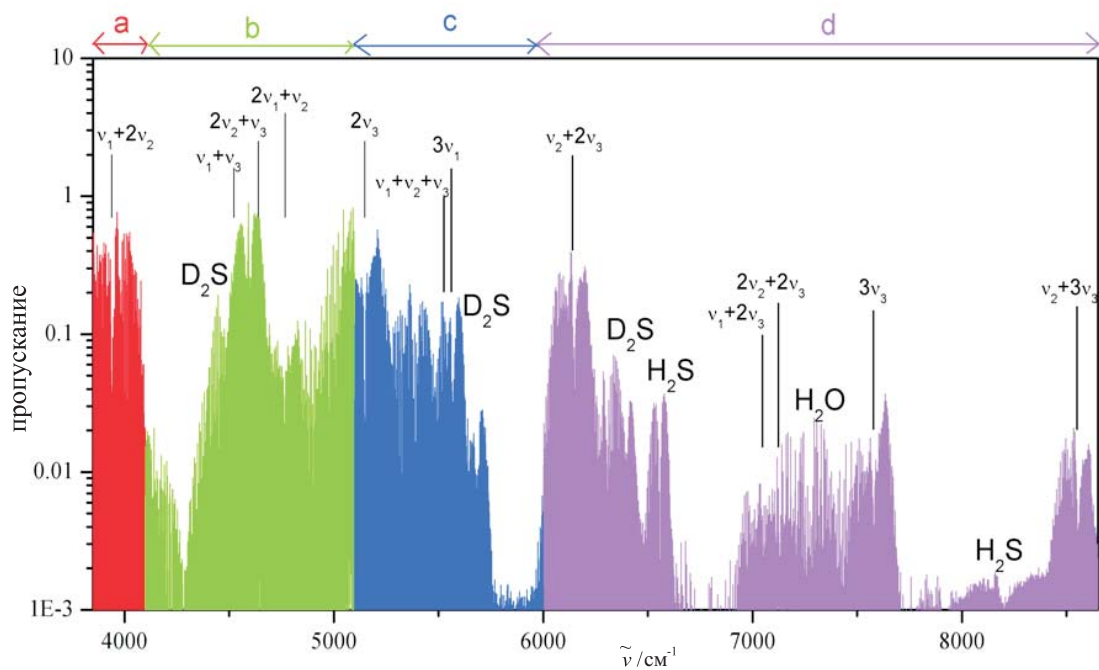


Рисунок 3.7: Обзорный спектр молекулы HDS

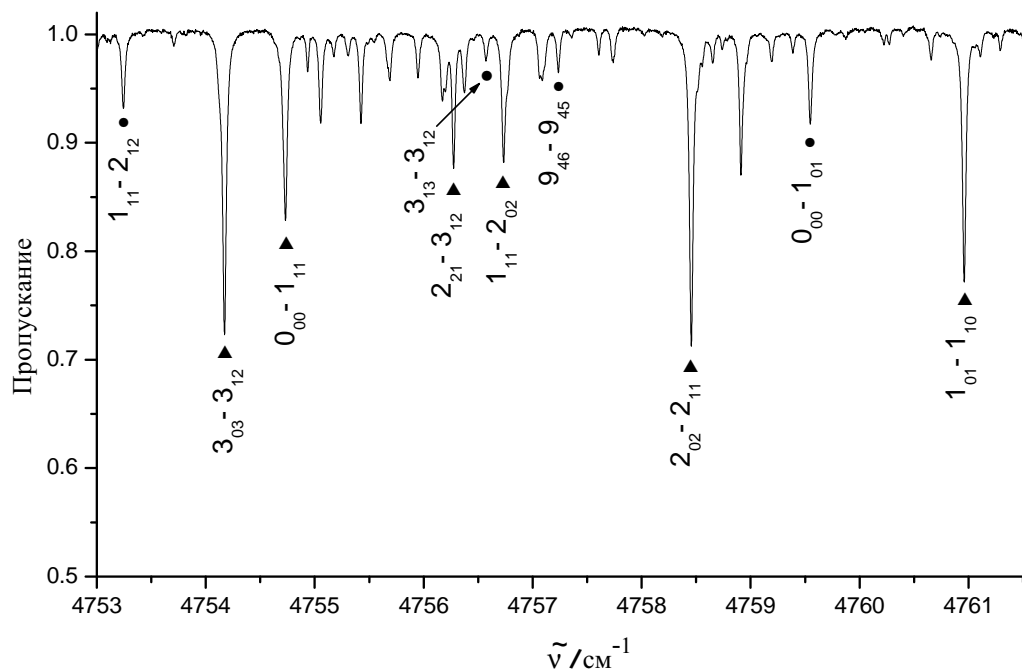


Рисунок 3.8: Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы HDS в области полосы $2\nu_1 + \nu_2$. Линии относящиеся к *a*- и *b* типу отмечены темными треугольниками и окружностями, соответственно. Слабые не отмеченные линии принадлежат молекуле D₂S.

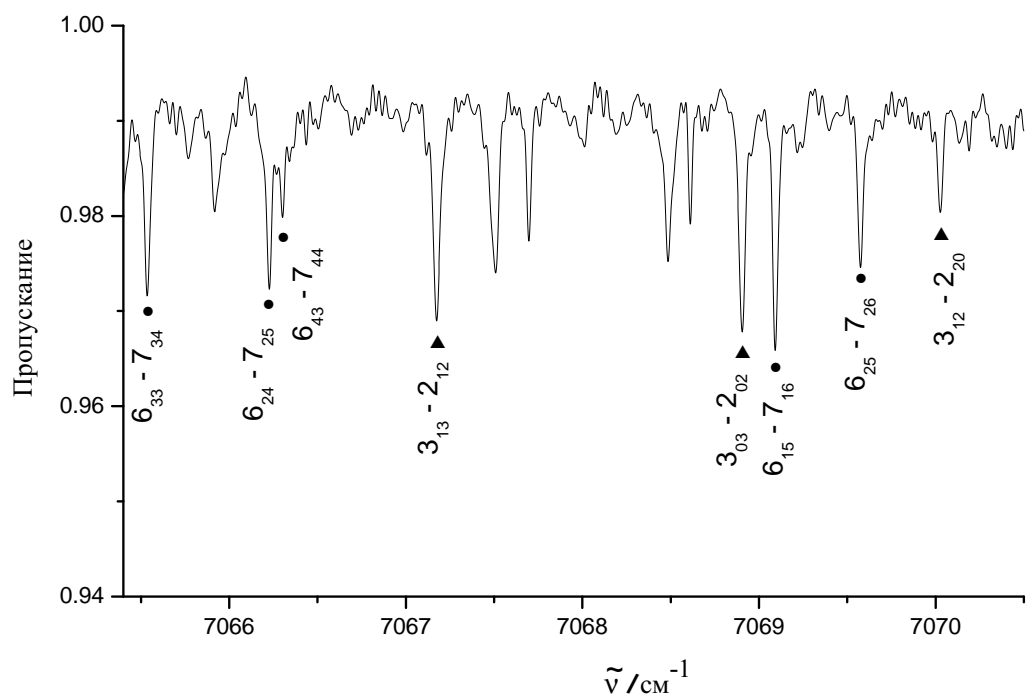


Рисунок 3.9: Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы HDS в области слабых полос $\nu_1 + 2\nu_3$ и $2\nu_2 + 2\nu_3$; линии отмечены треугольниками и окружностями, соответственно. Не отмеченные линии относятся к одной из полос молекулы D_2S .

Таблица 3.6: Статинформация об исследуемых полосах молекулы HDS

Полоса	Центр, см^{-1}		Число переходов	Число уровней	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$	$rms,$ 10^3 см^{-1}	ссылки
	расч.[179]	эксп.						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ν_2	1032.66	1032.71556	1400	229	22	10	0.4	[70]
ν_1	1902.71	1902.85624	1000	268	23	10	0.5	[72]
$2\nu_2$	2056.87	2056.96580	600	154	19	8	0.4	[73]
ν_3	2621.89	2621.45594	600	178	15	11	0.3	[71]
$\nu_1 + \nu_2$	2924.88	2924.97773	900	185	22	9	0.4	[71]
$3\nu_2$	3071.97	3072.49232	400	112	18	6	0.3	[73]
$\nu_2 + \nu_3$	3635.47	3634.33224	550	252	21	11	0.6	[72]
$2\nu_1$	3756.02	3756.32989	250	118	15	6	0.6	[72]
$\nu_1 + 2\nu_2$	3938.67	3938.63701	350	86	15	7	1.5	наша
$\nu_1 + \nu_3$	4523.20	4522.65030	750	213	21	11	1.2	наша
$2\nu_2 + \nu_3$	4640.64	4638.86437	300	109	19	10	1.6	наша
$2\nu_1 + \nu_2$	4767.10	4767.69431	800	187	19	10	1.6	наша
$2\nu_3$	5147.97	5147.35539	900	236	23	11	1.2	[74]
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	5526.28	5525.26664	30	15	7	4	3.3	наша
$3\nu_1$	5559.95	5560.54225	30	13	8	1	3.3	наша
$\nu_2 + 2\nu_3$	6141.30	6139.73928	600	248	20	12	1.5	[74]
$\nu_1 + 2\nu_3$	7047.88	7047.15309	150	66	10	5	1.2	наша
$2\nu_2 + 2\nu_3$	7126.26	7123.89641	150	71	16	6	2.0	наша
$3\nu_3$	7578.22	7577.84009	500	128	20	6	1.5	[74]
$\nu_2 + 3\nu_3$	8550.18	8548.90007	200	116	17	6	2.6	[74]

Таблица 3.7: Поправки к вращательным и центробежным параметрам молекулы HDS (в см^{-1})^{a)}

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$a^1 \times 10$	-0.104900(128)	$c^{233} \times 10^3$	-0.01935(156)	$\delta_K^{112} \times 10^6$	-0.962(137)
$a^2 \times 10$	2.659921(283)	$c^{333} \times 10^3$	-0.012690(924)	$\delta_K^{222} \times 10^6$	1.1811(986)
$a^3 \times 10$	-2.881338(101)	$\Delta_K^1 \times 10^4$	-0.07456(233)	$\delta_K^{233} \times 10^6$	-0.8839(805)
$a^{11} \times 10^2$	0.021946(478)	$\Delta_K^2 \times 10^4$	0.62012(578)	$\delta_K^{333} \times 10^6$	-0.2744(481)
$a^{13} \times 10^2$	0.24201(450)	$\Delta_K^3 \times 10^4$	-0.09414(194)	$\delta_J^1 \times 10^4$	-0.0061782(268)
$a^{22} \times 10^2$	0.89707(221)	$\Delta_K^{12} \times 10^5$	-0.2377(201)	$\delta_J^2 \times 10^4$	0.059401(409)
$a^{23} \times 10^2$	-1.08528(226)	$\Delta_K^{13} \times 10^5$	0.3654(170)	$\delta_J^3 \times 10^4$	0.0044335(721)
$a^{33} \times 10^2$	0.066068(932)	$\Delta_K^{22} \times 10^5$	1.2949(353)	$\delta_J^{12} \times 10^5$	-0.03255(279)
$a^{112} \times 10^3$	-0.36158(564)	$\Delta_K^{23} \times 10^5$	-0.3837(329)	$\delta_J^{22} \times 10^5$	0.04126(418)
$a^{122} \times 10^3$	0.07114(788)	$\Delta_K^{112} \times 10^6$	-0.670(119)	$\delta_J^{23} \times 10^5$	0.02088(132)
$a^{133} \times 10^3$	-0.2183(411)	$\Delta_K^{233} \times 10^6$	-1.363(106)	$\delta_J^{122} \times 10^6$	0.1907(279)
$a^{222} \times 10^3$	0.31437(422)	$\Delta_{JK}^1 \times 10^4$	-0.02305(100)	$\delta_J^{222} \times 10^6$	0.0682(102)
$a^{223} \times 10^3$	-0.6787(136)	$\Delta_{JK}^2 \times 10^4$	0.74509(339)	$\delta_J^{233} \times 10^6$	0.01957(478)
$a^{233} \times 10^3$	-0.16062(720)	$\Delta_{JK}^3 \times 10^4$	-0.04404(119)	$H_K^1 \times 10^6$	-0.02043(202)
$a^{333} \times 10^3$	-0.04181(267)	$\Delta_{JK}^{13} \times 10^5$	-0.5331(750)	$H_K^2 \times 10^6$	0.28656(796)
$b^1 \times 10$	-0.9948924(377)	$\Delta_{JK}^{22} \times 10^5$	0.8751(236)	$H_K^3 \times 10^6$	0.03166(196)
$b^2 \times 10$	0.893061(214)	$\Delta_{JK}^{112} \times 10^6$	0.5000(721)	$H_K^{22} \times 10^7$	1.1254(626)
$b^3 \times 10$	0.0031291(498)	$\Delta_{JK}^{133} \times 10^6$	5.964(766)	$H_K^{23} \times 10^7$	-0.4663(366)
$b^{11} \times 10^2$	0.005084(222)	$\Delta_{JK}^{223} \times 10^6$	-1.584(154)	$H_{KJ}^1 \times 10^6$	0.00917(135)
$b^{12} \times 10^2$	-0.309792(513)	$\Delta_{JK}^{233} \times 10^6$	0.9741(680)	$H_{KJ}^2 \times 10^6$	-0.34241(816)
$b^{22} \times 10^2$	0.29570(223)	$\Delta_J^1 \times 10^4$	-0.009558(211)	$H_{KJ}^3 \times 10^6$	-0.04647(211)
$b^{23} \times 10^2$	0.18770(106)	$\Delta_J^2 \times 10^4$	0.114468(795)	$H_{KJ}^{22} \times 10^7$	-0.9447(664)
$b^{33} \times 10^2$	-0.000960(144)	$\Delta_J^3 \times 10^4$	0.004373(162)	$H_{KJ}^{23} \times 10^7$	0.4764(325)
$b^{133} \times 10^3$	0.07898(370)	$\Delta_J^{12} \times 10^5$	-0.06591(547)	$H_{JK}^2 \times 10^6$	0.12320(270)
$b^{222} \times 10^3$	0.12810(529)	$\Delta_J^{13} \times 10^5$	0.00557(105)	$H_{JK}^3 \times 10^6$	0.011340(650)
$b^{223} \times 10^3$	0.04138(519)	$\Delta_J^{22} \times 10^5$	0.08416(819)	$H_{JK}^{22} \times 10^7$	0.4356(236)
$b^{233} \times 10^3$	0.09844(275)	$\Delta_J^{23} \times 10^5$	0.04334(172)	$H_J^2 \times 10^6$	0.0029400(830)
$c^1 \times 10$	-0.3872959(350)	$\Delta_J^{33} \times 10^5$	0.3490(370)	$h_K^1 \times 10^6$	0.03368(371)
$c^2 \times 10$	-0.3463424(438)	$\Delta_J^{122} \times 10^6$	0.3625(553)	$h_K^2 \times 10^6$	0.45311(945)
$c^3 \times 10$	-0.2883940(458)	$\Delta_J^{222} \times 10^6$	0.1216(199)	$h_K^3 \times 10^6$	-0.02572(290)
$c^{11} \times 10^2$	-0.003463(200)	$\delta_K^1 \times 10^4$	0.024595(616)	$h_K^{11} \times 10^7$	0.2145(346)
$c^{12} \times 10^2$	-0.05023(121)	$\delta_K^2 \times 10^4$	1.60787(497)	$h_K^{22} \times 10^7$	1.0041(761)
$c^{13} \times 10^2$	0.023956(355)	$\delta_K^3 \times 10^4$	-0.06410(222)	$h_K^{23} \times 10^7$	-0.8253(372)
$c^{22} \times 10^2$	0.016330(188)	$\delta_K^{12} \times 10^5$	0.2614(222)	$h_{JK}^2 \times 10^6$	0.05716(147)
$c^{33} \times 10^2$	-0.034548(396)	$\delta_K^{13} \times 10^5$	0.1713(137)	$h_{JK}^3 \times 10^6$	0.005134(387)
$c^{112} \times 10^3$	0.05923(306)	$\delta_K^{22} \times 10^5$	1.2915(482)	$h_{JK}^{22} \times 10^7$	0.1493(120)
$c^{122} \times 10^3$	-0.06807(974)	$\delta_K^{23} \times 10^5$	-0.2450(185)	$h_J^2 \times 10^6$	0.0014459(423)
		$\delta_K^{33} \times 10^5$	0.1014(195)		

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

Таблица 3.8: Параметры резонансных взаимодействий в модели “глобального описания” в молекуле HDS (в см^{-1})^{a)}

резонансы типа Ферми F^{v_1, v_2, v_3} $v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1$					
$F_J \times 10^2$	0.16384(862)	F_0	-0.68 ^{b)}	$F_{xyJ} \times 10^5$	0.1706(277)
		$F_{xy} \times 10^2$	0.17704(610)		
резонансы типа Кориолиса C^{v_1, v_2, v_3} $v_1 \pm 2, v_2 \mp 1, v_3 \mp 1$					
Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
$C_y \times 10$	-0.5644(461)	$c_y^2 \times 10$	-0.1165(178)	$c_y^3 \times 10$	0.4546(234)
$c_{yK}^3 \times 10^3$	-0.4437(256)	$C_{yJ} \times 10^3$	0.07571(790)	$C_{yJK} \times 10^5$	-0.2065(125)
$C_{xz} \times 10^4$	0.24204(981)	$C_{xzK} \times 10^4$	0.21295(766)		

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

^{b)} Фиксирован значению, рассчитанному с помощью параметров потенциальной функции.

Таблица 3.9: Экспериментальные уровни некоторых колебательных состояний молекулы HDS (в см^{-1})^a.

			(010)			(100)			(020)			(001)		
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
0	0	0	1032.71519	3	-47	1902.85686		62	2056.96568		-12	2621.45588	16	-6
1	0	1	1040.93056	4	-46	1910.87555	4	2	2065.24611	4	8	2629.58443	12	-13
1	1	1	1045.93313	3	-33	1915.78432	2	9	2070.44471	4	-3	2634.11631	9	7
1	1	0	1047.76293	4	-26	1917.42726	3	9	2072.40686	4	6	2635.84938	4	-2
2	0	2	1056.94351	4	-24	1926.56525	8	11	2081.34709	10	15	2645.43129	10	-2
2	1	2	1060.52847	5	-27	1930.17475	4	9	2085.03687	5	0	2648.63522	13	12
2	1	1	1066.01608	3	-21	1935.10220	4	4	2090.92122	2	18	2653.83323	9	3
2	2	1	1081.01578	3	-10	1949.82211	4	2	2106.50683	4	-9	2667.42222	8	5
2	2	0	1081.43132	4	-7	1950.169.5	5	4	2106.96392	16	18	2667.83060	6	6
...
8	0	8	1290.18699	2	-16	2157.92705	1	23	2313.71088	2	-15	2877.40868	7	14
8	1	8	1290.21848	5	-12	2157.96905	5	19	2313.73996	3	-16	2877.43303	16	10
8	1	7	1340.22608	5	11	2203.97244	3	-7	2366.89629	4	0	2924.22053	20	11
...
8	7	2	1616.77355	6	-11	2470.95965	27	-12	2655.72371	10	86	3177.50226	27	-19
8	7	1	1616.77365	6	-11	2470.95965	27	-18	2655.72371	10	74	3177.50226	27	-32
8	8	1	1703.84199	2	-28	2555.60955	32	-36	2746.38825	4	-39	3256.99895	9	-21
8	8	0	1703.84199	2	-28	2555.60955	32	-36	2746.38825	4	-39	3256.99895	9	-21
...
13	0	13	1658.15981	9	2	2524.06373	30	49	2679.09759	12	0	3244.67276		-50
13	1	13	1658.15981	10	-14	2524.06373	30	21	2679.09771	12	0	3244.67276		-61
13	1	12	1743.92351	13	-12	2603.39147	16	-33	2770.14790		28			
13	2	12	1743.93426	9	-10	2603.40863	3	-54	2770.15687	10	7			
...
			(200)			(120)			(101)			(021)		
0	0	0	3756.33755		8				4522.6484	14	-19	4638.8498		-2
1	0	1	3764.21867	16	12	3946.7729	3	12				4647.1031	9	-24
1	1	1	3769.21659		-20	3952.0658	19	5	4535.2636	10	-4	4651.9858		-17
1	1	0	3770.79914		-1	3953.9613	0	-4	4536.9354	10	-9	4653.9787		-47
...
6	0	6	3907.20541	13	-3	4091.0685	12	-14	4674.1608	2	-3	4791.9206	4	-6
6	1	6	3907.49510	15	-40	4091.3017	3	14	4674.3595	7	12	4792.0741	7	-6
6	1	5	3937.70202	5	-17	4126.8254	22	-30	4705.6521	6	11	4828.6500	20	4
6	2	5	3942.41628	8	15	4131.0680	17	84	4709.2992	6	2	4831.8510	5	6
...

Таблица 3.10: Спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы HDS (в см^{-1})

Parameter	(000) ^{a)}	(100)	(200)	(300)	(400)	(001)	(002)
E		1902.85624	3756.32989	5560.54225	7314.45	2621.45594	5147.35539
A	9.75178112	9.74151058	9.73167896	9.72228626	9.71333248	9.46426619	9.17782176
B	4.93213844	4.83270004	4.73336332	4.63412828	4.53499492	4.93246095	4.93280266
C	3.22570284	3.18693862	3.14810514	3.10920240	3.0702304	3.19650527	3.16654060
$\Delta_K \times 10^3$	-0.377125	-0.384581	-0.392037	-0.399493	-0.406949	-0.386539	-0.395953
$\Delta_{JK} \times 10^3$	0.956467	0.954162	0.951857	0.949552	0.947247	0.952063	0.947659
$\Delta_J \times 10^3$	0.087209	0.0862532	0.0852974	0.0843416	0.0833858	0.0876812	0.0882232
$\delta_K \times 10^3$	0.648383	0.6508422	0.6533014	0.6557606	0.6582198	0.6427126	0.6374238
$\delta_J \times 10^3$	0.0284447	0.02782688	0.02720906	0.02659124	0.02597342	0.02888805	0.0293314
$H_K \times 10^6$	0.4191	0.39867	0.37824	0.35781	0.33738	0.45076	0.48242
$H_{KJ} \times 10^6$	-0.6773	-0.66813	-0.65896	-0.64979	-0.64062	-0.72377	-0.77024
$H_{JK} \times 10^6$	0.43313	0.43313	0.43313	0.43313	0.43313	0.44447	0.45581
$H_J \times 10^6$	0.002307	0.002307	0.002307	0.002307	0.002307	0.002307	0.002307
$h_K \times 10^6$	0.9932	1.04833	1.14636	1.28729	1.47112	0.96748	0.94176
$h_{JK} \times 10^6$	0.20978	0.20978	0.20978	0.20978	0.20978	0.214914	0.220048
$h_J \times 10^6$	0.001199	0.001199	0.001199	0.001199	0.001199	0.001199	0.001199
$L_K \times 10^9$	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655
$L_{KKJ} \times 10^9$	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76
$L_{JK} \times 10^9$	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189
$L_{JJK} \times 10^9$	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201
$l_K \times 10^9$	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479
$l_{JK} \times 10^9$	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656
$P_K \times 10^{12}$	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922
$p_K \times 10^{12}$	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43

Таблица 3.10: (продолжение)

Parameter	(003)	(101)	(201)	(102)	(202)	(010)	(020)
E	7577.84009	4522.65030	6375.04	7047.15309	8898.33	1032.71556	2056.96580
A	8.89219697	9.45619745	9.44856763	9.17151822	9.16565360	10.02705829	10.32216308
B	4.93316357	4.83310153	4.73384379	4.83368018	4.73465938	5.02452964	5.12360344
C	3.13573269	3.15798061	3.11938669	3.12825550	3.08990114	3.1912319	3.15708756
$\Delta_K \times 10^3$	-0.405367	-0.390341	-0.394143	-0.396101	-0.396887	-0.302164	-0.201305
$\Delta_{JK} \times 10^3$	0.943255	0.950391	0.948719	0.958548	0.969437	1.039727	1.140489
$\Delta_J \times 10^3$	0.088835	0.0867811	0.085881	0.0873788	0.0865344	0.099619	0.1144418
$\delta_K \times 10^3$	0.6308702	0.6468848	0.6510570	0.6433090	0.6491942	0.8232661	1.0310658
$\delta_J \times 10^3$	0.02977475	0.02827023	0.02765241	0.02871358	0.02809576	0.0348656	0.0425209
$H_K \times 10^6$	0.51408	0.43033	0.40990	0.46199	0.44156	0.81820	1.44238
$H_{KJ} \times 10^6$	-0.81671	-0.71460	-0.70543	-0.76107	-0.75190	-1.11418	-1.74000
$H_{JK} \times 10^6$	0.46715	0.44447	0.44447	0.45581	0.45581	0.59989	0.85377
$H_J \times 10^6$	0.02307	0.002307	0.002307	0.002307	0.002307	0.005247	0.008187
$h_K \times 10^6$	0.91604	1.02261	1.112064	0.99689	1.09492	1.54672	2.30106
$h_{JK} \times 10^6$	0.225182	0.214914	0.214914	0.220048	0.220048	0.28187	0.38382
$h_J \times 10^6$	0.001199	0.001199	0.001199	0.001199	0.001199	0.0026449	0.0040908
$L_K \times 10^9$	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655
$L_{KKJ} \times 10^9$	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76
$L_{JK} \times 10^9$	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189
$L_{JJK} \times 10^9$	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201
$l_K \times 10^9$	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479
$l_{JK} \times 10^9$	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	0.0656
$P_K \times 10^{12}$	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922
$p_K \times 10^{12}$	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43

Таблица 3.10: (продолжение)

Parameter	(030)	(011)	(012)	(013)	(110)	(210)	(310)
E	3072.49232	3634.33224	6139.73928	8548.890007	2924.97773	4767.69431	6559.34
A	10.63898171	9.72785124	9.42939345	9.13143406	10.01649731	10.00565209	9.99452263
B	5.23012844	5.02686897	5.02942438	5.03219587	4.92199332	4.81955868	4.71722572
C	3.12326982	3.16201498	3.13199226	3.10108760	3.15195654	3.11273038	3.07355342
$\Delta_K \times 10^3$	-0.074548	-0.316778	-0.334118	-0.354184	-0.312667	-0.324510	-0.3376930
$\Delta_{JK} \times 10^3$	1.258753	1.0347133	1.0316482	1.0305317	1.0379220	1.0371172	1.0373123
$\Delta_J \times 10^3$	0.1324070	0.1005246	0.1015000	0.1025452	0.0983666	0.0971142	0.0958618
$\delta_K \times 10^3$	1.2788687	0.8139153	0.8038713	0.7904482	0.8273773	0.8295645	0.8298277
$\delta_J \times 10^3$	0.0518198	0.03550469	0.03624818	0.03699818	0.03408628	0.03330696	0.03252764
$H_K \times 10^6$	2.29164	0.80323	0.78826	0.77329	0.79777	0.77734	0.75691
$H_{KJ} \times 10^6$	-2.55476	-1.11301	-1.11184	-1.11067	-1.10501	-1.09584	-1.08667
$H_{JK} \times 10^6$	1.19477	0.61123	0.62257	0.63391	0.59989	0.59989	0.59989
$H_J \times 10^6$	0.011127	0.005247	0.005247	0.005247	0.005247	0.005247	0.005247
$h_K \times 10^6$	3.25622	1.43847	1.33022	1.22197	1.60185	1.69988	1.84081
$h_{JK} \times 10^6$	0.51563	0.287004	0.292138	0.297272	0.28187	0.28187	0.28187
$h_J \times 10^6$	0.0055367	0.0026449	0.0026449	0.0026449	0.0026449	0.0026449	0.0026449
$L_K \times 10^9$	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655
$L_{KKJ} \times 10^9$	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76
$L_{JK} \times 10^9$	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189
$L_{JJK} \times 10^9$	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201
$l_K \times 10^9$	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479
$l_{JK} \times 10^9$	0.0656	0.0656	0.0656	0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656
$P_K \times 10^{12}$	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2292
$p_K \times 10^{12}$	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43

Таблица 3.10: (продолжение)

Parameter	(120)	(220)	(021)	(022)	(111)	(121)	(211)
E	3938.63701	5769.88	4638.86437	7123.89641	5525.26664	6251.02181	7367.00
A	10.31145394	10.29973740	10.00990651	9.69807796	9.71949206	10.00139917	9.71084864
B	5.01796920	4.91243664	5.12804235	5.13289422	4.92441163	5.02248709	4.82205597
C	3.11716492	3.07740994	3.12785129	3.09777052	3.12297918	3.08816821	3.08399258
$\Delta_K \times 10^3$	-0.214855	-0.231085	-0.221119	-0.246385	-0.323627	-0.231015	-0.331816
$\Delta_{JK} \times 10^3$	1.1391841	1.1398793	1.1316976	1.1268034	1.0335413	1.1310257	1.0333695
$\Delta_J \times 10^3$	0.1136178	0.1127938	0.1157808	0.1171896	0.0993279	0.1150125	0.0981312
$\delta_K \times 10^3$	1.036829	1.0387442	1.0187276	1.0032354	0.8200860	1.0262068	0.8239862
$\delta_J \times 10^3$	0.04196148	0.04140206	0.04342099	0.04439936	0.0347580	0.04286157	0.03397868
$H_K \times 10^6$	1.42195	1.40152	1.38078	1.31918	0.78280	1.36035	0.76237
$H_{KJ} \times 10^6$	-1.73083	-1.72166	-1.69119	-1.64238	-1.10384	-1.68202	-1.09467
$H_{JK} \times 10^6$	0.85377	0.85377	0.86511	0.87645	0.61123	0.86511	0.61123
$H_J \times 10^6$	0.008187	0.008187	0.008187	0.008187	0.005247	0.008187	0.005247
$h_K \times 10^6$	2.35619	2.45422	2.11028	1.91950	1.49736	2.16541	1.59163
$h_{JK} \times 10^6$	0.38382	0.38382	0.388954	0.394088	0.287004	0.388954	0.287004
$h_J \times 10^6$	0.0040908	0.0040908	0.0040908	0.0040908	0.0026449	0.0040908	0.0026449
$L_K \times 10^9$	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655	-2.655
$L_{KKJ} \times 10^9$	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76
$L_{JK} \times 10^9$	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189	-1.189
$L_{JJK} \times 10^9$	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201	-0.1201
$l_K \times 10^9$	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722	-1.722
$l_{KJ} \times 10^9$	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479	-0.479
$l_{JK} \times 10^9$	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	-0.0656	0.0656	0.0656
$P_K \times 10^{12}$	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922	0.2922
$p_K \times 10^{12}$	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43	-6.43

a) Из работы [62].

3.3 SPGF (“Спектроскопический потенциал - глобальный фитинг”) метод: применение к анализу спектров сероводо

Как отмечалось выше, решение задачи описания спектров высокого разрешения молекул возможно на различном уровне общности. Мы уже упоминали традиционный метод эффективных операторов, параметры которого позволяют описывать вращательную структуру только отдельных совокупностей колебательных полос молекулы. Рассмотренный в данной главе диссертации метод “глобального фитинга” представляет собой более высокий уровень описания спектров молекулы, поскольку его параметры дают возможность корректно воспроизводить и предсказывать уже всю колебательно-вращательную структуру данной молекулы. В то же время, для описания колебательно-вращательных спектров иных изотопомеров данной молекулы даже в рамках метода “глобального фитинга” требуются свои собственные наборы параметров. Наконец, самыми оптимальными являются параметры потенциальной функции, поскольку они позволяют описывать одним и тем же набором параметров спектры всех без исключения изотопических модификаций молекулы. Иллюстрацией справедливости данного утверждения применительно к колебательно-вращательной структуре изотопомеров служит результат полученный в этом параграфе с помощью SPGF-метода (Spectroscopic Potential - Global Fit).

Как отмечалось в параграфах 3.1 - 3.2, метод “глобального фитинга” позволяет определить с высокой точностью различного порядка малости поправки к вращательным и центробежным параметрам основного колебательного состояния молекулы, а также различного типа резонансные параметры и поправки к ним. Одновременно из решения этой же задачи определяются с высокой точностью и центры колебательно - вращательных полос. С другой стороны, именно центры полос являются исходной информацией для определения параметров потенциальной функции молекулы. В связи с этим представляется интересным проделать следующий шаг в направлении разработки общей схемы описания колебательно - вращательных спектров многоатомных молекул. Поясним суть предлагаемого метода на примере трех изотопомеров молекулы сероводорода. Колебательно-вращательные спектры каждой из трех модификаций описываются своим отдельным набором вращательных, центробежных, резонансных параметров модели “глобального фитинга”. При этом, все центры полос всех трех изотопических модификаций в модели “глобального фитинга” рассматриваются как независимые параметры. Давайте теперь эти последние (центры полос) будем описывать в рамках модели параграфа 3.2. Более того, все наиболее важные параметры модели “глобального фитинга” всех трех изотопических модификаций молекулы определим в виде функций параметров потенциальной функции. В качестве таких “наиболее важных параметров модели глобального фитинга” могут быть использованы такие параметры, аналитическую зависимость которых от параметров потенциальной функции можно получить на основе операторной теории возмущений. Такие формулы без особых затруднений могут быть получены, например, для коэффициентов при первых и вторых степенях колебательных квантовых чисел во вращательных параметрах; для коэффициентов при первых степенях колебательных квантовых чисел в квартичных центробежных постоянных; для главных вкладов и в ряде случаев для коэффициентов при первых степенях колебательных квантовых чисел в параметрах некоторых из резонансов Кориолиса- и Ферми-типа (в частности для резонанса Дарлинг-Деннисона). Как следствие, все центры полос и наибольшие из параметров моделей “глобального фитинга” для всех трех изотопомеров перестают быть независимыми параметрами, а определяются через параметры единой потенциальной функции. Это означает, в свою очередь, что данный метод позволяет расширить задачу определения потенциальной функции молекулы и привлечь для ее решения помимо центров полос еще и информацию о значениях колебательно - вращательных энергий всех трех изотопических модификаций. Параметры же более высоких порядков малости в модели “глобального фитинга” всех изотопомеров, для которых аналитическую зависимость от потенциальной

функции определить затруднительно, будут продолжаться рассматриваться как независимые варьируемые величины.

В принципе, данная процедура может быть применена к любой многоатомной молекуле. В результате нам впервые удалось описать колебательно - вращательную структуру (- колебательно - вращательные переходы со значениями квантовых чисел $J^{Макс.} = 24$ и $K_a^{Макс.} = 19$) всех известных на сегодняшний день полос поглощения одновременно для всех трех основных изотопических модификаций сероводорода, H_2S , D_2S и HDS (всего более 24000 линий) с точностями, сравнимыми с погрешностями эксперимента. При этом число параметров модели было равно 549, что не сопоставимо меньше, чем при попытке описать эти экспериментальные данные, например, в модели эффективных операторов (иные методы на современном этапе не позволяют этого сделать вообще). Полученные в итоге решения задачи параметры потенциальной функции молекулы H_2S приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11: Параметры потенциальной функции молекулы сероводорода, полученные SPGF методом

Параметр	Значение
1	2
a^H/A^{-1}	1.71729
a^D/A^{-1}	1.75556
a_{HDS}^H/A^{-1}	1.9554
a_{HDS}^D/A^{-1}	1.42589
$f_{rr}/aJ A^{-2}$	4.2860587
$f_{rr'}/aJ A^{-1}$	-0.233600
$f_{r\alpha}/aJ A^{-1}$	0.10217
$f_{\alpha\alpha}/aJ$	0.758639
$f_{rrr}/aJ A^{-3}$	-21.3027(578)
$f_{rrr'}/aJ A^{-3}$	0.9463(418)
$f_{rr\alpha}/aJ A^{-2}$	-0.4730(683)
$f_{rr'\alpha}/aJ A^{-2}$	-0.9010(865)
$f_{r\alpha\alpha}/aJ A^{-1}$	-0.5831(187)
$f_{\alpha\alpha\alpha}/aJ$	0.2006(490)
$f_{rrrr}/aJ A^{-4}$	68.973(716)
$f_{rrrr'}/aJ A^{-4}$	-0.724(183)
$f_{rrr'r'}/aJ A^{-4}$	0.2851(364)
$f_{r\alpha\alpha\alpha}/aJ A^{-1}$	-0.455(122)
$f_{rr\alpha\alpha}/aJ A^{-2}$	0.6017(528)
$y_{rrr\alpha\alpha}/aJ A^{-3}$	0.03414
r_e/A	1.336
$\alpha_e/deg.$	92.12

Глава 4

Спектроскопия высокого разрешения и внутримолекулярная потенциальная функция молекулы SO₂

Диоксид серы - одно из важнейших химических соединений, которое используется в научных исследованиях в таких областях как химия, астрофизика, атмосферная оптика, лазерная физика и т.д. SO₂, бесцветный газ с резким запахом, один из главных загрязнителей атмосферы. Диоксид серы образуется при сжигании ископаемого топлива на предприятиях топливно-энергетического комплекса и в двигателях внутреннего сгорания, а также на предприятиях нефтехимического комплекса. Уже в течение многих лет проводились спектроскопические исследования данной молекулы в микроволновой (в работе [78]), субмиллиметровой и инфракрасной областях спектра ([79] - [109]).

В данной главе выполнен теоретический анализ впервые зарегистрированных с высоким разрешением спектров поглощения молекулы SO₂ в районе второй обертоновой полосы $3\nu_1$ (3340 - 3520 см⁻¹), полос $3\nu_1+\nu_3$ и $\nu_1+3\nu_3$ (4700 - 4770 см⁻¹ и 5100-5200 см⁻¹). А также на примере анализа горячих полос $\nu_2 + 3\nu_3-\nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3-\nu_2$ молекулы SO₂ рассмотрена разработанная нами вариационная процедура для исследования очень слабых колебательно-вращательных полос [110].

Экспериментальные исследования спектров высокого разрешения выполнены в лаборатории инфракрасного излучения (университет Оулу, Финляндия) на Фурье - интерферометре Bruker - 120 HR. В экспериментах использовались образцы ³²S¹⁶O₂ с 99.9% процентным содержанием диоксида серы. Более детально условия эксперимента представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1: Экспериментальные условия регистрации Фурье-спектров высокого разрешения молекулы SO₂

Диапазон (см ⁻¹)	Давление (Па)	Приемник	Время регистрации (ч)	Оптический путь (м)	Разрешение (см ⁻¹)
3000-4000	630	InSb	85	154	0.0075
3600-3700	631	InSb	86	153.6	0.0075
4000-4100	837	InSb	49	153.6	0.0090
4650-5250	630	InSb	48	154	0.0070

4.1 Анализ колебательно-вращательного спектра поглощения полосы $3\nu_1$ молекулы SO_2

В данном параграфе впервые изучен колебательно - вращательный спектр высокого разрешения молекулы SO_2 в районе полосы $3\nu_1$.

Так как молекула SO_2 является молекулой типа асимметричного волчка с величиной асимметричного параметра $k = (2B - A - C)/(A - C) \approx -0.94$, следовательно, она близка к симметричному вытянутому волчку. SO_2 сравнительно тяжелая молекула, и несмотря на тот факт, что вращательные постоянные B и C мало отличаются, коэффициенты центробежного искажения значительно меньше, чем вклад вращательных параметров. По этой причине в исследовании используется гамильтониан Уотсона (А-редукция, I^r -представление) [49].

$$\begin{aligned}
 H^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \\
 & + [h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 \\
 & + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + [l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6, J_{xy}^2]_+ \\
 & + P_K^v J_z^{10} + P_{KKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JK}^v J_z^4 J^6 + \dots \\
 & + S_K^v J_z^{12} + S_{KKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots, \tag{4.1}
 \end{aligned}$$

Где $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ и $[A, B]_+ = AB + BA$.

В полосе $3\nu_1$ симметрии A_1 будут наблюдаться переходы b-типа. Отметим, в спектре проявляются только такие переходы, для которых сумма квантовых чисел K_a'' и K_c'' будет четной.

При анализе колебательного состояния (300) данной молекулы мы учитывали резонанс этого состояния с другими близлежащими состояниями (220) и (041), симметрия которых A_1 и B_1 , соответственно. Расстояние между полосами $3\nu_1$ и $2\nu_1 + 2\nu_2$ составляет приблизительно 100 см^{-1} , а между полосами $3\nu_1$ и $4\nu_2 + \nu_3 - 19 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, в задаче необходимо учитывать резонанс типа Ферми (2.5) и Кориолиса (2.6). Интерпретация спектра проводилась методом комбинационных разностей. Параметры основного состояния были взяты из работы [108]. Не имея возможности проинтерпретировать спектр полос $3\nu_1$ и $4\nu_2 + \nu_3$, и как следствие, получить параметры, нами была проделана предварительная оценка как центров полос и вращательных параметров, так и параметров центробежного искажения. Используя значения гармонических частот ω_λ и коэффициентов $x_{\lambda\mu}$ из работы [102], равновесных вращательных параметров X_β и колебательно-вращательных параметров α_λ^β и $\gamma_{\lambda\mu}^\beta$ из [101], были предсказаны центры полос и эффективные вращательные параметры. Для оценки параметров центробежного искажения Δ_K , Δ_{JK} , δ_K , H_K и H_{KJ} нами была выполнена линейная экстраполяция соответствующих параметров состояний (010), (020), (100), (200), (001), (002), (003), (101), (201), (110), (210), (011) и (111) (из работ [96] - [101] и [106] - [108]). Все остальные параметры были фиксированы соответствующим параметрам основного состояния [108]. Все полученные значения собраны в колонках 2, 4 и 6 таблицы 4.2, которые использовались как исходные параметры при решении обратной задачи с гамильтонианом (2.3). Для сравнения, в этой же таблице в колонках 3, 5 и 7 приведены соответствующие параметры, полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи. Видно, что параметры состояния (300) отличаются друг от друга в пределах 1σ доверительного интервала, что подтверждает тот факт, что параметры состояний (022) и (041) достоверны.

В результате проведенного анализа было проинтерпретировано около 3000 переходов полосы $3\nu_1$ с максимальным значением квантовых чисел $J=66$ и $K_a=24$. Это позволило

Таблица 4.2: Спектроскопические параметры колебательных состояний (300), (220) и (041) молекулы SO₂ (в см⁻¹)

Параметр	(300)		(220)		(041)	
	предс.	расч.	предс.	расч.	предс.	расч.
1	2	3	4	5	6	7
ν	3432.31	3432.28768(26)	3317.91	3317.17(69)	3413.18	3414.59(70)
A	2.030	2.0304887(644)	2.110	2.1071(513)	2.167	2.167
B	0.339	0.3392004(131)	0.341	0.3409(170)	0.343	0.3259(794)
C	0.289	0.2893093(110)	0.290	0.2914(169)	0.290	0.2983(791)
$\Delta_K \times 10^4$	0.907	0.9005(864)	1.088	1.088	1.286	1.286
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.347	-0.3445(678)	-0.397	-0.397	-0.478	-0.478
$\delta_K \times 10^5$	0.110	0.1116(105)	0.140	0.140	0.157	0.157
$H_K \times 10^7$	0.135	0.1348(135)	0.197	0.197	0.250	0.250
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.909	-0.9466(149)	-1.035	-1.035	-1.033	-1.033

определить более чем 900 колебательно-вращательных уровней энергии состояния (300). Полученные уровни энергии приведены в Таблице 4.3. На рисунке 4.1 представлен спектр полосы $3\nu_1$ в сравнении с более интенсивной полосой $2\nu_1 + \nu_3$, ранее изученной в работе [106]. В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены параметры эффективного гамильтониана, которые приведены в таблице 4.4. Полученный набор параметров воспроизводит исходные энергетические данные с точностью 0.00028 см⁻¹. В подтверждение правильности полученных параметров на рисунке 4.2 вместе с экспериментальным спектром (II) продемонстрирован синтетический спектр (I) полосы $3\nu_1$. Для более детального сравнения на рисунке 4.3 представлен фрагмент экспериментального (I) и синтетического (II) спектра высокого разрешения в области P - ветви. Из последнего рисунка видно, что полученные параметры хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Рисунок 4.4 иллюстрирует один из типов резонансных взаимодействий между состояниями (300) и (220). Кривые I и II показывают зависимость величины $\Delta_J = E_{[J K_a=13 K_c](300)}^{exp.} - E_{[J K_a=13 K_c](300)}^{calc.}$ как функций квантового числа J для случаев без и с учетом резонансного оператора (2.5) в гамильтониане молекулы. Из рисунка видно, что учет резонансного параметра уменьшает значение Δ .

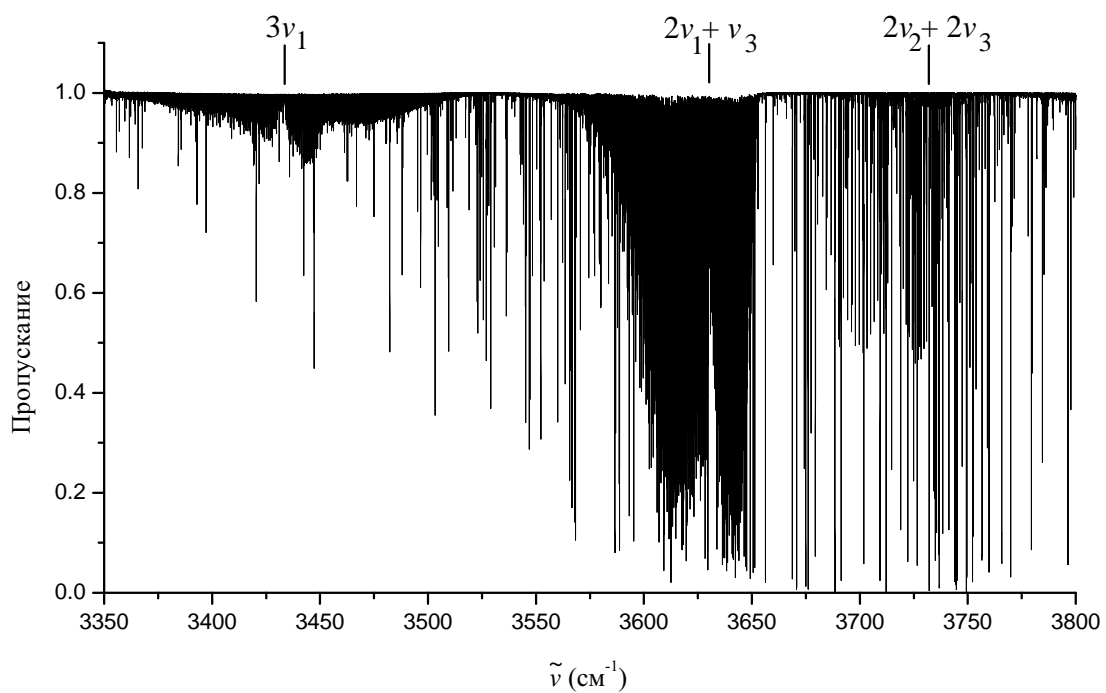


Рисунок 4.1: Спектр молекулы SO_2 в области $3350\text{-}3800\text{ см}^{-1}$.

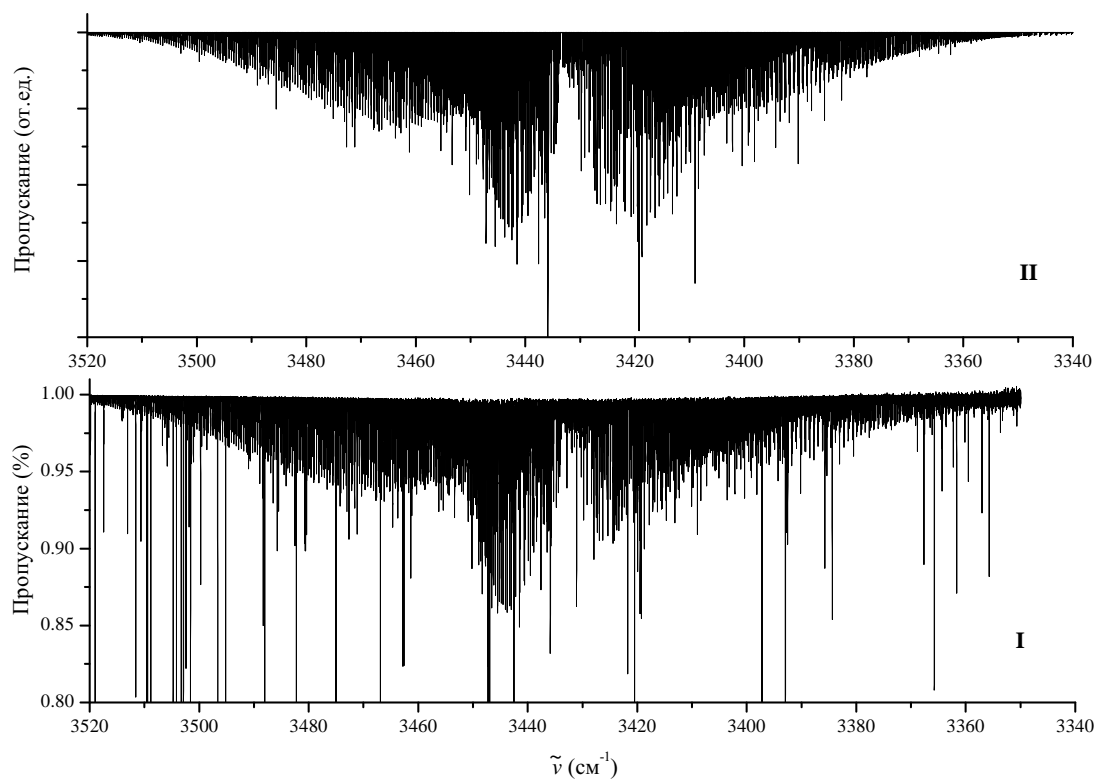


Рисунок 4.2: Вид спектра полосы $3\nu_1$ в области $3340\text{-}3520\text{ см}^{-1}$: I - экспериментальный спектр, II - синтетический спектр.

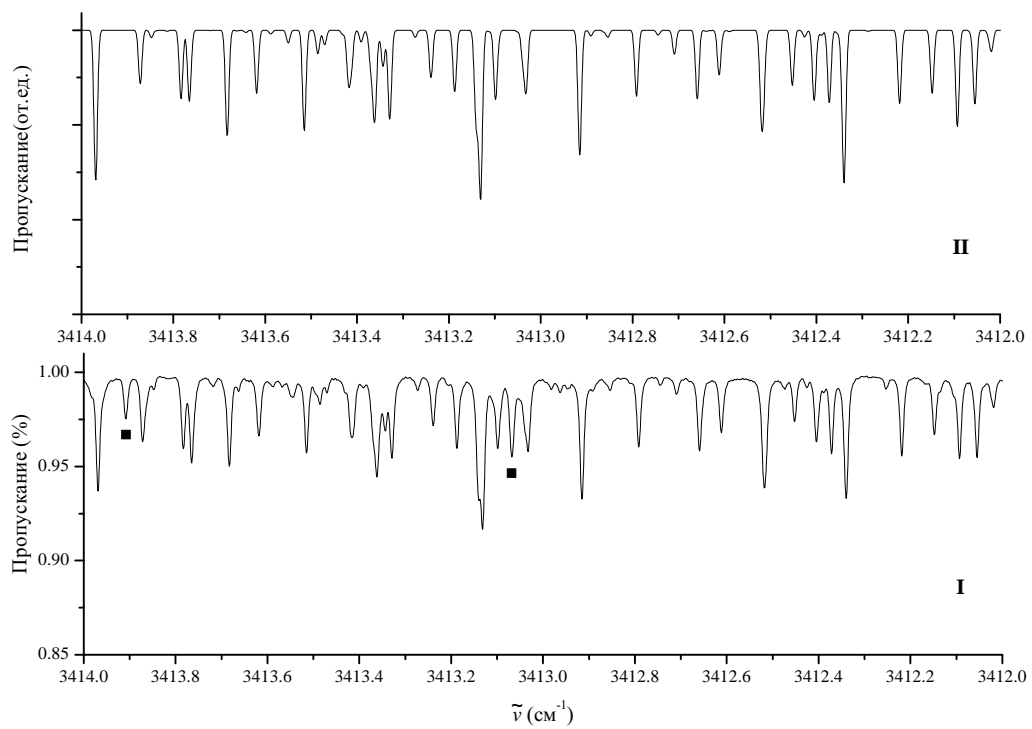


Рисунок 4.3: Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы SO₂ полосы 3ν₁ в области Р-ветви: I-экспериментальный спектр, II - синтетический спектр.

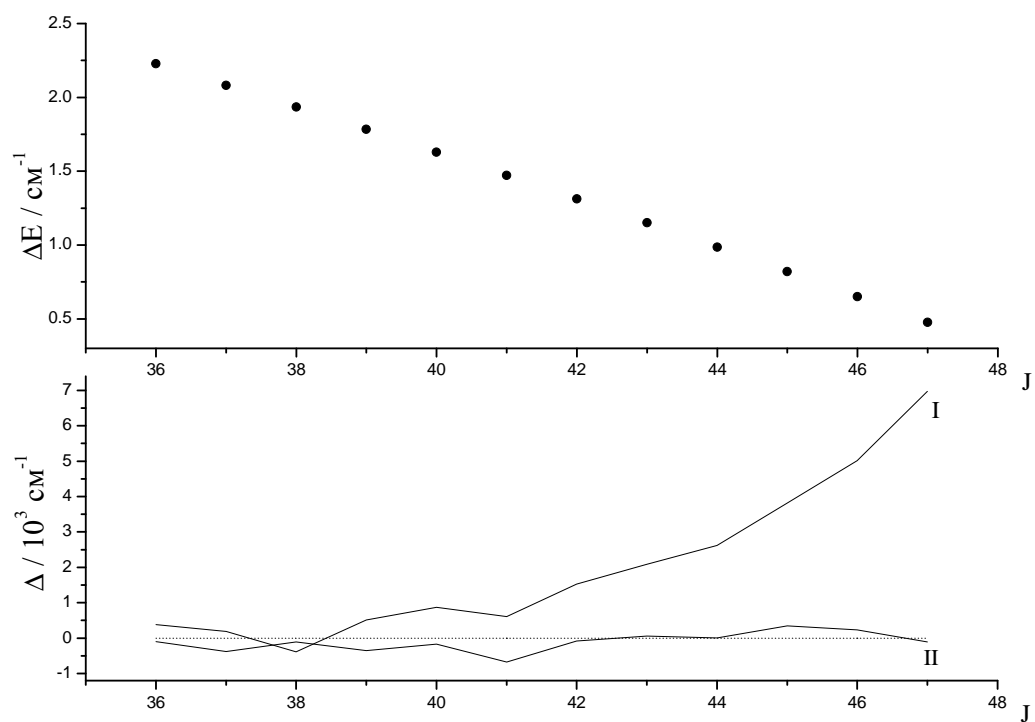


Рисунок 4.4: Резонансное взаимодействие между состояниями (300) и (220). Кривая **I** построена без учета резонанса, кривая **II** построена с учетом резонанса.

Таблица 4.3: Экспериментальные колебательно-вращательные уровни энергии колебательного состояния (300) молекулы SO₂ (в см⁻¹)^a.

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ
1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4	
1	1	1	3434.60712	17	-28	9	7	3	3544.47377	11	0	13	9	5	3627.97992	4	12
2	0	2	3434.17186	16	-25	9	8	2	3570.06736	5	13	13	10	4	3660.29015	12	26
2	1	1	3435.96397	13	-22	9	9	1	3599.02655	12	24	13	11	3	3695.92988	15	
2	2	0	3441.03765		-22	10	0	10	3466.34825	11	-6	13	12	2	3734.87841	3	-11
3	1	3	3437.62478	26	21	10	1	9	3469.80082	13	-0	13	13	1	3777.11307	17	3
3	2	2	3442.92220	20	-17	10	2	8	3474.14552	14	-18	14	0	14	3496.63521	5	-2
3	3	1	3451.49839	37	-18	10	3	7	3482.38537	19	-3	14	1	13	3502.03410	5	-14
4	0	4	3438.55645	11	3	10	4	6	3494.34026	18	-18	14	2	12	3506.46592	12	1
4	1	3	3440.53532	5	-9	10	5	5	3509.74174	17	10	14	3	11	3514.07525	13	19
4	2	2	3445.45181	29	-8	10	6	4	3528.55574	12	12	14	4	10	3525.87380	14	-1
4	3	1	3454.01485	10	-18	10	7	3	3550.76698	13	8	14	5	9	3541.23827	11	6
4	4	0	3466.01135	14	-3	10	8	2	3576.36062	5	18	14	6	8	3560.03679	15	-1
5	1	5	3443.04988	20	1	10	9	1	3605.32011	16	6	14	7	7	3582.24117	20	-6
5	2	4	3448.57576	5	-2	10	10	0	3637.62807	7	12	14	8	6	3607.83268	16	10
5	3	3	3457.16088	28	-38	11	1	11	3473.67250	15	-14	14	9	5	3636.79293	13	3
5	4	2	3469.15671		-7	11	2	10	3480.51733	27	2	14	10	4	3669.10355	24	2
5	5	1	3484.56918		69	11	3	9	3489.29655	8	-11	14	11	3	3704.74477	21	23
6	0	6	3445.41057	2	-1	11	4	8	3501.27139	4	-1	14	12	2	3743.69460	11	2
6	1	5	3447.70907	10	0	11	5	7	3516.66809	9	9	14	13	1	3785.93066	13	-11
6	2	4	3452.41720	7	-5	11	6	6	3535.47974	5	10	14	14	0	3831.42884	12	0
6	3	3	3460.93934	14	2	11	7	5	3557.69014	11	13	15	1	15	3505.91635	11	-36
6	4	2	3472.93204	24	3	11	8	4	3583.28355	18	9	15	2	14	3514.16653	4	-2
6	5	1	3488.34323	15	13	11	9	3	3612.24345	19	-3	15	3	13	3523.36592	31	-0
6	6	0	3507.16076	12	7	11	10	2	3644.55243	21	26	15	4	12	3535.33423	25	6
7	1	7	3450.87430	5	-3	11	11	1	3680.19024		21	15	5	11	3550.69347	10	2
7	2	6	3456.73295	15	0	12	0	12	3480.33896	8	3	15	6	10	3569.48543	12	8
7	3	5	3465.34581	91	-9	12	1	11	3484.66828	3	-6	15	7	9	3591.68650	25	15
7	4	4	3477.33766	30	22	12	2	10	3488.97495	8	-0	15	8	8	3617.27636		19
7	5	3	3492.74744	39	2	12	3	9	3496.93780	13	4	15	9	7	3646.23618	9	7
7	6	2	3511.56498	26	27	12	4	8	3508.83809	8	6	15	10	6	3678.54704	3	-9
7	7	1	3533.77685	11	7	12	5	7	3524.22609	31	20	15	11	5	3714.18903	7	-7
8	0	8	3454.69105	22	-8	12	6	6	3543.03446	18	16	15	12	4	3753.14054	6	2
8	1	7	3457.47109	9	-11	12	7	5	3565.24338	38	9	15	13	3	3795.37833	9	-11
8	2	6	3461.96906	39	-17	12	8	4	3590.83651	6	12	15	14	2	3840.87847	15	-4
8	3	5	3470.39215	29	9	12	9	3	3619.79678	16	8	15	15	1	3889.61481	10	-17
8	4	4	3482.37373	6	9	12	10	2	3652.10605	36	-7	16	0	16	3515.22593	3	15
8	5	3	3497.78189	18	16	12	11	1	3687.74507	2	1	16	1	15	3521.84926	4	-16
8	6	2	3516.59866	27	26	12	12	0	3726.69230	15	-2	16	2	14	3526.60669	10	-0
8	7	1	3538.81063	22	18	13	1	13	3488.62013	2	-6	16	3	13	3533.83037	9	-4
8	8	0	3564.40381	6	15	13	2	12	3496.11688	20	-23	16	4	12	3545.45772	28	-6
9	1	9	3461.08623	5	-5	13	3	11	3505.06693	9	-22	16	5	11	3560.78321	29	13
9	2	8	3467.38421	31	-5	13	4	10	3517.03426	19	18	16	6	10	3579.56614	12	20
9	3	7	3476.05666	11	5	13	5	9	3532.41553	18	-18	16	7	9	3601.76281	11	23
9	4	6	3488.04081	21	-5	13	6	8	3551.22015	14	24	16	8	8	3627.35036	19	5
9	5	5	3503.44642		7	13	7	7	3573.42696	10		16	9	7	3656.30960	13	5
9	6	4	3522.26195	20	-1	13	8	6	3599.01956	7	18	16	10	6	3688.62074	19	-4

Таблица 4.3: (продолжение)

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
16	11	5	3724.26370	30	9	19	6	14	3613.60415		3	21	13	9	3865.29379	7	-18
16	12	4	3763.21633	36	-5	19	7	13	3635.78072	11	-4	21	14	8	3910.80693	33	12
16	13	3	3805.45620	36	15	19	8	12	3661.35817	22	10	21	15	7	3959.55835	34	7
16	14	2	3850.95806	17	-13	19	9	11	3690.31274	10	11	21	16	6	4011.52093	23	-1
16	15	1	3899.69693	13	-7	19	10	10	3722.62292	6	0	21	17	5	4066.66623	8	-0
16	16	0	3951.64512		-25	19	11	9	3758.26740	17	-5	21	18	4	4124.96442		-10
17	1	17	3525.55174	3	-2	19	12	8	3797.22390	16	2	21	19	3	4186.38529		13
17	2	16	3534.64704	13	7	19	13	7	3839.46862	5	-12	21	20	2	4250.89750		92
17	3	15	3544.18681	9	-4	19	14	6	3884.97740	30	10	21	21	1	4318.46701		59
17	4	14	3556.17680	20	16	19	15	5	3933.72329	13	-28	22	0	22	3584.77258		0
17	5	13	3571.50577	6	1	19	16	4	3985.68007		-21	22	1	21	3595.46163	3	-10
17	6	12	3590.27903	3	8	19	17	3	4040.81865	12	-33	22	2	20	3602.59382	28	17
17	7	11	3612.47012	23	-7	19	19	1	4160.52304		-10	22	3	19	3609.13374	6	-12
17	8	10	3638.05532	24	11	20	0	20	3559.29065	33	2	22	4	18	3619.66068	17	13
17	9	9	3667.01350	10	15	20	1	19	3568.61000	12	4	22	5	17	3634.67235	30	-1
17	10	8	3699.32464	9	8	20	2	18	3574.71421	20	-6	22	6	16	3653.34754	5	6
17	11	7	3734.96810	27	-3	20	3	17	3581.33598	18	3	22	7	15	3675.48998	2	5
17	12	6	3773.92229	21	9	20	4	16	3592.32933	35	-22	22	8	14	3701.04830	28	-13
17	13	5	3816.16349	27	-13	20	5	15	3607.49305	10	12	22	9	13	3729.99304	16	1
17	14	4	3861.66799	28	11	20	6	14	3626.21737	13	1	22	10	12	3762.29894	17	-11
17	15	3	3910.40905	20	-6	20	7	13	3648.38435	8	-1	22	11	11	3797.94320	16	0
17	16	2	3962.35996	8	-21	20	8	12	3673.95654	6	6	22	12	10	3836.90215	14	2
17	17	1	4017.49215		-54	20	9	11	3702.90837	11	-3	22	13	9	3879.15164	8	-4
18	0	18	3536.11006	11	22	20	10	10	3735.21776	8	5	22	14	8	3924.66686	6	25
18	1	17	3544.05887	4	-13	20	11	9	3770.86256	20	16	22	15	7	3973.42054		-17
18	2	16	3549.36924	8	-1	20	12	8	3809.81984	11	2	22	16	6	4025.38631		-11
18	3	15	3556.23935		-89	20	13	7	3852.06628	14	-5	22	17	5	4080.53539	27	22
18	4	14	3567.60353	14	1	20	14	6	3897.57720	37	16	22	18	4	4138.83723		6
18	5	13	3582.86580	11	-3	20	15	5	3946.32586	7	-4	22	19	3	4200.26180	17	-1
18	6	12	3601.62497	10	7	20	16	4	3998.28551	61	-4	22	20	2	4264.77760	30	12
18	8	10	3649.39100	10	-6	20	17	3	4053.42763	21	12	22	21	1	4332.35207		30
18	9	9	3678.34769	7	3	20	18	2	4111.72200	18	-16	22	22	0	4402.95196		38
18	10	8	3710.65858	10	0	20	19	1	4173.13901		9	23	1	23	3598.41414	8	8
18	11	7	3746.30269	3	-3	20	20	0	4237.64657		33	23	2	22	3610.48210	16	-20
18	12	6	3785.25790	38	-12	21	1	21	3571.80589	9	-3	23	3	21	3621.66040	7	0
18	13	5	3827.50138	2	20	21	2	20	3582.82338	17	-6	23	4	20	3633.98529	2	11
18	14	4	3873.00741	4	-17	21	3	19	3593.35002	3	1	23	5	19	3649.20103	20	-15
18	15	3	3921.75116	8	-14	21	4	18	3605.50188	13	-1	23	6	18	3667.86485	14	6
18	16	2	3973.70517	21	2	21	5	17	3620.75435	22	1	23	7	17	3689.99263	7	0
18	17	1	4028.84038	16	-33	21	6	16	3639.46456	16	-9	23	8	16	3715.54237	37	-11
18	18	0	4087.12869		23	21	7	15	3661.62061	11	-2	23	9	15	3744.48212	15	-11
19	1	19	3547.51695	4	0	21	8	14	3687.18663	7	11	23	10	14	3776.78581	10	-3
19	2	18	3557.53925	23	26	21	9	13	3716.13520	20	6	23	11	13	3812.42933	11	9
19	3	17	3567.51966	31	3	21	10	12	3748.44304	18	0	23	12	12	3851.38848	7	-12
19	4	16	3579.56549	4	22	21	11	11	3784.08768	6	6	23	13	11	3893.63938	2	-10
19	5	15	3594.85772	9	10	21	12	10	3823.04596	16	7	23	14	10	3939.15653	30	8

Таблица 4.3: (продолжение)

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
23	15	9	3987.91250	75	-67	25	13	13	3924.50554	40	5	27	10	18	3841.04368	15	14
23	16	8	4039.88191		-6	25	14	12	3970.02617	6	-9	27	11	17	3876.67947	27	-5
23	17	7	4095.03422	10	3	25	15	11	4018.78796		-18	27	12	16	3915.63780	22	6
23	18	6	4153.33997	27	-8	25	16	10	4070.76311	10	-9	27	13	15	3957.89212	5	-9
23	19	5	4214.76901		18	25	17	9	4125.92241	13	-17	27	14	14	4003.41610	21	-18
23	20	4	4279.28892	38	3	25	18	8	4184.23639	8	2	27	15	13	4052.18308	12	-3
23	21	3	4346.86780	46	1	25	19	7	4245.67394		19	27	16	12	4104.16402		-37
23	22	2	4417.47301		61	25	20	6	4310.20360		61	27	17	11	4159.33080		-26
23	23	1	4491.06959		59	25	21	5	4377.79190		34	27	18	10	4217.65338		30
24	0	24	3612.55902	1	12	25	22	4	4448.40683		56	27	19	9	4279.09918		-27
24	1	23	3624.59099	8	-6	25	23	3	4522.01337		3	27	20	8	4343.63856		21
24	2	22	3632.95162	20	-2	25	24	2	4598.57877		27	27	21	7	4411.23786		70
24	3	21	3639.62886	16	5	26	0	26	3642.65190	8	15	27	22	6	4481.86293		33
24	4	20	3649.62747	22	-13	26	1	25	3655.99091	10	10	27	23	5	4555.48067		-14
24	5	19	3664.41415	14	-11	26	2	24	3665.72692		-11	27	24	4	4632.05761		14
24	6	18	3683.02011	6	13	26	3	23	3672.79477	6	4	28	0	28	3675.05226	9	-10
24	7	17	3705.12930	23	10	26	4	22	3682.26612	17	-4	28	1	27	3689.66420	3	4
24	8	16	3730.66901	30	6	26	5	21	3696.73185	5	0	28	2	26	3700.85824	24	-34
24	9	15	3759.60279	12	-16	26	6	20	3715.24044	12	13	28	3	25	3708.58950	45	-7
24	10	14	3791.90344	13	-11	26	7	19	3737.30550	8	4	28	4	24	3717.60991	19	-29
24	11	13	3827.54576	72	-4	26	8	18	3762.82049	24	23	28	5	23	3731.64257	10	4
24	12	12	3866.50547	16	13	26	9	17	3791.73977	28	6	28	6	22	3750.01492	13	5
24	13	11	3908.75730		-11	26	10	16	3824.03222	10	-4	28	7	21	3772.02235	10	-3
24	14	10	3954.27624	9	-9	26	11	15	3859.67096	27	11	28	8	20	3797.50493	48	12
24	15	9	4003.03558	5	-7	26	12	14	3898.62989	6	4	28	9	19	3826.40488	11	-8
24	16	8	4055.00756	14	-1	26	13	13	3940.88358	14	-17	28	10	18	3858.68626	10	-4
24	17	7	4110.16312	28	-22	26	14	12	3986.40630	7	5	28	11	17	3894.31909	27	0
24	18	6	4168.47323	7	8	26	15	11	4035.17044	10	-19	28	12	16	3933.27598	26	-14
24	19	5	4229.90643	35	27	26	16	10	4087.14861	15	-20	28	13	15	3975.53082		-8
24	20	4	4294.43080	44	5	26	17	9	4142.31178	33	-4	28	14	14	4021.05634	11	-4
24	21	3	4362.01446	45	5	26	18	8	4200.62891		-79	28	15	13	4069.82553	22	-2
24	22	2	4432.62454		55	26	19	7	4262.07168		15	28	16	12	4121.81008		18
24	23	1	4506.22607		34	26	20	6	4326.60585		31	28	17	11	4176.97971	10	-54
24	24	0	4582.78576		34	26	21	5	4394.19921	42	4	28	18	10	4235.30656		10
25	1	25	3627.33804	2	-4	26	22	4	4464.81952		35	28	19	9	4296.75762		17
25	2	24	3640.49973	16	25	26	23	3	4538.43230		58	28	20	8	4361.30167		33
25	3	23	3652.43035	14	-38	26	24	2	4615.00242		-13	28	21	7	4428.90594		48
25	4	22	3665.01046	36	17	27	1	27	3658.57584		16	28	22	6	4499.53669		21
25	5	21	3680.20285	15	-11	27	2	26	3672.86143	35	9	28	23	5	4573.16085		34
25	6	20	3698.80909	9	-1	27	3	25	3685.63980		36	28	24	4	4649.74296		-22
25	7	19	3720.90001	16	10	27	4	24	3698.56770	22	-39	29	1	29	3692.12515	3	-4
25	8	18	3746.42814	10	3	27	5	23	3713.76325	20	-14	29	2	28	3707.55688	11	5
25	9	17	3775.35532	13	-6	27	6	22	3732.30240	25	-5	29	3	27	3721.26442	18	-10
25	10	16	3807.65225	7	-6	27	7	21	3754.34606	17	16	29	4	26	3734.64546	20	9
25	11	15	3843.29295	3	-2	27	8	20	3779.84573	19	1	29	5	25	3749.88436	33	-4
25	12	14	3882.25231	3	-9	27	9	19	3808.75614	7	-3	29	6	24	3768.34981		-4

Таблица 4.3: (продолжение)

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
29	7	23	3790.33437		6	31	7	25	3828.86913	10	-3	33	11	23	3991.98416	36	19		
29	8	22	3815.79767		-17	31	8	24	3854.28727	38	6	33	12	22	4030.92762	39	-3		
29	9	21	3844.68647	6	15	31	9	23	3883.14777	5	6	33	13	21	4073.17904	21	11		
29	10	20	3876.96074	7	4	31	10	22	3915.40515	48	12	33	14	20	4118.70787	15	-10		
29	11	19	3912.58965	9	0	31	11	21	3951.02422	18	4	33	15	19	4167.48701	7	25		
29	12	18	3951.54493	13	-12	31	12	20	3989.97480	17	-6	33	16	18	4219.48556	23	20		
29	13	17	3993.79999	25	13	31	13	19	4032.22860	10	-8	33	17	17	4274.67394	14	15		
29	14	16	4039.32665	24	10	31	14	18	4077.75701	6	-9	33	18	16	4333.02180		55		
29	15	15	4088.09797	27	2	31	15	17	4126.53256	18	2	33	19	15	4394.49595		-24		
29	16	14	4140.08524	16	-8	31	16	16	4178.52581	16	7	33	20	14	4459.06615		-17		
29	17	13	4195.25935	10	0	31	17	15	4233.70688	6	-17	33	22	12	4597.35973		23		
29	18	12	4253.58984		6	31	18	14	4292.04594	14	-5	33	23	11	4671.01398		-80		
29	19	11	4315.04560		14	31	19	13	4353.51118	7	-5	34	0	34	3786.10437	11	14		
29	20	10	4379.59469		25	31	20	12	4418.07055	35	-9	34	1	33	3804.39495	21	-9		
29	21	9	4447.20462		64	31	22	10	4556.34035		41	34	2	32	3819.94534	10	7		
29	22	8	4517.84100		28	32	0	32	3746.77874	3	6	34	3	31	3831.17885	38	10		
29	23	7	4591.47048		-24	32	2	30	3777.99455	19	-24	34	4	30	3840.01091	2	-3		
30	0	30	3709.76137		6	32	3	29	3787.84530	13	-20	34	5	29	3852.19011	18	-7		
30	2	28	3738.29333	29	-5	32	4	28	3796.48975	11	6	34	6	28	3869.75098	32	-19		
30	3	27	3746.96018	12	-1	32	5	27	3809.34050	26	18	34	7	27	3891.46014	5	-1		
30	4	26	3755.68315	28	-11	32	6	26	3827.25947	27	6	34	8	26	3916.78540	42	7		
30	5	25	3769.16910	11	2	32	7	25	3849.09475	17	-15	34	9	25	3945.59015	18	-8		
30	6	24	3787.35147	30	9	32	8	24	3874.48454	51	18	34	10	24	3977.81283	3	-11		
30	7	23	3809.28408	19	6	32	9	23	3903.32824	6	1	34	11	23	4013.41128	24	16		
30	8	22	3834.72498	32	-24	32	10	22	3935.57528	10	-2	34	12	22	4052.35054	29	21		
30	9	21	3863.60054	12	5	32	11	21	3971.18840	17	4	34	13	21	4094.59962	7	-5		
30	10	20	3895.86694	18	6	32	12	20	4010.13567	34	-17	34	14	20	4140.12892		39		
30	11	19	3931.49125	5	-6	32	13	19	4052.38837	49	-24	34	15	19	4188.90837		-29		
30	12	18	3970.44439	21	-23	32	14	18	4097.91741	38	-8	34	16	18	4240.90994		16		
30	13	17	4012.69891	26	-19	32	15	17	4146.69454	12	-16	34	17	17	4296.10174	8	9		
30	14	16	4058.22678	22	-1	32	16	16	4198.69067	43	1	34	18	16	4354.45333	19	-2		
30	15	15	4107.00010	24	-18	32	17	15	4253.87562		5	34	19	15	4415.93328		10		
30	16	14	4158.99060	9	-1	32	18	14	4312.21882	16	4	34	20	14	4480.50869		-6		
30	17	13	4214.16840		10	32	19	13	4373.68906		21	34	21	13	4548.14715		18		
30	18	12	4272.50306		9	32	20	12	4438.25350		-8	34	22	12	4618.81400		-15		
30	19	11	4333.96400		59	32	24	8	4726.79171		-12	34	23	11	4692.47547		-61		
30	20	10	4398.51738		-18	33	1	33	3766.15532		18	35	1	35	3806.63369	16	2		
30	21	9	4466.13345		80	33	2	32	3783.91659	9	-10	35	2	34	3825.57018	18	13		
30	22	8	4536.77595		71	33	3	31	3799.67986	2	0	35	3	33	3842.43277	7	1		
30	23	7	4610.41126		-9	33	4	30	3814.28701	4	-7	35	4	32	3857.80920	44	-2		
30	24	6	4687.00698		43	33	5	29	3829.80208	10	10	35	5	31	3873.58675	25	15		
31	1	31	3727.98519		-16	33	6	28	3848.12613	7	9	35	6	30	3891.86275		-6		
31	3	29	3759.28484	23	24	33	7	27	3869.95466	23	-7	35	7	29	3913.59563	23	15		
31	4	28	3773.22495	11	-13	33	8	26	3895.31700	19	21	35	8	28	3938.88970	5	-2		
31	5	27	3788.56568		40	33	9	25	3924.14246	22	15	35	9	27	3967.67215	12	-11		
31	6	26	3806.95616	10	-6	33	10	24	3956.37796	27	8	35	10	26	3999.88028	11	-38		

Таблица 4.3: (продолжение)

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
35	11	25	4035.47011	22	16	37	13	25	4162.64490	29	11	39	17	23	4412.68370	18	-4
35	12	24	4074.40405	13	9	37	14	24	4208.17081	12	5	39	18	22	4471.05575		-1
35	13	23	4116.65094		6	37	15	23	4256.95342	26	5	39	19	21	4532.56003		14
35	14	22	4162.17920	17	3	37	16	22	4308.96102		3	40	0	40	3917.92518	27	14
35	15	21	4210.96037	4	-4	37	17	21	4364.16266		6	40	1	39	3939.79497	35	-20
35	16	20	4262.96401	5	10	37	18	20	4422.52670	59	-1	40	2	38	3959.31038	7	3
35	17	19	4318.15935	17	23	37	19	19	4484.02126		5	40	3	37	3975.21332	41	13
35	18	18	4376.51520		19	37	20	18	4548.61280		-50	40	4	36	3986.40204		-14
35	19	17	4438.00028		54	37	21	17	4616.26956		-8	40	5	35	3997.12650		0
35	20	16	4502.58034		-44	37	22	16	4686.95729		97	40	6	34	4012.91218	6	20
35	22	14	4640.89897		39	38	0	38	3871.67825		21	40	7	33	4033.94794	5	3
36	0	36	3827.73753	3	-1	38	1	37	3892.36075	28	2	40	8	32	4058.97474	7	2
36	1	35	3847.22774	14	-11	38	2	36	3910.59460	6	8	40	9	31	4087.60459	28	-17
36	2	34	3864.14314	28	30	38	3	35	3924.91960	28	-9	40	10	30	4119.71662	31	36
36	3	33	3876.89147	13	9	38	4	34	3935.02657		8	40	11	29	4155.24350	19	9
36	4	32	3886.20795	3	1	38	5	33	3946.06123	7	-3	40	12	28	4194.13870	36	-34
36	5	31	3897.75386		-15	38	6	32	3962.55410	23	2	40	13	27	4236.36510	19	4
36	6	30	3914.84258	21	4	38	7	31	3983.87863		-12	40	14	26	4281.88354		-30
36	7	29	3936.38572	17	-1	38	8	30	4009.02669	10	8	40	15	25	4330.66621		13
36	8	28	3961.63149	35	-2	38	9	29	4037.72597	21	-8	40	16	24	4382.67816	18	-3
36	9	27	3990.38877	8	5	38	10	28	4069.88175		-5	40	17	23	4437.88838		11
36	10	26	4022.58130	13	5	38	11	27	4105.43757	28	-5	40	19	21	4557.77304		8
36	11	25	4058.16050	3	-4	38	12	26	4144.35128	42	-4	41	1	41	3941.91329	40	-17
36	12	24	4097.08848	23	-14	38	13	25	4186.58778		19	41	2	40	3964.38516	21	-9
36	13	23	4139.33254	23	-2	38	14	24	4232.11190	35	22	41	3	39	3984.70297	71	0
36	14	22	4184.85978		-13	38	15	23	4280.89446		-7	41	4	38	4002.90116	65	11
36	15	21	4233.64194	33	-6	38	16	22	4332.90401	19	11	41	5	37	4020.08900	52	47
36	16	20	4285.64776		13	38	17	21	4388.10871	6	21	41	6	36	4038.48255		-25
36	17	19	4340.84526		-86	38	18	20	4446.47670		9	41	7	35	4059.89372	10	7
36	18	18	4399.20601	69	-14	38	19	19	4507.97605		11	41	8	34	4084.90376	6	-2
36	19	17	4460.69565		-12	38	20	18	4572.57304		-54	41	9	33	4113.49788	29	7
36	20	16	4525.28197		-36	39	1	39	3894.51296		-68	41	10	32	4145.58398	23	-25
36	21	15	4592.93328		69	39	2	38	3915.80652		7	41	11	31	4181.09525		34
36	22	14	4663.61300	29	33	39	3	37	3934.95469		-5	41	12	30	4219.97984	24	-12
37	1	37	3849.41996	10	-14	39	4	36	3952.13894	23	-9	41	13	29	4262.19968	11	-15
37	2	36	3869.53410	30	0	39	5	35	3968.74774	2	2	41	14	28	4307.71500	55	-6
37	3	35	3887.52852	5	11	39	6	34	3987.04300	3	6	41	15	27	4356.49664	16	23
37	4	34	3903.76754	20	1	39	8	32	4033.67960	15	9	41	16	26	4408.50960		11
37	5	33	3919.90722	8	6	39	9	31	4062.34751	25	2	41	17	25	4463.72241		39
37	6	32	3938.16863	6	8	39	10	30	4094.48183	19	-35	42	0	42	3966.47791	9	11
37	7	31	3959.79564		-33	39	11	29	4130.02407	17	-29	42	1	41	3989.53242		60
37	8	30	3985.00946	45	3	39	12	28	4168.92941	20	-11	42	2	40	4010.30009		17
37	9	29	4013.73949	37	-35	39	13	27	4211.16118	11	18	42	3	39	4027.74066	9	18
37	10	28	4045.91500	33	10	39	14	26	4256.68279		8	42	4	38	4040.26409		12
37	11	27	4081.48287	25	-19	39	15	25	4305.46557		13	42	5	37	4050.94253	40	26
37	12	26	4120.40424	17	-15	39	16	24	4357.47663	21	32	42	6	36	4065.94793	3	-2

Таблица 4.3: (продолжение)

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	3	4
42	7	35	4086.60408	33	-9	44	17	27	4544.99822	15	36	47	14	34	4475.93434		-14
42	8	34	4111.48033		-15	44	18	26	4603.38788		43	47	15	33	4524.70009		-33
42	9	33	4140.02758	3	-2	44	19	25	4664.91464		15	47	16	32	4576.71198		2
42	10	32	4172.08650	41	14	45	1	45	4043.62839	11	-13	47	17	31	4631.93361		-40
42	11	31	4207.57856		-44	45	2	44	4068.45679	12	10	47	18	30	4690.33203		5
42	12	30	4246.45254	43	15	45	3	43	4091.13450	64	1	48	0	48	4125.96219	31	2
42	13	29	4288.66528		-8	45	4	42	4111.51630		-31	48	1	47	4152.55439		44
42	14	28	4334.17639	2	0	45	5	41	4130.18104		4	48	2	46	4176.97693	20	-15
42	15	27	4382.95656		15	45	7	39	4170.27595		-36	48	3	45	4198.67297	22	28
42	16	26	4434.97013		-2	45	8	38	4195.03065		-21	48	4	44	4216.03832		24
42	17	25	4490.18495		3	45	10	36	4255.39983	45	-9	48	5	43	4228.49194		28
42	18	24	4548.56803		9	45	11	35	4290.82850	35	15	48	6	42	4241.45922		38
42	19	23	4610.08586		-22	45	12	34	4329.65912		-35	48	7	41	4260.25780		-29
43	1	43	3991.61908		37	45	13	33	4371.84750		15	48	8	40	4284.40229	59	-1
43	2	42	4015.26912	4	6	45	14	32	4417.34061		-35	48	9	39	4312.59193	35	8
43	3	41	4036.76405	10	5	45	16	30	4518.12798	4	22	48	10	38	4344.42984	43	-4
43	4	40	4056.03277	33	-20	45	17	29	4573.34796		20	48	11	37	4379.77664	42	4
43	5	39	4073.90771	6	5	45	18	28	4631.74065		29	48	12	36	4418.55335	45	23
43	6	38	4092.48158	12	18	45	19	27	4693.27076		-91	48	15	33	4554.93758		-21
43	7	37	4113.79831		12	46	0	46	4070.49716		-14	48	16	32	4606.94720		-42
43	8	36	4138.68642		20	46	1	45	4095.91197	38	33	48	17	31	4662.17018		-1
43	9	35	4167.19387		31	46	2	44	4119.12872	23	-3	48	18	30	4720.57050		0
43	10	34	4199.22263		-20	46	3	43	4139.46400		31	49	1	49	4154.55799	20	-14
43	11	33	4234.69558	5	-26	46	4	42	4155.15030	18	34	49	2	48	4181.73930	10	24
43	12	32	4273.55626	31	-13	46	5	41	4166.68257	25	20	49	4	46	4229.48097		45
43	13	31	4315.76176	12	4	46	6	40	4180.19255	14	-15	49	5	45	4249.99167		-7
43	14	30	4361.26782	15	0	46	7	39	4199.73866		15	49	7	43	4290.95106		-8
43	15	29	4410.04621		15	46	8	38	4224.18733		6	49	8	42	4315.42235	16	12
43	16	28	4462.06025	13	14	46	10	36	4284.44100	35	-8	49	9	41	4343.58394	25	18
43	17	27	4517.27686		-3	46	11	35	4319.84410		-24	49	11	39	4410.69315		-6
43	18	26	4575.66344		16	46	12	34	4358.65850	8	-22	49	14	36	4537.04817		-20
43	19	25	4637.18551		-42	46	13	33	4400.83723		22	49	16	34	4637.81194	25	-29
44	0	44	4017.33547		-5	46	14	32	4446.32279		12	50	0	50	4183.72937		-3
44	1	43	4041.57100	10	27	46	15	31	4495.09245		-8	50	1	49	4211.49653		-54
44	2	42	4063.57102		13	46	17	29	4602.32643		-7	50	3	47	4260.12970		39
44	3	41	4082.48993	3	19	46	18	28	4660.72156		-34	50	4	46	4237.11897		78
44	4	40	4096.53823		79	47	1	47	4097.94213	21	14	50	5	45	4292.83246	30	29
44	6	38	4121.69735		25	47	2	46	4123.94668		-35	50	6	44	4279.15557		47
44	7	37	4141.86170	11	6	47	4	44	4169.33655	38	-6	50	7	43	4323.44931	12	15
44	8	36	4166.54926	18	4	47	6	42	4208.10875		40	50	8	42	4347.20400	54	8
44	9	35	4194.99744	32	-8	47	7	41	4229.32824	9	14	50	9	41	4375.22405	45	20
44	10	34	4226.99478		81	47	8	40	4253.94159		-5	50	10	40	4406.96270		26
44	11	33	4262.44556	36	-2	47	9	39	4282.23356		23	50	12	38	4480.97590	64	-11
44	12	32	4301.29192		-13	47	10	38	4314.11750	22	-1	50	14	36	4568.55011		-33
44	14	30	4388.98941	12	7	47	12	36	4388.28982		-9	50	15	35	4617.30081		0
44	15	29	4437.76534	12	2	47	13	35	4430.45860	70	9	50	16	34	4669.30534		-39

Таблица 4.3: (продолжение)

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
50	18	32	4782.93252		9	52	15	37	4682.18088	9	-38	55	1	55	4338.21250	89	-20
51	1	51	4213.47571		-29	53	1	53	4274.69402		-53	55	3	53	4397.51305	15	-17
51	2	50	4241.83134		-41	53	2	52	4304.22457		50	55	4	52	4423.76894		31
51	3	49	4268.06513	6	21	53	3	51	4331.64075		10	55	10	46	4574.43822		0
51	6	46	4333.79322		27	53	4	50	4356.70334		27	55	11	45	4609.51047		-67
51	7	45	4355.13987		0	53	6	48	4400.35200	6	-13	56	0	56	4370.83388	65	9
51	10	42	4439.18268		-32	53	7	47	4421.88517		0	56	2	54	4431.30549		-49
51	11	41	4474.42785		-43	53	8	46	4446.10354	27	-28	56	3	53	4458.08710		-29
51	12	40	4513.13566		-22	53	10	44	4505.53597		35	56	4	52	4481.71168		54
51	15	37	4649.42643		5	53	11	43	4540.70029		-11	57	1	57	4404.02974		38
52	0	52	4243.79749		-26	53	14	40	4666.83666		-44	57	2	56	4435.90365	30	-9
52	2	50	4299.55295	2	-23	54	0	54	4306.16647		22	57	3	55	4465.68098		-39
52	3	49	4359.62570		37	54	3	51	4389.82934		55	57	11	47	4680.86283		67
52	6	46	4344.47519		4	54	4	50	4411.99174	35	14	58	1	57	4470.25863		2
52	7	45	4389.34575		60	54	7	47	4457.98079		-10	59	2	58	4505.18783		-15
52	8	44	4412.60512		75	54	8	46	4480.61948		7	60	0	60	4507.06087		-63
52	11	41	4507.24641		-74	54	9	45	4508.18078	35	-10	62	2	60	4646.13565	20	50
52	12	40	4545.92764		-54	54	10	44	4539.66973		27	64	0	64	4652.47163		29
52	14	38	4633.44438		-43	54	12	42	4613.41012		-35	66	0	66	4728.61653	15	13

^{a)} Здесь Δ - экспериментальные погрешности в значениях энергетических уровней в единицах 10^{-5} см^{-1} ; δ - разница $E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}}$, в единицах 10^{-5} см^{-1} . Δ не приведены, если энергия определена из одного перехода.

Таблица 4.4: Спектроскопические параметры колебательных состояний (300), (220), (041) и (000) молекулы SO_2 (в cm^{-1})^a.

Параметр	(300)	(220)	(041)	(000) ^b
1	2	3	4	5
E	3432.28768(26)	3317.17(69)	3414.59(70)	
A	2.0304887(644)	2.1071(513)	2.167†	2.02735433
B	0.3392004(131)	0.3409(170)	0.3259(794)	0.3441739084
C	0.2893093(110)	0.2914(169)	0.2983(791)	0.293526529
$\Delta_K \times 10^4$	0.9005(864)	1.088†	1.286†	0.8640369
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.3445(678)	-0.397†	-0.478†	-0.3901187
$\Delta_J \times 10^6$	0.2186(206)	0.220549	0.220549	0.220549
$\delta_K \times 10^5$	0.1116(105)	0.140†	0.157†	0.0846284
$\delta_J \times 10^7$	0.5627(371)	0.5674232	0.5674232	0.5674232
$H_K \times 10^7$	0.1348(135)	0.197†	0.250†	0.12375
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.9466(149)	-1.035†	-1.033†	-0.64936
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.116‡	0.116‡	0.116‡	0.116
$H_J \times 10^{12}$	0.37589‡	0.37589‡	0.37589‡	0.37589
$h_K \times 10^9$	0.5670‡	0.5670‡	0.5670‡	0.5670
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.23‡	-0.23‡	-0.23‡	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.1829‡	0.1829‡	0.1829‡	0.1829
$L_K \times 10^{11}$	-0.265‡	-0.265‡	-0.265‡	-0.265
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.180‡	0.180‡	0.180‡	0.180
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.109‡	-0.109‡	-0.109‡	-0.109
$L_{JJK} \times 10^{19}$	-0.88‡	-0.88‡	-0.88‡	-0.88
$L_J \times 10^{19}$	-0.116‡	-0.116‡	-0.116‡	-0.116
$l_K \times 10^{12}$	-0.32‡	-0.32‡	-0.32‡	-0.32
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.27‡	0.27‡	0.27‡	0.27
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.2‡	-0.2‡	-0.2‡	-0.2
$l_J \times 10^{18}$	-0.597‡	-0.597‡	-0.597‡	-0.597
$P_K \times 10^{15}$	0.649‡	0.649‡	0.649‡	0.649
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.394‡	-0.394‡	-0.394‡	-0.394
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.703‡	-0.703‡	-0.703‡	-0.703
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.778‡	0.778‡	0.778‡	0.778
$S_K \times 10^{18}$	-0.12‡	-0.12‡	-0.12‡	-0.12
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.70‡	0.70‡	0.70‡	0.70
$F_{xy}^{300-220} \times 10^4$	0.57(23)			
$(2B\zeta_y)^{300-041} \times 10^4$	0.61(21)			

^aЗначения в скобках являются 1σ статистическим доверительным интервалом. Параметры без доверительных интервалов были фиксированы предсказанным значениям. Значения, обозначенные “‡” и “†”, были фиксированы параметрами основного колебательного состояния и параметрами из Таблицы 4.2, соответственно.

^b Параметры из работы [108].

4.2 Результаты исследования вращательной структуры полос $\nu_1 + 3\nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_3$

Предметом исследования этого параграфа являются две слабые полосы молекулы SO_2 , $\nu_1 + 3\nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_3$, которые относятся к четырехкратно возбужденным валентным колебаниям и спектры высокого разрешения которых не были изучены ранее.

Экспериментальные спектры полос $\nu_1 + 3\nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_3$ представлены в верхних частях рисунков 4.5 и 4.6. Небольшие участки спектра высокого разрешения обеих полос приведены на рисунках 4.7 и 4.8 в качестве иллюстрации качества зарегистрированного спектра. Интерпретация спектра проводилась методом комбинационных разностей. Вращательные энергии были рассчитаны, используя параметры основного состояния из работы [108]. Более 1900 разрешенных переходов было проинтерпретировано в полосах $\nu_1 + 3\nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_3$. По линиям, найденным в спектре, были определены верхние колебательно-вращательные уровни энергий состояний (103) и (301), которые представлены в таблицах 4.5 и 4.6 вместе с экспериментальной погрешностью Δ . Как видно из таблиц, для колебательных состояний симметрии B_1 в спектре будут наблюдаться только вращательные уровни энергии, для которых сумма квантовых чисел K_a и K_c нечетна.

Как уже обсуждалось во многих публикациях (см. работы [99, 101, 106, 107] и [110]), существование локального резонанса является очевидным в спектрах молекулы SO_2 . Однако, как показывает анализ, в нашем случае гамильтониан молекулы изолированного состояния также является физически разумным. Изучаемые полосы очень слабые, и, следовательно, переходы с комбинацией достаточно высоких значений квантовых чисел J и K_a , соответствующих появлению локального резонанса, не наблюдаются в нашем экспериментальном спектре. В подтверждение сказанного можно сослаться на рисунок 4.4 из предыдущего параграфа. На этом рисунке видно, что для пары состояний (300)/(220), которая очень похожа на пары состояний (301)/(221) и (103)/(023), сильное резонансное взаимодействие наблюдается, начиная с $J = 40$ и $K_a = 13$. В нашем исследовании у нас нет возможности сделать интерпретацию переходов до аналогичных значений квантовых чисел J и K_a , как для состояний (301) и (103) (см. таблицы 4.5 и 4.6 параграфа 4.1), и поэтому, как уже обсуждалось выше, для изучения экспериментальных данных этих двух полос использовался гамильтониан Уотсона 4.1 (A-редукция, I^r -представление).

Начальные значения параметров были оценены следующим образом. Центры полос рассчитаны с помощью параметров потенциальной функции (см. параграф 4.3 данной главы). Эффективные вращательные параметры были предсказаны двумя способами: с одной стороны, расчет на основе параметров потенциальной функции, с другой стороны, расчет с использованием колебательно-вращательных коэффициентов α_λ^β и $\gamma_{\lambda\mu}^\beta$ из работы [101]. Параметры центробежного искажения Δ_K , Δ_{JK} , δ_K , H_K , и H_{KJ} были определены с помощью линейной экстраполяции соответствующих параметров состояний (010), (020), (100), (200), (001), (002), (003), (101), (201), (110), (210), (011) и (111) (см. работы [96] - [111]). Все оставшиеся параметры центробежного искажения были фиксированы соответствующим параметрам основного состояния [108]. Все исходные значения параметров, предсказанных как описано выше, представлены в колонках 2 и 4 таблицы 4.7, а также в колонке 4 приведены параметры основного состояния [108].

В результате решения обратной спектроскопической задачи, используя данные из таблиц 4.5 и 4.6 (479 и 471 колебательно-вращательных уровней энергии для состояний (301) и (103), соответственно), было определено 18 параметров, которые приведены в таблице 4.8 вместе с доверительными интервалами. Параметры, представленные без доверительных интервалов, были фиксированы оцененными значениями или соответствующими параметрами основного состояния. Среднеквадратичное отклонение для полосы $3\nu_1 + \nu_3$ составляет 0.0006 см^{-1} , для полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ — 0.0012 см^{-1} , что хорошо согласуется с экспериментальными погрешностями.

В качестве иллюстрации экспериментальных данных и результатов решения обратной задачи, в колонке 2 таблиц 4.5 и 4.6 представлены значения уровней энергий $E^{\text{эксп.}}$ в см^{-1} , экспериментальная погрешность Δ в колонке 3 и $\delta = (E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}})$ в колонке 4. Можно видеть хорошую корреляцию между экспериментальными и рассчитанными значениями.

Завершая параграф, хотелось бы подчеркнуть, что в качестве подтверждения корректности полученных результатов можно отметить следующее:

- (a) Хорошее согласие между предсказанными и полученными значениями спектроскопических параметров. Действительно, как видно из колонок 2, 3 и 4, 5 таблицы 4.7 существуют незначительная разница между двумя наборами параметров.
- (b) Хорошее согласие между экспериментальными и синтетическими спектрами (рисунки 4.5 – 4.8). Синтетические спектры были построены на основе данных таблицы 4.8 с двумя параметрами дипольного момента (один параметр – для одной полосы), которые позволяют оценить относительные интенсивности линий в построенных синтетических спектрах. В нашем случае, относительные интенсивности линий были рассчитаны в модели асимметричного волчка с использованием формул из работы [111].

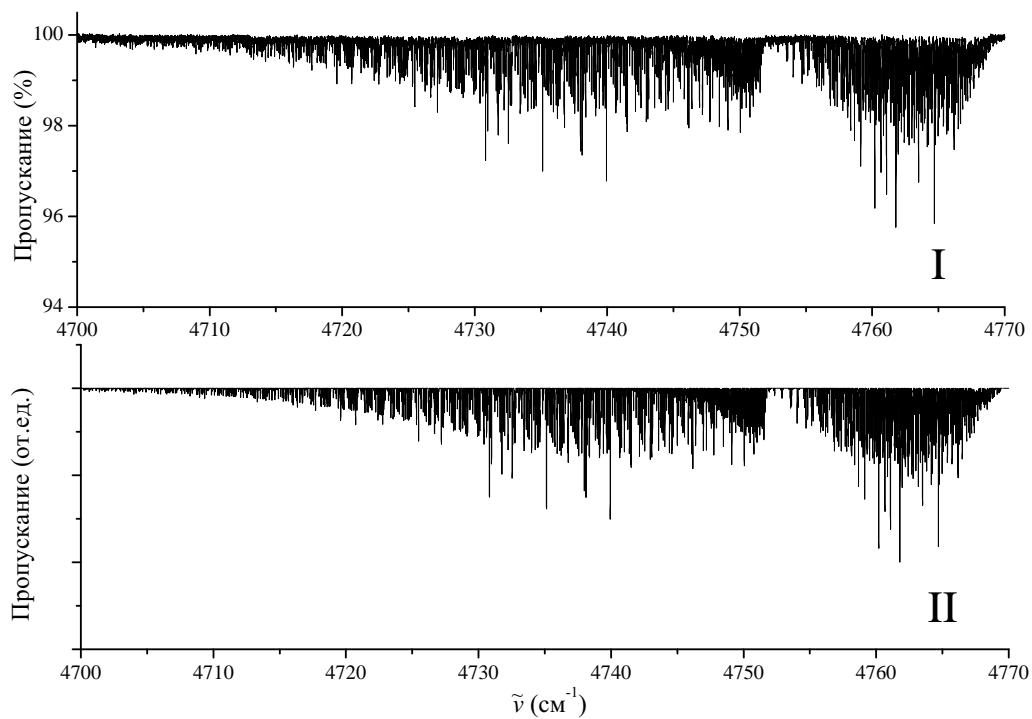


Рисунок 4.5: Вид спектра полосы $3\nu_1 + \nu_3$: **I** - экспериментальный спектр, **II** - синтетический спектр.

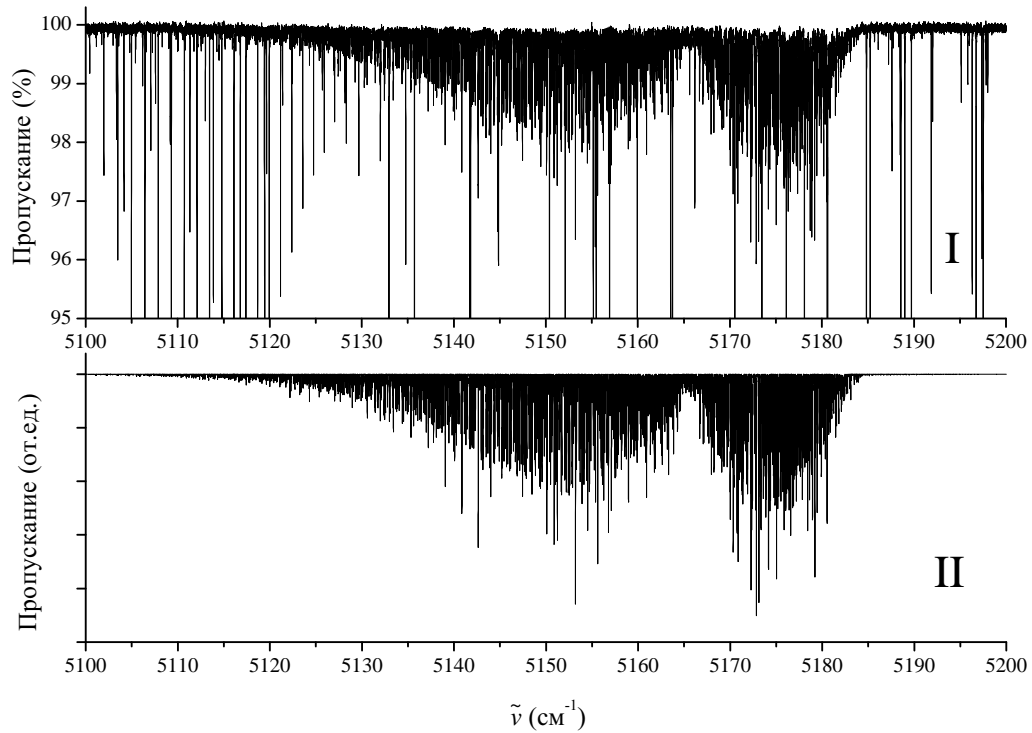


Рисунок 4.6: Вид спектра полосы $\nu_1 + 3\nu_3$: **I** - экспериментальный спектр, **II** - синтетический спектр.

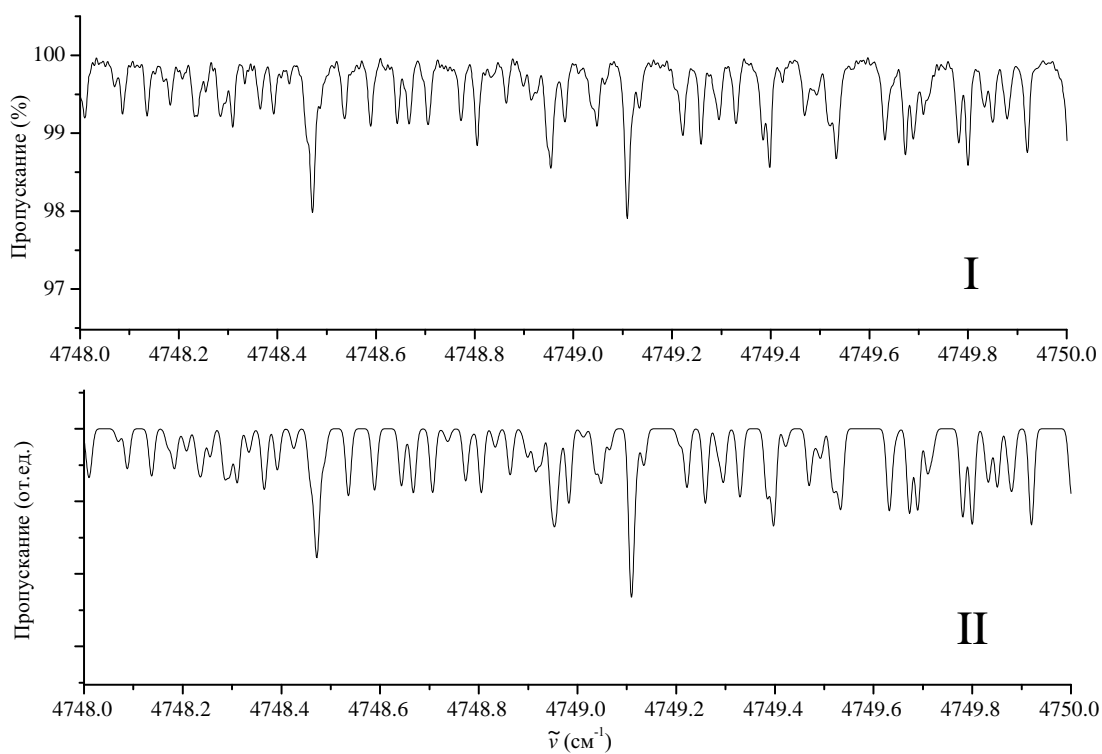


Рисунок 4.7: Фрагмент спектра высокого разрешения полосы $3\nu_1 + \nu_3$: **I** - экспериментальный спектр, **II** - синтетический спектр.

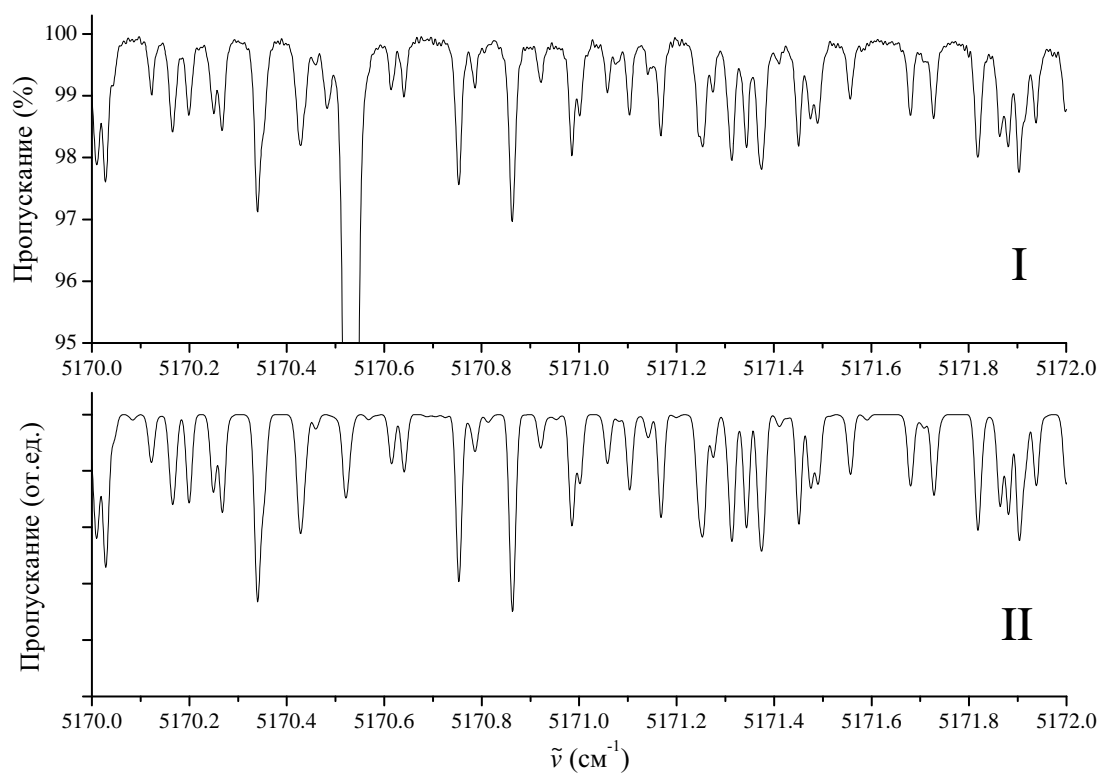


Рисунок 4.8: Фрагмент спектра высокого разрешения полосы $\nu_1 + 3\nu_3$: **I** - экспериментальный спектр, **II** - синтетический спектр.

Таблица 4.5: Экспериментальные колебательно-вращательные энергетические уровни колебательного состояния (301) молекулы SO₂ (в см⁻¹)^{a)}

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ
1			2	3	4	1			2	3	4	1			2	3	4
1	0	1	4752.3443		12	9	9	0	4916.7158	2	3	13	11	2	5012.7152		7
2	2	1	4760.3773		-4	10	1	10	4786.3618	3	0	13	12	1	5051.2045		-2
3	0	3	4755.4689	4	5	10	2	9	4792.8602	3	-1	13	13	0	5092.9408		-14
3	1	2	4757.3186	3	-3	10	3	8	4801.4792	5	-4	14	1	14	4816.1335	6	0
3	2	1	4762.2615	3	-3	10	4	7	4813.3171	2	-2	14	2	13	4823.9359	2	-2
4	1	4	4759.4223	3	2	10	5	6	4828.5371	7	4	14	3	12	4832.9044	3	0
4	2	3	4764.7604	1	1	10	6	5	4847.1287	4	4	14	4	11	4844.7282	6	-9
4	3	2	4773.2370	5	-11	10	7	4	4869.0776	4	3	14	5	10	4859.9182		-1
4	4	1	4785.0931		5	10	8	3	4894.3692	6	5	14	6	9	4878.4951	3	3
5	0	5	4761.0702	5	-8	10	9	2	4922.9862		-3	14	7	8	4900.4375	2	2
5	1	4	4763.1717	2	0	10	10	1	4954.9134		1	14	8	7	4925.7270	4	1
5	2	3	4767.9265		-6	11	0	11	4792.3216	2	3	14	9	6	4954.3457	8	-4
5	3	2	4776.3730	7	-3	11	1	10	4796.1729	2	2	14	10	5	4986.2759		-4
5	4	1	4788.2256	2	-8	11	2	9	4800.4282	2	-2	14	11	4	5021.4983		5
5	5	0	4803.4556		-1	11	3	8	4808.4347	3	-5	14	12	3	5059.9897		1
6	1	6	4766.0221		-2	11	4	7	4820.2241		-4	14	13	2	5101.7283		-8
6	2	5	4771.6400	11	-9	11	5	6	4835.4364	9	-13	14	14	1	5146.6925	8	2
6	3	4	4780.1362	2	4	11	6	5	4854.0272	7	1	15	0	15	4824.7747	1	0
6	4	3	4791.9877	2	0	11	7	4	4875.9755	6	3	15	1	14	4830.7583		-1
6	5	2	4807.2177	6	12	11	8	3	4901.2668	2	2	15	2	13	4835.2877	1	-1
6	6	1	4825.8116	3	0	11	9	2	4929.8853	2	3	15	3	12	4842.5988	4	5
7	0	7	4769.1127	2	-2	11	10	1	4961.8132		4	15	4	11	4854.1760	18	8
7	1	6	4771.6116	4	2	11	11	0	4997.0306		0	15	5	10	4869.3394	1	-2
7	2	5	4776.1516	2	-1	12	1	12	4800.0754	3	2	15	6	9	4887.9087	10	-3
7	3	4	4784.5306	3	0	12	2	11	4807.1737		-3	15	7	8	4909.8485	4	4
7	4	3	4796.3768	2	-2	12	3	10	4815.9319	4	1	15	8	7	4935.1368	5	5
7	5	2	4811.6045	12	-2	12	4	9	4827.7605	5	2	15	9	6	4963.7552	8	-1
7	6	1	4830.2005	6	10	12	5	8	4842.9678	9	-2	15	10	5	4995.6858	5	-3
7	7	0	4852.1481		-9	12	6	7	4861.5545	3	3	15	11	4	5030.9082	3	-7
8	1	8	4775.0065	2	1	12	7	6	4883.5005	6	-5	15	13	2	5111.1430		-10
8	2	7	4781.0115	4	2	12	8	5	4908.7928	7	6	15	15	0	5204.2732		-1
8	3	6	4789.5480	4	-3	12	9	4	4937.4112	3	2	16	1	16	4834.5252		-1
8	4	5	4801.3945	4	-2	12	10	3	4969.3393	6	-4	16	2	15	4843.1285		0
8	5	4	4816.6206	8	0	12	11	2	5004.5585	3	-2	16	3	14	4852.3932	4	-1
8	6	3	4835.2149	6	1	12	12	1	5043.0462		-11	16	4	13	4864.2285	11	-4
8	7	2	4857.1636	10	-7	13	0	13	4807.4040		1	16	5	12	4879.3919	2	2
8	8	1	4882.4554		2	13	1	12	4812.2342	5	4	16	6	11	4897.9528	12	-2
9	0	9	4779.5458	1	1	13	2	11	4816.5338	4	-1	16	7	10	4919.8882		4
9	1	8	4782.6209	7	7	13	3	10	4824.2207	4	4	16	8	9	4945.1744	3	3
9	2	7	4786.9738	3	-2	13	4	9	4835.9335	7	6	16	9	8	4973.7918	10	-7
9	3	6	4795.2132	4	4	13	5	8	4851.1270		-11	16	10	7	5005.7237	5	0
9	4	5	4807.0416		2	13	6	7	4869.7098	4	-2	16	11	6	5040.9478	6	3
9	5	4	4822.2642	3	-2	13	7	6	4891.6557	4	7	16	12	5	5079.4430		4
9	6	3	4840.8576	8	0	13	8	5	4916.9452	6	-4	16	14	3	5166.1557		16
9	7	2	4862.8075	2	5	13	9	4	4945.5650	2	3	16	16	1	5265.6592	14	-2
9	8	1	4888.0982		0	13	10	3	4977.4940	5	-2	17	0	17	4844.4290	2	0

Таблица 4.5: (продолжение)

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
17	1	16	4851.6929	4	-2	20	3	18	4898.8814		0	23	6	17	4985.9334	4	-1
17	2	15	4856.6673	2	-12	20	4	17	4910.8375	1	0	23	7	16	5007.7985	8	-4
17	3	14	4863.6049	4	-3	20	5	16	4925.9281	2	2	23	8	15	5033.0488	4	6
17	4	13	4874.9643	10	10	20	6	15	4944.4363	6	11	23	9	14	5061.6481	4	-3
17	6	11	4908.6275		4	20	7	14	4966.3405	7	-3	23	10	13	5093.5738		1
17	7	10	4930.5567	2	1	20	8	13	4991.6121	1	1	23	12	11	5167.3045		3
17	8	9	4955.8401	7	-2	20	9	12	5020.2233	9	-5	23	13	10	5209.0619		3
17	9	8	4984.4585	5	7	20	10	11	5052.1542		2	24	1	24	4931.2718	7	5
17	10	7	5016.3893	1	1	20	11	10	5087.3812	3	3	24	2	23	4943.8170		0
17	11	6	5051.6141	8	1	20	12	9	5125.8821		2	24	3	22	4955.2820	3	5
17	14	3	5176.8275		7	20	13	8	5167.6342	4	5	24	4	21	4967.5960	1	-3
17	15	2	5224.9970		7	20	14	7	5212.6116	4	-1	24	5	20	4982.6187	5	4
18	1	18	4855.2411		-4	21	0	21	4890.5986		-2	24	7	18	5022.8813		5
18	2	17	4864.7320	2	2	21	1	20	4900.5792		1	24	8	17	5048.1210		8
18	3	16	4874.3896	2	-2	21	2	19	4907.1609	1	0	24	9	16	5076.7152	2	3
18	4	15	4886.2636	6	-5	21	3	18	4913.6350	5	-8	24	10	15	5108.6374	6	0
18	5	14	4901.3934	1	2	21	4	17	4924.2476	1	-4	24	11	14	5143.8632	4	1
18	6	13	4919.9309	8	-10	21	5	16	4939.1564	2	4	24	12	13	5182.3678		1
18	7	12	4941.8554	8	6	21	6	15	4957.6346	10	-5	24	13	12	5224.1270		3
18	8	11	4967.1354		2	21	7	14	4979.5287	5	-5	25	0	25	4945.9418	2	-2
18	9	10	4995.7509	4	-4	21	8	13	5004.7940	10	-3	25	1	24	4958.5862		-4
18	10	9	5027.6830		3	21	9	12	5033.4030	2	-1	25	2	23	4967.6237	3	1
18	11	8	5062.9083	5	-1	21	10	11	5065.3321		0	25	3	22	4974.4140	5	0
18	12	7	5101.4065	3	-1	21	12	9	5139.0611	3	-2	25	4	21	4983.9895	11	5
18	13	6	5143.1546	2	3	21	13	8	5180.8150	5	-1	25	5	20	4998.4317	3	1
18	14	5	5188.1284		12	21	14	7	5225.7954	8	-4	25	6	19	5016.7674		-6
18	15	4	5236.2988		-9	21	15	6	5273.9764		-9	25	7	18	5038.5953		4
18	16	3	5287.6443		-4	22	1	22	4903.6196	7	5	25	8	17	5063.8231	2	4
19	0	19	4866.3690		0	22	2	21	4915.0940	2	0	25	9	16	5092.4114	6	6
19	1	18	4874.9825	2	0	22	3	20	4925.8515	19	-2	25	11	14	5159.5555		11
19	2	17	4880.6417		6	22	4	19	4937.9498	9	5	25	12	13	5198.0601		8
19	3	16	4887.2761	3	1	22	5	18	4953.0009	4	-3	25	13	12	5239.8213		15
19	4	15	4898.3135	1	-1	22	6	17	4971.4667	5	-4	26	1	26	4961.2286	2	0
19	5	14	4913.3472	2	2	22	7	16	4993.3483	4	-1	26	2	25	4974.8817	11	10
19	6	13	4931.8678	2	0	22	8	15	5018.6060	4	-3	26	3	24	4987.1489	6	-6
19	7	12	4953.7828		1	22	9	14	5047.2106	5	-6	26	4	23	4999.7704	5	-5
19	8	11	4979.0590	10	0	22	10	13	5079.1385	5	-1	26	5	22	5014.7838	7	4
19	9	10	5007.6728	8	-5	22	11	12	5114.3654		-1	26	6	21	5033.1342	4	-3
19	10	9	5039.6044		1	22	13	10	5194.6246	8	2	26	7	20	5054.9418		5
19	11	8	5074.8302	3	-4	22	14	9	5239.6074		-2	26	8	19	5080.1560	2	1
19	12	7	5113.3305	8	2	23	0	23	4917.1221	3	-1	26	9	18	5108.7364	3	0
19	13	6	5155.0803		2	23	1	22	4928.4512		-4	26	11	16	5175.8751		10
19	15	4	5248.2323		13	23	2	21	4936.1747		-2	26	12	15	5214.3793		2
19	16	3	5299.5799		5	23	3	20	4942.6870	5	1	27	0	27	4977.0588	6	-8
20	1	20	4878.2747	3	2	23	4	19	4952.7953		3	27	1	26	4990.9837		1
20	2	19	4888.7266		0	23	5	18	4967.5136	1	0	27	2	25	5001.4446		3

Таблица 4.5: (продолжение)

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
27	3	24	5008.7807	7	7	30	11	20	5247.4398		-2	34	9	26	5262.0358	6	-11		
27	4	23	5017.8656		0	30	13	18	5327.7063		10	34	10	25	5293.8846		3		
27	5	22	5031.9254	2	-2	31	0	31	5046.1919	6	6	34	12	23	5367.5586	3	3		
27	6	21	5050.1444	3	-3	31	1	30	5062.5890	4	-3	34	13	22	5409.3195		-2		
27	7	20	5071.9204	5	-4	31	3	28	5085.2222	4	-2	35	0	35	5124.5176	9	-6		
27	8	19	5097.1195		-7	31	4	27	5093.7676	6	-3	35	1	34	5143.3214	2	2		
27	9	18	5125.6925	5	6	31	5	26	5106.7299	3	4	35	2	33	5159.5190		-7		
27	10	17	5157.6021		0	31	6	25	5124.5553		3	35	3	32	5171.5258	10	8		
27	11	16	5192.8227	1	2	31	7	24	5146.1782		-2	35	4	31	5180.5101	9	-8		
27	12	15	5231.3269		-1	31	8	23	5171.2958	8	9	35	5	30	5192.1579	5	0		
27	13	14	5273.0897	3	-2	31	9	22	5199.8171	3	-2	35	6	29	5209.2430	15	-24		
28	1	28	4993.4889		-1	31	10	21	5231.6988		2	35	7	28	5230.6098	10	9		
28	2	27	5008.2729	1	-1	31	11	20	5266.9023		-13	35	8	27	5255.5954	4	-1		
28	3	26	5021.4337		-1	31	13	18	5347.1667		0	35	9	26	5284.0392		-10		
28	4	25	5034.4620	3	2	32	1	32	5064.9136		-2	35	10	25	5315.8728		-7		
28	5	24	5049.4995		2	32	3	30	5097.1636	5	-8	35	12	23	5389.5347		3		
28	6	23	5067.7795	4	-2	32	4	29	5111.3264	5	1	36	1	36	5145.5375	8	3		
28	7	22	5089.5331	2	-2	32	5	28	5126.5825	5	2	36	2	35	5164.9674	4	-3		
28	8	21	5114.7160	2	1	32	6	27	5144.7190	12	6	36	3	34	5182.3169	7	-7		
28	9	20	5143.2777	2	2	32	7	26	5166.3284	1	0	36	4	33	5198.0281		1		
28	11	18	5210.3995	2	0	32	8	25	5191.4213	13	16	36	5	32	5213.8297		-7		
28	12	17	5248.9030	7	-3	32	9	24	5219.9248		-10	36	6	31	5231.8813	3	-3		
28	13	16	5290.6663	4	-7	32	10	23	5251.7969		-1	36	8	29	5278.2552		-2		
29	0	29	5010.4765	9	6	32	12	21	5325.4918		-6	36	9	28	5306.6757		1		
29	1	28	5025.6489		2	32	13	20	5367.2570	8	8	36	10	27	5338.4899		-35		
29	2	27	5037.5790	3	-2	33	0	33	5084.2051	4	-4	37	0	37	5167.1291	2	2		
29	3	26	5045.7356	10	0	33	1	32	5101.8117	5	-2	37	1	36	5187.1205	1	1		
29	4	25	5054.4539	2	-3	33	2	31	5116.6337	3	3	37	2	35	5204.6483	11	8		
29	5	24	5068.0150		-10	33	3	30	5127.1756	9	4	37	3	34	5218.2046	6	-4		
29	6	23	5086.0710	6	2	33	4	29	5135.7964	10	-9	37	4	33	5227.8591	12	-2		
29	7	22	5107.7806	3	1	33	6	27	5165.6083	1	-1	37	5	32	5238.9417	4	2		
29	8	21	5132.9438	5	4	33	7	26	5187.1176		-17	37	6	31	5255.4851		4		
29	9	20	5161.4939		4	33	8	25	5212.1784	3	5	37	7	30	5276.6538	6	0		
29	10	19	5193.3911		-1	33	9	24	5240.6657		2	37	8	29	5301.5511		-3		
29	11	18	5228.6058	2	5	33	10	23	5272.5254		-1	37	9	28	5329.9440		1		
29	12	17	5267.1081		2	33	11	22	5307.7177		-6	37	10	27	5361.7442		1		
30	1	30	5028.0512	2	1	33	12	21	5346.2114		3	38	1	38	5189.2957	9	-6		
30	2	29	5043.9840	1	-1	33	13	20	5387.9754		16	38	2	37	5209.8996	5	6		
30	3	28	5058.1128	12	5	34	1	34	5104.0771	8	10	38	3	36	5228.3893	4	1		
30	4	27	5071.6532	2	-1	34	2	33	5122.3354		-6	38	4	35	5245.0089	16	-12		
30	5	26	5086.7659	6	-5	34	3	32	5138.5711		-4	38	5	34	5261.2374	5	-2		
30	6	25	5104.9726	2	-2	34	4	31	5153.4591		1	38	6	33	5279.3009	11	-17		
30	7	24	5126.6611	6	1	34	5	30	5168.9412	13	8	38	7	32	5300.6137	8	-4		
30	8	23	5151.8036	8	7	34	6	29	5187.0203	4	-1	38	8	31	5325.4823	16	11		
30	9	22	5180.3397		-3	34	7	28	5208.5397	10	-3	38	9	30	5353.8441	4	-2		
30	10	21	5212.2307		7	34	8	27	5233.5691		-3	38	10	29	5385.6246		-12		

Таблица 4.5: (продолжение)

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	
39	0	39	5212.0370	3	0	41	5	36	5340.7476	8	10	44	5	40	5418.3654		2
39	1	38	5233.2112	8	-2	41	8	33	5401.0945		2	44	7	38	5457.9127		-14
39	2	37	5252.0251	19	-9	41	10	31	5461.0599		4	45	0	45	5360.5376		-1
39	3	36	5267.1587	6	5	42	1	42	5283.7056	3	4	45	1	44	5385.2396	5	-8
39	4	35	5277.7813	2	0	42	2	41	5306.6529	6	-3	45	2	43	5407.7580	7	-10
39	5	34	5288.4703	2	-3	42	3	40	5327.4705	10	6	45	4	41	5442.2776	8	10
39	6	33	5304.3502	4	-2	42	5	38	5363.5274		-2	45	6	39	5467.0235		1
39	10	29	5410.1389		1	42	8	35	5427.5674		1	46	1	46	5387.2952	6	-6
40	1	40	5235.3529		3	42	10	33	5487.4671		-5	46	2	45	5412.5871	2	2
40	2	39	5257.1284		4	43	0	43	5308.7415	6	-7	46	3	44	5435.7570	3	-4
40	3	38	5276.7773		12	43	1	42	5332.2720	7	7	46	6	41	5494.4916		-4
40	4	37	5294.3829	11	13	43	2	41	5353.5743		-1	47	0	47	5414.6281	6	8
40	5	36	5311.1433	8	-5	43	3	40	5371.7467	18	-9	47	2	45	5464.2261		24
40	6	35	5329.2810	4	-5	43	4	39	5385.0633	13	-10	47	4	43	5501.7781		14
40	7	34	5350.4860		7	43	5	38	5395.7463	3	-9	48	1	48	5442.5328		7
40	9	32	5403.5460		4	43	6	37	5410.0844		-7	48	2	47	5468.9926	5	-7
40	10	31	5435.2827		-6	43	7	36	5430.2093		-23	49	0	49	5471.0089		-11
41	0	41	5259.2427	11	10	43	10	33	5514.5082	2	3	49	1	48	5498.0552	5	3
41	1	40	5281.5948		-1	44	1	44	5334.3531		-1	51	0	51	5529.6871		23
41	2	39	5301.6664		10	44	2	43	5358.4732	9	0	53	0	53	5590.6517		9
41	3	38	5318.3450		-4	44	3	42	5380.4657	19	4						
41	4	37	5330.2068		-9	44	4	41	5400.2092	14	-4						

^{a)} Здесь Δ - экспериментальные погрешности значений энергетических уровней в единицах 10^{-4} см^{-1} ; δ - разница $E^{\text{эксп.}} - E^{\text{выч.}}$, в единицах 10^{-4} см^{-1} . Δ не приведены, если энергия определена из одного перехода.

Таблица 4.6: Экспериментальные колебательно-вращательные энергетические уровни колебательного состояния (103) молекулы SO₂ (в см⁻¹)^a.

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ
1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4	
1	0	1	5165.4790		4	9	6	3	5252.5157	19	10	13	9	4	5355.3820	8	8
1	1	0	5167.1559	7	-4	9	7	2	5273.9081	6	3	13	10	3	5386.5046	17	-28
2	1	2	5168.3104		-9	9	8	1	5298.5600	23	9	13	11	2	5420.8438	6	-1
2	2	1	5173.3430	3	-5	9	9	0	5326.4549	8	10	13	12	1	5458.3729		18
3	0	3	5168.6113	1	-3	10	1	10	5199.5254	4	-5	13	13	0	5499.0687		12
3	1	2	5170.4199	3	-2	10	2	9	5205.9052	7	-4	14	1	14	5229.3586	2	0
3	2	1	5175.2329	15	3	10	3	8	5214.3143	2	-4	14	2	13	5237.0525	13	7
3	3	0	5183.4861		4	10	4	7	5225.8506	1	1	14	3	12	5245.8225	9	6
4	1	4	5172.5265	5	-2	10	5	6	5240.6821	6	-4	14	4	11	5257.3464	4	0
4	2	3	5177.7380	11	9	10	6	5	5258.8024	12	4	14	5	10	5272.1477	5	3
4	3	2	5185.9994	3	1	10	7	4	5280.1954	5	7	14	6	9	5290.2519	11	2
4	4	1	5197.5512		-6	10	8	3	5304.8474	8	11	14	7	8	5311.6385	5	3
5	0	5	5174.2272	1	0	10	9	2	5332.7442	17	23	14	8	7	5336.2890	3	3
5	1	4	5176.2883	11	-2	10	10	1	5363.8617		-30	14	9	6	5364.1883	12	19
5	2	3	5180.9138	18	4	11	0	11	5205.5348	2	2	14	10	5	5395.3112	17	-24
5	3	2	5189.1426	5	0	11	1	10	5209.3704	4	1	14	11	4	5429.6522	19	5
5	4	1	5200.6941	7	3	11	2	9	5213.5147	1	-2	14	12	3	5467.1808	9	0
5	5	0	5215.5353		-5	11	3	8	5221.2914	5	-5	14	13	2	5507.8791	2	-5
6	1	6	5179.1412	4	-8	11	4	7	5232.7763	18	1	14	14	1	5551.7245		-9
6	2	5	5184.6357	16	8	11	5	6	5247.6024		6	15	0	15	5238.0390	1	1
6	3	4	5192.9149	3	0	11	6	5	5265.7186	19	-4	15	1	14	5244.0234	9	-13
6	4	3	5204.4639		-10	11	7	4	5287.1115	3	6	15	2	13	5248.4813	7	-5
6	5	2	5219.3070	4	7	11	8	3	5311.7625	9	-3	15	3	12	5255.5595	6	9
6	6	1	5237.4293		2	11	9	2	5339.6607	12	17	15	4	11	5266.8204	4	10
7	0	7	5182.2858	1	-1	11	10	1	5370.7800		-30	15	5	10	5281.5942	3	1
7	1	6	5184.7497	2	-3	11	11	0	5405.1179	2	14	15	6	9	5299.6918	11	7
7	2	5	5189.1607	10	-13	12	1	12	5213.2673	4	-4	15	7	8	5321.0737	8	-5
7	3	4	5197.3219	3	5	12	2	11	5220.2526	5	2	15	8	7	5345.7243	2	8
7	4	3	5208.8647	10	-10	12	3	10	5228.8042	11	-7	15	9	6	5373.6231	15	20
7	5	2	5223.7065	8	5	12	4	9	5240.3327	8	7	15	10	5	5404.7463	16	-29
7	6	1	5241.8289	10	4	12	5	8	5255.1523	4	3	15	11	4	5439.0889	19	0
7	7	0	5263.2218		3	12	6	7	5273.2666	4	6	15	12	3	5476.6205		5
8	1	8	5188.1454		-6	12	7	6	5294.6570	2	2	15	13	2	5517.3210	18	-3
8	2	7	5194.0279	5	-4	12	8	5	5319.3091		6	15	14	1	5561.1675		-24
8	3	6	5202.3524	13	3	12	9	4	5347.2064	12	10	15	15	0	5608.1404		-15
8	4	5	5213.8957	13	-7	12	10	3	5378.3277	12	-28	16	1	16	5247.7875	4	5
8	5	4	5228.7348	13	-2	12	12	1	5450.1907		0	16	2	15	5256.2855	12	6
8	6	3	5246.8569	5	-1	13	0	13	5220.6409	2	2	16	3	14	5265.3608		1
8	7	2	5268.2499		-2	13	1	12	5225.4643	12	-12	16	4	13	5276.8994		4
8	8	1	5292.9025	12	15	13	2	11	5229.6711	13	-2	16	5	12	5291.6726		-7
9	0	9	5192.7374	5	-5	13	3	10	5237.1236	6	3	16	6	11	5309.7619	3	-1
9	1	8	5195.7857	4	-5	13	4	9	5248.5249	23	-20	16	7	10	5331.1407	3	-1
9	2	7	5200.0171	10	-5	13	5	8	5263.3340		2	16	8	9	5355.7877	16	-6
9	3	6	5208.0314	9	-11	13	6	7	5281.4437	5	2	16	9	8	5383.6872	7	16
9	4	5	5219.5582	12	1	13	7	6	5302.8326	3	2	16	10	7	5414.8112	18	-32
9	5	4	5234.3933	15	-4	13	8	5	5327.4838	2	0	16	11	6	5449.1559	4	4

Таблица 4.6: (продолжение)

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
16	12	5	5486.6892	7	5	19	10	9	5448.7850	24	-31	22	11	12	5522.7781	11	-1
16	13	4	5527.3933	8	8	19	11	8	5483.1317	17	-13	22	12	11	5560.3233	2	9
16	14	3	5571.2437		-4	19	12	7	5520.6730	12	9	22	13	10	5601.0424	1	8
16	15	2	5618.2186	3	-7	19	13	6	5561.3838	3	1	22	14	9	5644.9136	6	14
16	16	1	5668.2902		-28	19	14	5	5605.2452	4	6	23	0	23	5330.5483		2
17	0	17	5257.7255	1	0	19	15	4	5652.2313		8	23	1	22	5341.8427	3	3
17	1	16	5264.9924		-1	19	16	3	5702.3140	19	-21	23	2	21	5349.6059	1	-3
17	2	15	5269.9220		-7	20	1	20	5291.6212	1	0	23	3	20	5355.9871	11	9
17	3	14	5276.6344		-4	20	2	19	5301.9746		11	23	4	19	5365.7377		-8
17	5	12	5302.3878	2	-1	20	3	18	5311.9626		-2	23	5	18	5380.0410	5	4
17	6	11	5320.4650	2	2	20	4	17	5323.6345	1	0	23	6	17	5397.9820	6	-1
17	7	10	5341.8387	3	4	20	5	16	5338.3364	1	-1	23	7	16	5419.2904	5	2
17	8	9	5366.4839	1	6	20	6	15	5356.3704	6	5	23	8	15	5443.9027	20	18
17	9	8	5394.3819	17	20	20	7	14	5377.7198	6	6	23	9	14	5471.7829	14	14
17	10	7	5425.5063	20	-29	20	8	13	5402.3519	7	1	23	10	13	5502.9037	22	-28
17	11	6	5459.8521	8	4	20	9	12	5430.2448	16	13	23	11	12	5537.2532	5	1
17	12	5	5497.3863		-6	20	10	11	5461.3701	15	-24	23	12	11	5574.7992	5	5
17	13	4	5538.0950	10	17	20	12	9	5533.2599		7	23	13	10	5615.5213	8	10
17	14	3	5581.9462		-17	20	13	8	5573.9737	10	4	24	1	24	5344.7205	3	3
17	15	2	5628.9267		1	20	16	5	5714.9166		-4	24	2	23	5357.1640	4	-3
17	16	1	5679.0023		-18	21	0	21	5303.9762	2	1	24	3	22	5368.4896	2	1
18	1	18	5268.5439	1	3	21	1	20	5313.9386	5	-4	24	4	21	5380.5462	6	7
18	2	17	5277.9320	1	-2	21	2	19	5320.5361		0	24	5	20	5395.1844		1
18	3	16	5287.4127		5	21	3	18	5326.8366		-5	24	6	19	5413.1231	12	10
18	4	15	5298.9940		-2	21	4	17	5337.0986	1	-3	24	7	18	5434.4134		0
18	5	14	5313.7350	6	5	21	5	16	5351.6024	2	0	24	8	17	5459.0154	4	12
18	6	13	5331.8002	5	1	21	6	15	5369.6063	6	4	24	9	16	5486.8908	13	15
18	7	12	5353.1670	2	0	21	7	14	5390.9437	1	3	24	10	15	5518.0094	20	-25
18	8	11	5377.8094	2	7	21	8	13	5415.5696		-5	24	11	14	5552.3588	6	7
18	9	10	5405.7067	22	25	21	9	12	5443.4596	18	8	24	12	13	5589.9052	7	4
18	10	9	5436.8300	23	-38	21	11	10	5508.9341	5	9	24	13	12	5630.6310	18	23
18	11	8	5471.1769	7	-6	21	12	9	5546.4758	4	-1	24	14	11	5674.5076		18
18	12	7	5508.7146	6	-1	21	13	8	5587.1934	4	8	25	0	25	5359.4219	2	1
18	13	6	5549.4238	18	1	21	14	7	5631.0610	8	10	25	1	24	5372.0117	5	-3
18	14	5	5593.2820	2	6	21	15	6	5678.0550		14	25	2	23	5381.1040	5	-7
18	15	4	5640.2633	3	-4	21	16	5	5728.1506		28	25	3	22	5387.8117	4	-7
19	0	19	5279.7032		1	22	1	22	5317.0143	4	-3	25	4	21	5397.0386	14	-9
19	1	18	5288.3128	3	8	22	2	21	5328.3901	2	1	25	5	20	5411.0481	5	-7
19	2	17	5293.9560	4	-5	22	3	20	5338.9952	2	0	25	6	19	5428.9020		-3
19	3	16	5300.3858	4	-11	22	4	19	5350.8200	3	3	25	7	18	5450.1713	1	6
19	4	15	5311.0852	2	2	22	5	18	5365.4845	5	-2	25	8	17	5474.7607	5	10
19	5	14	5325.7213	2	-1	22	6	17	5383.4756	2	-1	25	9	16	5502.6297		13
19	6	13	5343.7686		2	22	7	16	5404.8005	1	2	25	10	15	5533.7452	21	-27
19	7	12	5365.1283		11	22	8	15	5429.4185	15	-11	25	11	14	5568.0933	11	0
19	8	11	5389.7654	3	5	22	9	14	5457.3062	21	15	25	13	12	5646.3683	20	14
19	9	10	5417.6596	6	9	22	10	13	5488.4284		-32	25	14	11	5690.2488	12	16

Таблица 4.6: (продолжение)

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
26	1	26	5374.7350	6	-3	29	9	20	5571.9034	12	16	33	8	25	5623.5265	3	1		
26	2	25	5388.2825	3	5	29	10	19	5602.9976		-33	33	9	24	5651.2957		17		
26	3	24	5400.4237	2	2	29	11	18	5637.3383	11	6	33	11	24	5716.6740	5	9		
26	4	23	5412.8038	2	0	29	12	17	5674.8866		13	34	1	34	5517.8608		-3		
26	5	22	5427.4395	2	0	30	1	30	5441.6875		-4	34	2	33	5535.9842		-11		
26	6	21	5445.3138		-2	30	2	29	5457.5023	11	0	34	3	32	5552.1174		1		
26	7	20	5466.5622		1	30	3	28	5471.5194	9	-14	34	4	31	5566.8485	3	-2		
26	8	19	5491.1381		3	30	4	27	5484.8624	2	-1	34	5	30	5582.0206		2		
26	9	18	5519.0006	11	16	30	5	26	5499.6233	1	-2	34	6	29	5599.6354	10	-13		
26	10	17	5550.1110	26	-37	30	6	25	5517.3551	3	3	34	7	28	5620.5931		12		
26	11	16	5584.4586		-2	30	7	24	5538.4827	13	12	34	8	27	5644.9776	9	-4		
26	12	15	5622.0057		-12	30	8	23	5562.9838		9	34	9	26	5672.7263		12		
26	14	13	5706.6203		21	30	9	22	5590.8019	10	13	34	10	25	5703.7717	20	-29		
27	0	27	5390.5990	3	4	30	10	21	5621.8893		-28	35	0	35	5538.3420	25	-26		
27	1	26	5404.4491		-4	30	11	20	5656.2252	5	-1	35	1	34	5557.0139		12		
27	2	25	5414.9674		-5	31	0	31	5459.8645	15	9	35	2	33	5573.1853		-8		
27	3	24	5422.2749	1	-5	31	1	30	5476.1562	7	7	35	3	32	5585.3252	14	11		
27	4	23	5431.0384	10	5	31	2	29	5489.5765	5	-3	35	4	31	5594.2422	4	-7		
27	5	22	5444.6435	1	-3	31	3	28	5498.8919	4	-2	35	5	30	5605.4254	7	-4		
27	6	21	5462.3730	4	1	31	4	27	5507.2168	11	2	35	6	29	5621.9450		3		
27	7	20	5483.5888	3	1	31	5	26	5519.6896		-2	35	7	28	5642.7244	5	-9		
27	8	19	5508.1497		8	31	6	25	5536.9969		-8	35	8	27	5667.0634		-28		
27	11	16	5601.4548	3	2	31	7	24	5558.0540	2	0	35	9	26	5694.7917	12	17		
27	12	15	5639.0025		-4	31	8	23	5582.5300	7	8	36	1	36	5559.4043	3	6		
27	13	14	5679.7335	6	8	31	9	22	5610.3333		13	36	2	35	5578.6889	4	3		
28	1	28	5407.0583		1	31	10	21	5641.4128	20	-22	36	3	34	5595.9337	3	0		
28	3	26	5434.7745	3	-2	31	11	20	5675.7438	6	2	36	4	33	5611.5073	3	-2		
28	4	25	5447.5813	3	-4	32	1	32	5478.6218	12	-3	36	5	32	5627.0282	25	11		
28	5	24	5462.2521	3	-5	32	2	31	5495.5894	14	7	36	7	30	5665.4813	8	11		
28	6	23	5480.0569		4	32	3	30	5510.6415	3	3	36	8	29	5689.7907	2	7		
28	7	22	5501.2499	8	-2	32	4	29	5524.6263		6	36	9	28	5717.4899		9		
28	8	21	5525.7938		7	32	5	28	5539.5487	4	1	36	10	27	5748.5055	22	-34		
28	9	20	5553.6357	5	3	32	6	27	5557.2136	12	0	37	0	37	5581.0376	10	-5		
28	10	19	5584.7382	23	-28	32	7	26	5578.2617		12	37	1	36	5600.8830	6	-2		
28	11	18	5619.0820	8	11	32	8	25	5602.7108	6	7	37	3	34	5632.0496	3	1		
28	12	17	5656.6310		20	32	9	24	5630.4981	15	17	37	4	33	5641.7220	20	7		
28	13	16	5697.3619		16	32	10	23	5661.5662		-33	37	5	32	5652.3867	8	-12		
29	0	29	5424.0788	36	-3	32	11	22	5695.8928	8	-1	37	6	31	5668.3322	6	3		
29	1	28	5439.1606		-8	33	0	33	5497.9520	11	1	37	7	30	5688.9042	4	1		
29	2	27	5451.1412		22	33	1	32	5515.4375	10	-2	37	8	29	5713.1543		20		
29	3	26	5459.3231		6	33	2	31	5530.2601	13	-4	37	9	28	5740.8229	14	5		
29	4	25	5467.7603	2	-5	33	3	30	5540.9157	7	-4	37	10	27	5771.8221		-28		
29	5	24	5480.8478	2	-2	33	4	29	5549.3901		2	38	1	38	5603.2497		7		
29	6	23	5498.4021		5	33	5	28	5561.2032	2	-4	38	2	37	5623.6967	6	7		
29	7	22	5519.5490		7	33	6	27	5578.1734	2	-1	38	3	36	5642.0763		-12		
29	8	21	5544.0725	10	15	33	7	26	5599.1116		6	38	4	35	5658.5776	10	-2		

Таблица 4.6: (продолжение)

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ
1			2	3	4	1			2	3	4	1			2	3	4
38	5	34	5674.5528	7	4	40	6	35	5742.3032		13	43	3	40	5785.6965	13	7
38	6	33	5692.1826	8	2	40	7	34	5762.9460	7	1	43	4	39	5799.2240		26
38	7	32	5712.9294		- 7	40	8	33	5787.0627	25	12	43	5	38	5809.7653		13
38	8	31	5737.1497	4	- 2	41	0	41	5673.3293	23	-33	43	6	37	5823.4812		7
38	9	30	5764.7906	7	1	41	1	40	5695.5172	9	12	44	1	44	5748.5940		11
39	0	39	5626.0351	17	5	41	2	39	5715.4946	12	- 4	44	2	43	5772.5258	9	3
39	1	38	5647.0502		- 5	41	3	38	5732.2586		0	44	4	41	5814.0371	14	17
39	2	37	5665.7931		- 2	41	4	37	5744.2833	13	-18	44	6	39	5850.1998		- 4
39	3	36	5681.0386	7	- 3	41	6	35	5769.0664		8	45	0	45	5774.8303	7	10
39	4	35	5691.7586	6	-10	41	7	34	5788.9936		12	45	1	44	5799.3400	9	1
39	5	34	5702.1052	12	-12	42	1	42	5697.8445		0	45	2	43	5821.7346		4
39	6	33	5717.3611	6	- 3	42	2	41	5720.6156	4	- 2	46	2	45	5826.7337	1	2
39	7	32	5737.6556		- 5	42	3	40	5741.3104	2	1	47	0	47	5829.0280	13	17
39	8	31	5761.7881	12	- 7	42	4	39	5759.8615	18	- 3	47	1	46	5854.6970	7	- 8
39	10	29	5820.3538		-23	42	5	38	5777.0776		4	47	2	45	5878.2810	9	-2
40	1	40	5649.3989		27	42	6	37	5794.9768		-13	48	2	47	5883.2403	12	14
40	2	39	5671.0061		6	42	7	36	5815.5317		9	49	0	49	5885.5202	5	- 8
40	3	38	5690.5392	4	3	43	0	43	5722.9306		- 5	49	2	47	5937.1162		- 5
40	4	37	5708.0364		1	43	1	42	5746.2788	4	- 3	51	0	51	5944.3125		0
40	5	36	5724.5771		4	43	2	41	5767.4741	10	7						

^{a)} См. сноску к таблице 4.5.

Таблица 4.7: Теоретическая оценка спектроскопических параметров для состояний (301) и (103) молекулы SO₂ (в см⁻¹)

Параметр	(301)		(103)	
	предск.	эксп.	предск.	эксп.
1	2	3	4	5
E/ν	4751.900 ^c	4751.7169(14)	5164.643 ^c	5164.8508(18))
A	2.0099	2.008999(315)	1.9663	1.966545(364)
B	0.3380	0.3380517(381)	0.3390	0.339021(597)
C	0.2853	0.2881267(268)	0.2878	0.2887454(365)
$\Delta_K \times 10^4$	0.8875	0.8872(374)	0.8353	0.8381(599)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.3663	-0.3798(254)	-0.4272	-0.4350(285)
$\Delta_J \times 10^6$	0.220549 ^b	0.22123(920)	0.220549 ^b	0.2275(164)
$\delta_K \times 10^6$	1.0198	1.0198	0.7532	0.7532
$\delta_J \times 10^7$	0.5674232 ^b	0.5711(301)	0.5674232 ^b	0.5883(648)
$H_K \times 10^7$	0.1332	0.1293(112)	0.1174	0.1242(180)
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.8076	-0.8076	-0.5929	-0.5929

^a Значения в колонках 3 и 5 получены в процессе решения обратной задачи (Таблица 4.8). Параметры без доверительных интервалов фиксированы соответствующими значениями оценочных параметров. ^b Фиксированы значениям параметров основного состояния.

Таблица 4.8: Спектроскопические параметры колебательных состояний (301), (103) и (000) молекулы SO₂ (в см⁻¹)^a

Параметр	(301)	(103)	(000) ^b
1	2	3	4
E	4751.7169(14)	5164.8508(18)	
A	2.008999(315)	1.966545(364)	2.02735433
B	0.3380517(381)	0.339021(597)	0.3441739084
C	0.2881267(268)	0.2887454(365)	0.293526529
$\Delta_K \times 10^4$	0.8872(374)	0.8381(599)	0.8640369
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.3798(254)	-0.4350(285)	-0.3901187
$\Delta_J \times 10^6$	0.22123(920)	0.2275(164)	0.220549
$\delta_K \times 10^6$	1.0198 ^c	0.7532 ^c	0.846284
$\delta_J \times 10^7$	0.5711(301)	0.5883(648)	0.5674232
$H_K \times 10^7$	0.1293(112)	0.1242(180)	0.12375
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.8076 ^c	-0.5929 ^c	-0.64936
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.116 ^d	0.116 ^d	0.116
$H_J \times 10^{12}$	0.37589 ^d	0.37589 ^d	0.37589
$h_K \times 10^9$	0.5670 ^d	0.5670 ^d	0.5670
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.23 ^d	-0.23 ^d	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.1829 ^d	0.1829 ^d	0.1829
$L_K \times 10^{11}$	-0.265 ^d	-0.265 ^d	-0.265
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.180 ^d	0.180 ^d	0.180
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.109 ^d	-0.109 ^d	-0.109
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.88 ^d	-0.88 ^d	-0.88
$L_J \times 10^{17}$	-0.116 ^d	-0.116 ^d	-0.116
$l_K \times 10^{12}$	-0.32 ^d	-0.32 ^d	-0.32
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.27 ^d	0.27 ^d	0.27
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.2 ^d	-0.2 ^d	-0.2
$l_J \times 10^{18}$	-0.597 ^d	-0.597 ^d	-0.597
$P_K \times 10^{15}$	0.649 ^d	0.649 ^d	0.649
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.394 ^d	-0.394 ^d	-0.394
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.703 ^d	-0.703 ^d	-0.703
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.778 ^d	0.778 ^d	0.778
$S_K \times 10^{18}$	-0.12 ^d	-0.12 ^d	-0.12
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.70 ^d	0.70 ^d	0.70

^aЗначения в скобках 1σ - доверительные интервалы. Параметры, представленные без доверительных интервалов, фиксированы оценочным параметрам или соответствующим параметрам основного состояния.

^b Расчет был сделан на основе данных Таблицы 3 работы [108].

^c Фиксированы теоретическим значениям.

^d Фиксированы значениям соответствующих параметров основного состояния.

4.3 Внутримолекулярная потенциальная функция молекулы SO₂

Как известно, внутренняя динамика молекулы в основном определяется внутримолекулярной потенциальной функцией. Поэтому важным условием понимания протекающих в молекуле процессов является получение корректной информации о последней. В связи со сказанным в последнее время становится понятен интерес к количественному определению параметров потенциальных функций молекул. В данном параграфе рассматривается данная проблема на примере расчета параметров потенциальной функции молекулы SO₂.

Следует отметить, что, с одной стороны, уже существует не мало работ сделанных в этой области (см. например [112], и также ссылки к этой работе), где обсуждаются качественные особенности потенциальной энергетической поверхности молекулы SO₂ в довольно широком диапазоне (вплоть до энергии диссоциации). К сожалению, очень сложно использовать такого типа информацию для количественных расчетов характеристик спектра высокого разрешения (например, такие как центры полос, вращательные параметры, параметры резонансного взаимодействия и другие спектроскопические параметры). С другой стороны, в работе [113] приведена высокоточная количественная информация о параметрах внутримолекулярной потенциальной функции молекулы SO₂. Параметры из этой работы дают хорошее предсказание центров полос для изотопической модификации ³²SO₂. В тоже время, даже такие точные результаты можно улучшить, используя новейшую высокоточную спектроскопическую информацию, как о чисто вращательном, так и колебательно-вращательных спектрах.

Для реализации этой задачи был использован метод определения внутримолекулярной потенциальной функции, представленный в недавно опубликованной работе [114]. Не останавливаясь на деталях расчетной схемы, приведем лишь вид используемой потенциальной функции:

$$V = V^{(2)} + V^{(3)} + V^{(4)}, \quad (4.2)$$

где

$$V^{(2)} = \frac{1}{2}f_{rr}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + f_{rr'}\Delta r_1\Delta r_2 + f_{r\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\alpha + \frac{1}{2}f_{\alpha\alpha}\Delta\alpha^2; \quad (4.3)$$

$$V^{(3)} = \frac{1}{6}f_{rrr}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3) + \frac{1}{2}f_{rrr'}(\Delta r_1^2\Delta r_2 + \Delta r_2^2\Delta r_1) + \frac{1}{2}f_{rr\alpha}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2)\Delta\alpha + f_{rr'\alpha}\Delta r_1\Delta r_2\Delta\alpha + \frac{1}{2}f_{r\alpha\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\alpha^2 + \frac{1}{6}f_{\alpha\alpha\alpha}\Delta\alpha^3; \quad (4.4)$$

и

$$V^{(4)} = \frac{1}{24}f_{rrrr}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3) + \frac{1}{6}f_{rrr'}(\Delta r_1^3\Delta r_2 + \Delta r_2^3\Delta r_1) + \frac{1}{4}f_{rrr'r'}(\Delta r_1^2\Delta r_2^2) + \frac{1}{6}f_{rrr\alpha}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3)\Delta\alpha + f_{rrr'\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta r_1\Delta r_2\Delta\alpha + \frac{1}{2}f_{rr\alpha\alpha}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2)\Delta\alpha^2 + \frac{1}{2}f_{rr'\alpha\alpha}\Delta r_1\Delta r_2\Delta\alpha^2 + \frac{1}{6}f_{r\alpha\alpha\alpha}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\alpha^3 + \frac{1}{24}f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}\Delta\alpha^4. \quad (4.5)$$

где Δr_1 , Δr_2 и $\Delta\alpha$ так называемые естественные колебательные координаты: изменения длин валентных связей и углов между связями S - O₍₁₎ и S - O₍₂₎, соответственно; f_{\dots} – параметры внутримолекулярной потенциальной функции.

В рамках процедуры, описанной в работе [114], было сделано преобразование от естественных координат Δr_1 , Δr_2 и $\Delta \alpha$ к новому набору координат Морзе-типа $y_1 = 1 - \exp(-aR_1)$, $y_3 = 1 - \exp(-aR_3)$ и R_2 . Таким образом, было получено тоже самое количество новых потенциальных параметров, как в выражениях (4.2 - 4.4) и плюс a - параметр в экспоненте координат Морзе-типа $y_N = 1 - \exp(-aR_N)$ ($N = 1$ или 3). Можно показать, что параметр a очень сильно зависит от значения энергии диссоциации молекулы. Экспериментальное значение энергии диссоциации молекулы SO_2 было взято из работы [115] и равняется 122 ккал/моль или $\approx 42700 \text{ см}^{-1}$. Значения параметра $a = 2.471 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует величине экспериментальной энергии диссоциации.

В качестве исходной информации для определения параметров внутримолекулярной потенциальной функции были использованы высокоточные результаты анализа спектров высокого разрешения молекулы SO_2 , которые состоят из: (а) колебательно-вращательных уровней энергии со значением квантового числа $J \leq 4$ состояний (100), (001) и (010) из работ [96] и [108], и (б) значений центров полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$, $3\nu_1$, $2\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, ν_2 , $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $2\nu_2$, $2\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$ и $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$ из работ [96] - [101] и [106] - [110].

При варьировании параметров потенциальной функции (4.2 - 4.5) все значения центров полос были взяты со статвесами, равными 1. Колебательно-вращательные уровни энергии использовались с весом 1000. Процедура варьирования этих уровней заключалась в следующем: для трех рассматриваемых полос ν_1 , ν_2 и ν_3 значения центров полос и все параметры центробежного искажения были фиксированы их "экспериментальным" значениям [96] и [108], вращательные параметры $A \equiv B_z$, $B \equiv B_x$ и $C \equiv B_y$ были представлены как сумма двух членов $B_\beta^{\nu\lambda} = B_\beta^{gr} - \alpha_\lambda^\beta$ ($\beta = x, y, z$; $\lambda = 1, 2, 3$). Параметры основного состояния B_β^{gr} были фиксированы соответствующим параметрам из работы [108], а колебательно-вращательные коэффициенты α_λ^β рассчитывались как функции параметров потенциала $f \dots$.

В результате варьирования был получен набор из 13 параметров потенциальной функции, который представлен в таблице 4.9 и который воспроизводит 53 исходные значения центров полос со следующей точностью: 17 центров полос воспроизводятся со среднеквадратичным отклонением $rms = 0,152 \text{ см}^{-1}$ (значения центров полос $3\nu_1 + \nu_3$ и $\nu_1 + 3\nu_3$ не участвовали в варьировании, и в колонке 3 таблицы 4.10 эти значения, 4751.900 см^{-1} и 5164.643 см^{-1} рассматриваются как предсказанные); 36 колебательно-вращательных уровней энергий восстанавливаются с отклонением $rms = 0.00052 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что значение энергии диссоциации, рассчитанное с параметрами из таблицы 4.9, равняется 42699 см^{-1} , что очень близко к экспериментальному значению 42700 см^{-1} .

В колонке 4 таблицы 4.10 представлены результаты расчета колебательных энергий с параметрами таблицы 4.9, в этой же таблице в колонке 2 для сравнения приведены экспериментальные колебательные уровни, которые использовались в задаче, как исходные данные. Видно, что наблюдается хорошая корреляция между значениями энергий в колонках 2 и 4.

Так как параметры потенциальной функции (4.2 - 4.5) изотопически инвариантны, интересно было бы проверить предсказательную способность полученных нами параметров таблицы 4.9 с различными изотопическими модификациями рассматриваемой молекулы $^{32}\text{SO}_2$. Используя данные таблицы 4.9, оценим центры полос молекулы $^{34}\text{SO}_2$ и сравним полученный результат с результатом работ [116] и [117], в которых проводился анализ спектров высокого разрешения. В колонке 4 таблицы 4.11 представлены результаты предсказания и для сравнения, в колонке 2 приведены соответствующие экспериментальные данные [116] - [117]. Из таблицы видно хорошее соответствие между двумя наборами данных.

Хотелось бы отметить два момента, которые позволили нам говорить об улучшении параметров потенциальной функции работы [113] (в настоящее время, данные из этой работы [113] рассматриваются как корректные, по крайней мере вблизи положения равновесия).

В качестве первой иллюстрации в таблице 4.12 приведены значения колебательно - вращательных уровней энергий ($J \leq 4$) для трех фундаментальных полос молекулы $^{32}\text{SO}_2$. Экспериментальные значения приведены в колонках 2, 5 и 8, во всех остальных колонках показана разница между экспериментом и расчетом $\Delta = (E^{exp.} - E^{calc.}) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$. Расчет был выполнен с параметрами из таблицы 4.9 (колонки 3, 6 и 9 таблицы 4.12) и параметрами из работы [113] (колонки 4, 7 и 10 таблицы 4.12), соответственно. Видно, что соответствие между нашими и экспериментальными данными значительно лучше, чем между экспериментальными энергиями и энергиями, рассчитанными с параметрами из работы [113]. Для представленных значений энергий среднеквадратичное отклонение, *rms*, в 15 раз лучше, чем для данных, рассчитанных с параметрами из работы [113]. Этот факт указывает, прежде всего, на улучшения кубичных параметров $f_{...}$. В качестве второй иллюстрации, полученное значение энергии диссоциации, которое равняется 42699 см^{-1} (напомним, что экспериментальное значение энергии диссоциации 42700 см^{-1} [115]), в то время как параметры из работы [113] дают нам значение 49740 см^{-1} , что очевидно, очень далеко от эксперимента. По нашему мнению, это показывает явное улучшение значения a -параметра в координатах $y_1 = 1 - \exp(-aR_1)$ и $y_3 = 1 - \exp(-aR_3)$. Таким образом, полученные параметры потенциальной функции являются физически разумными и приемлемыми для использования в исследовании молекулы SO_2 .

Таблица 4.9: Параметры потенциальной энергии молекулы SO_2 ^{a)}.

Параметр	Значение
1	2
$a / \text{Å}^{-1}$	2.471
$f_{rr} / \text{aJ Å}^{-2}$	10.390(34)
$f_{rr'} / \text{aJ Å}^{-2}$	0.067(31)
$f_{r\alpha} / \text{aJ Å}^{-1}$	0.423(64)
$f_{\alpha\alpha} / \text{aJ}$	1.6516(52)
$f_{rrr} / \text{aJ Å}^{-3}$	-72.66(43)
$f_{rrr'} / \text{aJ Å}^{-3}$	-1.81(25)
$f_{rr\alpha} / \text{aJ Å}^{-2}$	-2.90(61)
$f_{rr'\alpha} / \text{aJ Å}^{-2}$	-1.488(95)
$f_{r\alpha\alpha} / \text{aJ Å}^{-1}$	-3.248(84)
$f_{\alpha\alpha\alpha} / \text{aJ}$	-2.688(98)
$f_{rrrr} / \text{aJ Å}^{-4}$	419.3(79)
$f_{rr\alpha\alpha} / \text{aJ Å}^{-2}$	7.3(18)
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha} / \text{aJ}$	10.1(16)
$r_e / \text{Å}^b)$	1.431
$\alpha_e / \text{deg.}^b)$	119.3

^{a)} Величины в скобках - 66 % доверительные интервалы.

^{b)} Фиксированы значениям соответствующих параметров из работы. [113].

Таблица 4.10: Центры полос молекулы $^{32}\text{SO}_2$ (в см^{-1}).

Полоса	Эксп.	Ref.	Расч.
1	2	3	4
ν_2	517.8726	[108]	517.832
$2\nu_2$	1035.1264	[99]	1035.009
ν_1	1151.7130	[99]	1151.673
ν_3	1362.0603	[99]	1362.088
$\nu_1 + \nu_2$	1666.3348	[98]	1666.438
$\nu_2 + \nu_3$	1875.7975	[98]	1875.755
$2\nu_1$	2295.8083	[98]	2295.661
$2\nu_2 + \nu_3$	2388.9155	[109]	2388.667
$\nu_1 + \nu_3$	2499.8700	[106]	2499.945
$\nu_1 + 3\nu_2$	2693.6348	[102]	2693.852
$2\nu_3$	2713.3826	[102]	2713.487
$2\nu_1 + \nu_2$	2807.1890	[98]	2807.335
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3010.3178	[98]	3010.523
$3\nu_1$	3432.2877	[110]	3431.986
$2\nu_1 + \nu_3$	3629.7619	[106]	3629.856
$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	4029.3903	[101]	4029.247
$3\nu_3$	4054.0012	[101]	4054.084
$3\nu_1 + \nu_3$	4751.7169		4751.900 ^{a)}
$\nu_1 + 3\nu_3$	5164.8507		5164.643 ^{a)}

^{a)} Предсказание; экспериментальные уровни не учитывались в фитинге.

Таблица 4.11: Центры полос молекулы $^{34}\text{SO}_2$ (в см^{-1}).

Центр	Эксп.	Лит-ра	Расчет
1	2	3	4
ν_2	513.538709	[116]	513.91
$2\nu_2$	1026.455469	[116]	1026.94
ν_1	1144.478633	[116]	1144.91
ν_3	1345.094641	[116]	1344.93
$3\nu_2$	1538.720198	[117]	1539.49
$\nu_1 + \nu_2$	1654.829004	[116]	1655.88
$\nu_2 + \nu_3$	1854.610452	[116]	1854.88
$\nu_1 + \nu_3$	2475.828004	[117]	2475.98
$2\nu_3$	2679.800919	[117]	2679.42
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2982.118600	[117]	2982.81
$2\nu_1 + \nu_3$	3598.773915	[117]	3599.50

Таблица 4.12: Колебательно-вращательные уровни энергий состояний (010), (100) и (001) молекулы SO₂ (в см⁻¹)^{a)}

			(100)			(010)			(001)		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ_1	Δ_2	<i>E</i>	Δ_1	Δ_2	<i>E</i>	Δ_1	Δ_2
0	0	0	1151.71299			517.87243			1362.06061		
1	0	1							1362.69613	0.07	0.05
1	1	1	1154.03349	-0.11	0.11	520.23193	-0.28	1.81			
1	1	0							1364.41029	0.09	-0.26
2	0	2	1153.61575	-0.08	-0.43	519.78304	-0.23	-1.54			
2	1	2							1365.58002	0.00	-0.47
2	1	1	1155.40354	0.26	0.19	521.60894	0.63	1.66			
2	2	1							1370.72152	0.05	-1.41
2	2	0	1160.46126	0.01	0.95	526.77572	0.14	0.86			
3	0	3							1365.86761	0.02	-0.15
3	1	3	1157.07996	-0.77	-1.04	523.28938	-1.80	-1.80			
3	1	2							1367.71321	0.13	-0.28
3	2	2	1162.36408	-0.08		528.68642	-0.21				
3	2	1							1372.63359	0.05	-1.50
3	3	1	1170.91505	0.01	2.21	537.42097	0.06	19.80			
3	3	0							1381.06809	0.04	-3.24
4	0	4	1158.04251	-0.39	-1.52	524.22797	-1.0	-5.34			
4	1	4							1369.84813	-0.18	-0.97
4	1	3	1160.01926	0.75	0.22	526.24600	1.75	-0.45			
4	2	3							1375.16885	0.00	-1.66
4	2	2	1164.91844	-0.05	0.06	531.25148	-0.16	5.31			
4	3	2							1383.61228	0.01	-3.38
4	3	1	1173.45605	0.06	1.66	539.97252	-0.17	17.80			
4	4	1							1395.41860	0.03	-5.79
4	4	0	1185.41720	0.03	4.01	552.19000	0.15	35.54			

^{a)} Δ - разница ($E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}}$) $\times 10^{-3}$ см⁻¹, где $E^{\text{расч.}}$ – вращательные уровни энергий, рассчитанные с параметрами потенциальной функции (колонки 3, 6, 9 таблицы 4.9) и с параметрами из работы [113] (колонки 4, 7, 10).

4.4 Применение вариационной процедуры для изучения очень слабых “горячих” полос молекулы SO₂

Как известно, спектры молекул обладают той особенностью, что при увеличении в них числа возбужденных колебательных квантов наблюдается сильное падение, по сравнению с основными полосами, интенсивностей колебательно-вращательных переходов. Это приводит к тому, что в зарегистрированных спектрах зачастую не наблюдается большая часть линий. К сожалению, традиционные методы исследования тонкой вращательной структуры являются малоэффективными при анализе высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы. Вместе с тем, именно спектры высоковозбужденных колебательных состояний являются наиболее информативными с точки зрения извлечения из них физической информации. В связи с вышесказанным в данном параграфе описывается новая разработанная в диссертации процедура, позволяющая решить вышеизложенную проблему на примере спектров молекулы диоксида серы, а именно, слабых полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$.

Для того чтобы решить эту проблему, т.е. проинтерпретировать переходы, соответствующие “горячим” полосам, прежде всего необходимо провести тщательный анализ тонкой структуры полос $3\nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_3$. В качестве иллюстрации на рисунках 4.9 и 4.10 изображены анализируемые области спектра. По аналогии с предыдущими параграфами, в верхней части построен экспериментальный спектр, а синтетический в нижней части рисунка. Сильные линии поглощения на этих рисунках принадлежат полосам $3\nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_3$, из-за которых и невозможно распознать линии, соответствующие слабым полосам $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$.

Интерпретация спектра была проведена на основе традиционного метода комбинационных разностей, для чего энергии основного состояния были взяты из работы [108]. Как результат, было найдено около 2200 перехода, а это более чем 820 колебательно-вращательных уровней с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 60$ и $K_a^{макс.} = 19$ для состояния (003). Аналогичный анализ был проделан для состояния (201), что позволило получить около 2300 переходов и на этой основе найти колебательно-вращательные энергии с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 69$ и $K_a^{макс.} = 20$. На основе полученных данных удалось улучшить спектроскопические параметры состояний (003) [101] и [106] (следует отметить, что число найденных переходов составляет 760 для состояния (003) с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 49$ и $K_a^{макс.} = 19$ в работе [101], а для состояния (201) количество верхних уровней энергий составляет 499 с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 53$ и $K_a^{макс.} = 16$ в работе [106]). В таблице 4.13 (колонки 2 и 4) приведены результаты решения обратной спектроскопической задачи в сравнении с данными из работ [101] и [106]. Как видно, приведенные параметры хорошо коррелируют друг с другом. Полученные наборы спектроскопических параметров воспроизводят исходные экспериментальные значения энергетических уровней с точностью $0,00025 \text{ см}^{-1}$.

Следующим шагом в исследовании стало построение синтетических спектров сильных полос $3\nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_3$ (рисунки 4.9 и 4.10). На рисунках 4.11 и 4.12 приведены небольшие участки спектров высокого разрешения, на которых отмечены переходы, принадлежащие сильным полосам. Для построения синтетического спектра использовались параметры из таблицы 4.13, а также формул из работы [111] для того чтобы оценить относительную интенсивность. Параметры дипольного момента были взяты из работы [76] и [106]. Из рисунков видно хорошее соответствие между экспериментальным и синтетическим спектрами. Для того чтобы построить экспериментальные спектры “горячих” полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, была проделана процедура “очистки” спектра от линий, принадлежащих так называемым “холодным” полосам $3\nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_3$, полагая, что все оставшиеся линии относятся к переходам слабых полос.

После вышеупомянутой процедуры в спектре остались только лишь очень слабые линии полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, более того, интерпретация такого спектра стало

невозможной ни одним из традиционных подходов, в том числе и метода комбинационных разностей. Однако, знание потенциальной функции молекулы SO_2 [118] позволяет предсказать с удовлетворительной точностью значения как центров полос, так и вращательных постоянных исследуемых колебательных состояний (013) и (211). В этом случае, можно ожидать, что такого рода расчеты будут предсказывать расстояния между вращательными переходами в пределах одного колебательного состояния во много раз лучше, чем значения центров колебательно-вращательных полос. Это подтверждает тот факт, что вращательная структура для состояний с квантовым числом $J \leq 4$ воспроизводится с помощью параметров потенциальной функции из работы [118] с точностью в 300 раз лучше, чем значения центров полос. Таким образом, были рассчитаны вращательные переходы “горячих” полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и точность предсказания промежутков между положениями линий в пределах одной полосы была оценена в $0,04 - 0,05 \text{ см}^{-1}$ лучше, чем переходы с $J \leq 6 - 8$. Центры полос E и вращательные параметры, A и B , состояний (013) и (211) варьировались с шагом $0,005 \text{ см}^{-1}$, $0,0005 \text{ см}^{-1}$ и $0,0005 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Для каждого центра полосы E и вращательных параметров, A и B , мы получаем количество совпадений N значений положений линий экспериментальных вращательных переходов с расчетными с точностью до $0,005 \text{ см}^{-1}$ или лучше. На рисунках 4.13 и 4.14 изображены результаты проведенного исследования, т.е. построена зависимость числа N от значений колебательной энергии для полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. В каждом случае существует значение колебательной энергии, для которой число N имеет максимальное значение. Необходимо отметить, что на рисунке 4.14 представлен график зависимости числа N от колебательной энергии E для оптимальных значений вращательных параметров, A и B (все три параметра варьировались одновременно) для полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Аналогичная зависимость показана и на рисунке 4.13 для полосы $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$. В последнем случае (иллюстрация динамики изменения значения числа N), графики I , II , и III соответствуют оптимальному значению B - параметра, но для различного значения A - параметра: $A = A^{opt}$ для III ; $A = A^{opt} + 0,0015 \text{ см}^{-1}$ для II и $A = A^{opt} + 0,0030 \text{ см}^{-1}$ для I .

Последним шагом исследования стало использование полученных переходов в качестве исходной информации для решения обратной задачи с гамильтонианом изолированного колебательного состояния (2.3). Улучшенные таким образом вращательные параметры и параметры центробежного искажения используются для нахождения дополнительных переходов полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и решения обратной спектроскопической задачи. Окончательный результат нашего исследования приведен в колонках 2 и 4 таблицы 4.14 вместе с 1σ доверительным интервалом. Значения параметров, приведенные без доверительных интервалов, были фиксированы соответствующим значениям из колонок 3 и 5. Значения параметров A , B и C в колонках 3 и 5 были оценены двумя способами: (а) на основе колебательно-вращательных α - коэффициентов из работы [101], и (б) на основе параметров внутримолекулярной потенциальной функции из [118] (как и ожидалось, оба набора параметров очень близки по значению друг к другу). Колебательные энергии, E (центры полос, в нашем случае) были предсказаны на основе параметров потенциальной функции [118]. Значения всех параметров центробежного искажения были оценены из известных значений соответствующих параметров основного состояния и состояния (010) из работы [108] и состояний (003) [101] и (201) [106]. В результате 230 и 115 переходов было найдено для полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, соответственно. Найденные переходы, представленные в таблицах 4.15 и 4.16 воспроизводятся со среднеквадратичным отклонением $0,00059 \text{ см}^{-1}$, сравнимым с погрешностью слабых полос в экспериментальном спектре. В качестве иллюстрации на рисунках 4.11 и 4.12 изображены небольшие фрагменты экспериментальных и синтетических спектров высокого разрешения в двух областях, где локализованы полосы $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Из рисунков видно хорошее согласие между экспериментальными и синтетическими спектрами.

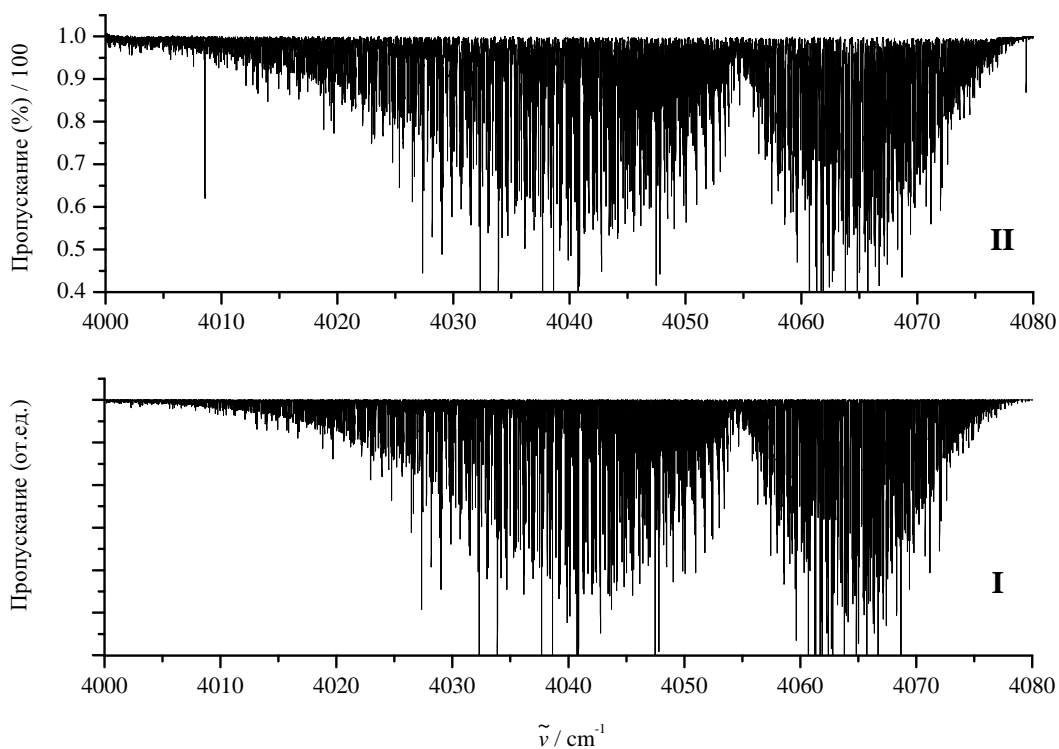


Рисунок 4.9: Вид спектра полосы $3\nu_3$: I - синтетический спектр, II - экспериментальный спектр.

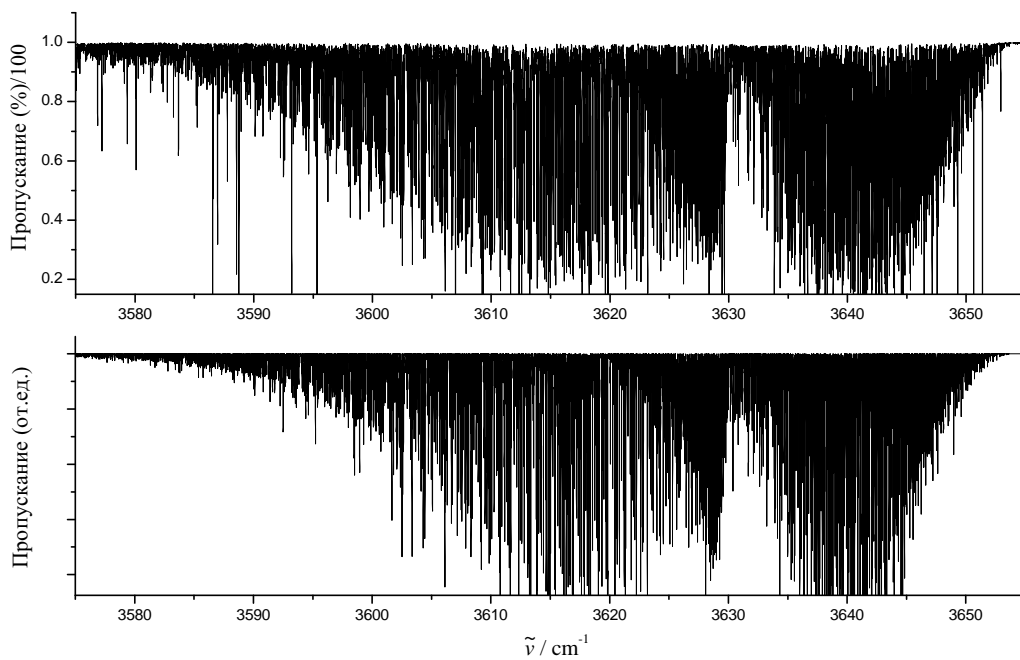


Рисунок 4.10: Вид спектра полосы $2\nu_1 + \nu_3$: I - синтетический спектр, II - экспериментальный спектр.

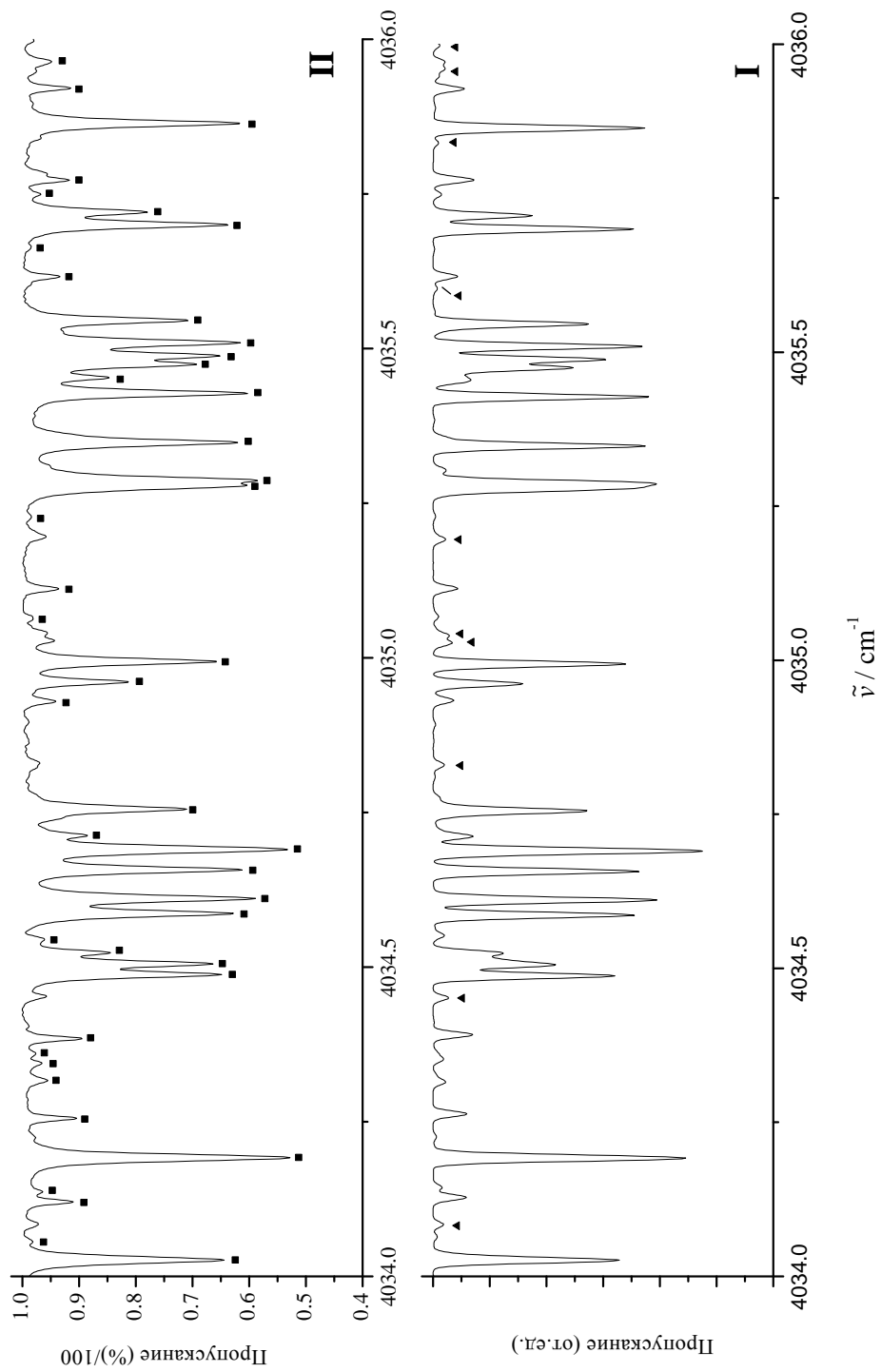


Рисунок 4.11: Небольшой фрагмент спектра высокого разрешения молекулы SO_2 в области P ветви полосы поглощения $3\nu_3$: **II** экспериментальный спектр; **I** синтетический спектр (используя одни и те же параметры дипольного момента, как для построения спектров “холодной” полосы $3\nu_3$, так и “горячей” полосы $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$). Переходы полосы $3\nu_3$ отмечены темными квадратами, линии относящиеся к переходам полосы $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ обозначены темными треугольниками.

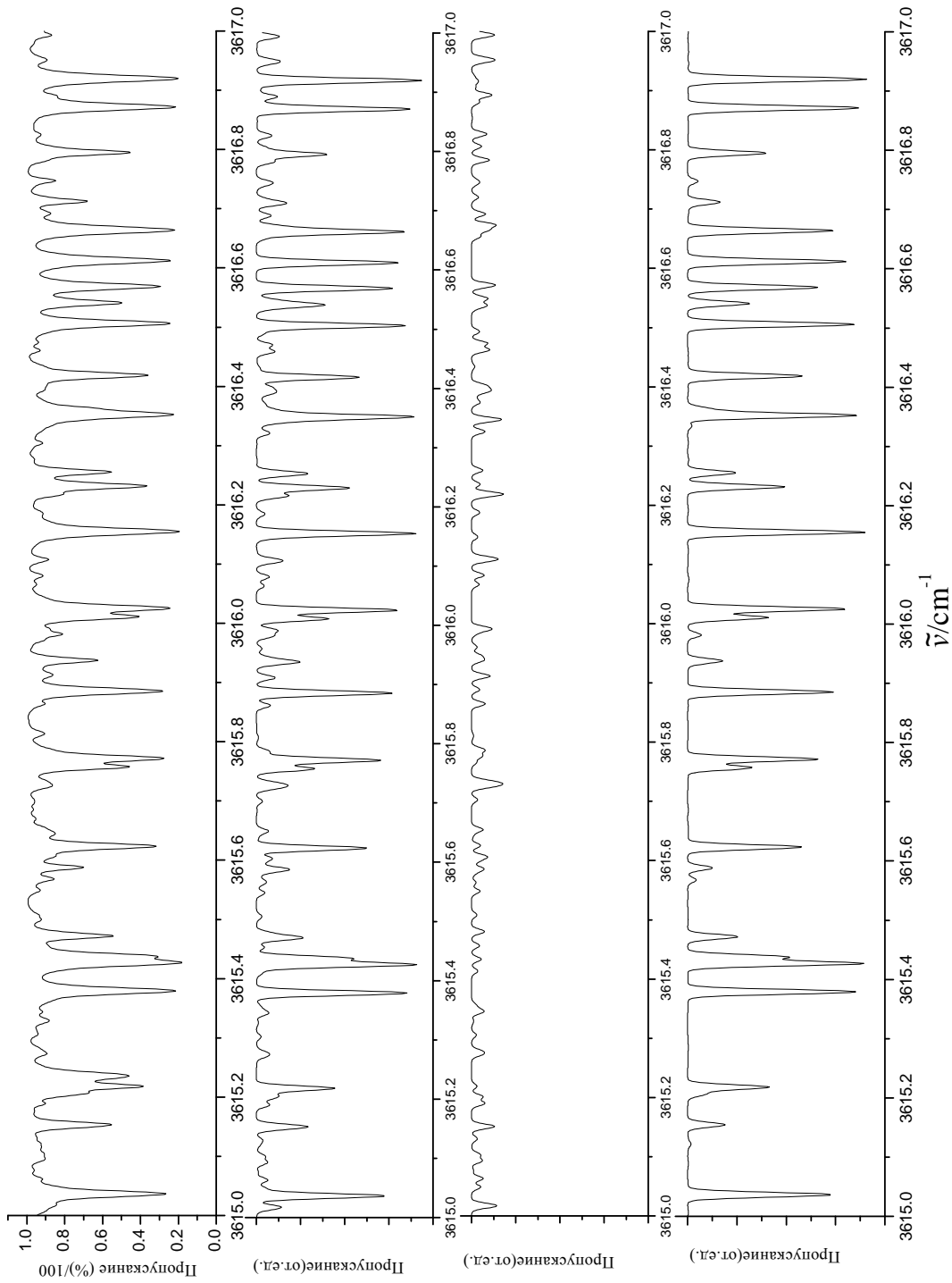


Рисунок 4.12: Небольшой фрагмент спектра высокого разрешения молекулы SO_2 в области полосы поглощения $2\nu_1 + \nu_3$; **IV** экспериментальный спектр; **I - III** синтетический спектр. На рисунках **I** и **II** изображены линии соответствующие “холодной” полосе $2\nu_1 + \nu_3$ и “горячей” полосе $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, соответственно. Сумма синтетических полос **I** и **II** показана на рисунке **III**.

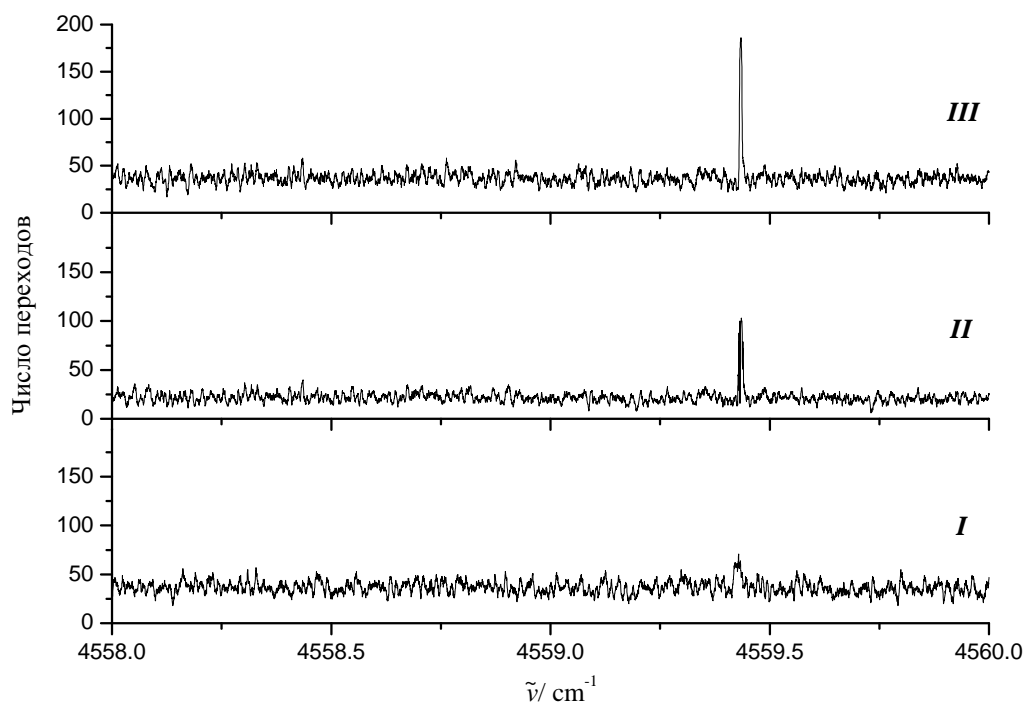


Рисунок 4.13: График зависимости числа переходов N от колебательной энергии E “горячей” полосы $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$. Графики *I* - *III* соответствуют различным значениям параметра A .

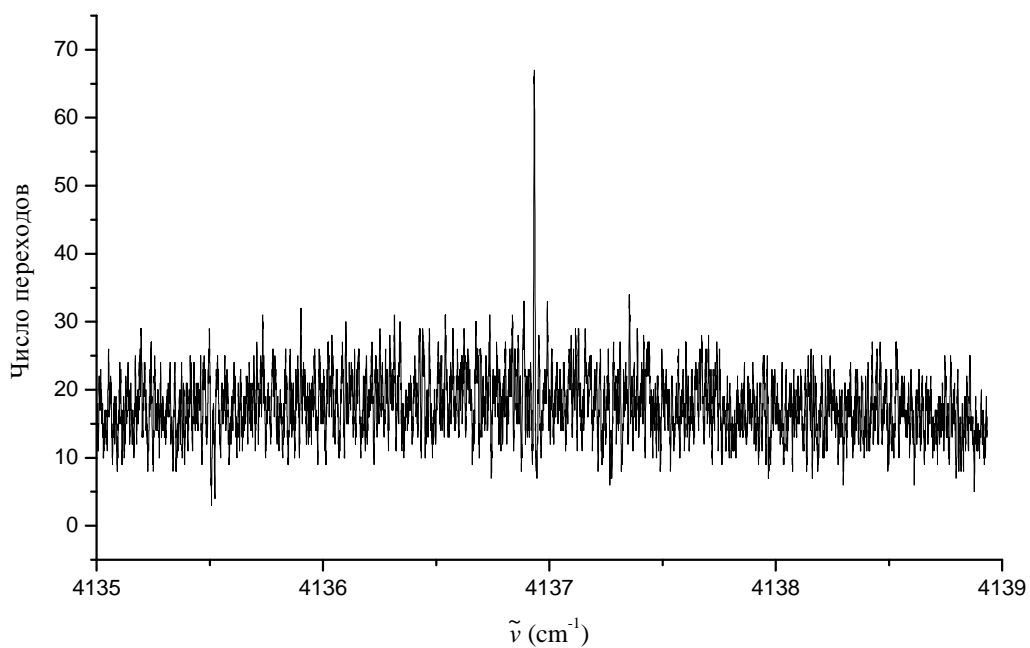


Рисунок 4.14: График зависимости числа переходов N от колебательной энергии E “горячей” полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$.

Таблица 4.13: Спектроскопические параметры колебательных полос (201), (003) и (131) молекулы SO₂ (in cm⁻¹).

Параметр	(201) ^a	(201) ^b	(003) ^a	(003) ^c	(131) ^c
1	2	3	4	5	6
E	3629.761502(90)	3629.761938	4054.000928(10)	4054.0011	4029.3903
A	2.00830905(13)	2.008300210	1.96601132(13)	1.966002305	2.129711
B	0.339697900(31)	0.3396993164	0.340668901(14)	0.340668827	0.3415573
C	0.289554048(18)	0.2895536306	0.2902511765(99)	0.2902507916	0.2893848
$\Delta_K \times 10^5$	8.764045(31)	8.7598413	8.24718(10)	8.2406848	11.54
$\Delta_{JK} \times 10^6$	-3.889663(64)	-3.8884712	-4.367556(33)	-4.36800817	-4.46
$\Delta_J \times 10^7$	2.219278(60)	2.2198220	2.285216(31)	2.2840366	2.23
$\delta_K \times 10^7$	9.6303(92)	9.468801	6.7975(22)	6.86892	12.8
$\delta_J \times 10^8$	5.69687(32)	5.711601	5.88911(21)	5.891628	5.85
$H_K \times 10^8$	1.290963	1.290963	1.15448(20)	1.1417121	2.17
$H_{KJ} \times 10^{10}$	-6.7161	-6.7161	-4.66421	-4.66421	-9.88
$H_{JK} \times 10^{12}$	1.3250	1.3250	1.3250	1.3250	1.3250
$H_J \times 10^{13}$	4.0672	4.0672	5.1477	5.1477	1.99
$h_K \times 10^{10}$	5.7057	5.7057	5.3318	5.3318	9.0
$h_{JK} \times 10^{13}$	-3.78565	-3.78565	-3.7865	-3.7865	-39.8
$h_J \times 10^{13}$	1.4878	1.4878	2.1	2.1	2.08
$L_K \times 10^{12}$	-2.76650	-2.76650	-2.69	-2.69	-5.06
$L_{KKJ} \times 10^{13}$	1.44532	1.44532	1.44532	1.44532	
$L_{JK} \times 10^{16}$	7.728	7.728	7.728	7.728	
$L_{JJK} \times 10^{16}$	-1.2014	-1.2014	-1.2014	-1.2014	
$L_J \times 10^{18}$	-3.099	-3.099	-3.099	-3.099	
$P_K \times 10^{16}$	7.4675	7.4675	7.4675	7.4675	
$P_{KKJ} \times 10^{17}$	-2.6122	-2.6122	-2.6122	-2.6122	
$F^{003-131} \times 10^2$			3.301153	3.301153	

^aЗначения в скобках – это 1σ статистический интервал. Параметры представленные без доверительного интервала были фиксированы соответствующими параметрами из работы [106] и [101] (см. колонки 3 и 5).

^b Параметры взяты из работы [106].

^c Параметры взяты из работы [101].

Таблица 4.14: Спектроскопические параметры колебательных состояний (211) и (013) молекулы SO₂ (в см⁻¹)

Параметр	(211) ^a	(211) ^b	(013) ^a	(013) ^b
1	2	3	4	5
E	4136.93408(39)	4137.32	4559.434000(18)	4559.29
A	2.0474072(19)	2.04748	2.00350754(87)	2.00518
B	0.3397914(20)	0.33945	0.34073038(14)	0.34042
C	0.2890258(26)	0.28929	0.28967810(13)	0.28998
$\Delta_K \times 10^5$	9.7223(25)	9.705	9.11796(84)	9.188
$\Delta_{JK} \times 10^6$	-4.0222(43)	-4.060	-4.52949(92)	-4.538
$\Delta_J \times 10^7$	2.224	2.224	2.28524(77)	2.290
$\delta_K \times 10^7$	11.530	11.530	8.116(63)	8.687
$\delta_J \times 10^8$	5.731	5.731	5.9285(66)	5.922
$H_K \times 10^8$	1.587	1.587	1.450	1.450
$H_{KJ} \times 10^{10}$	-7.792	-7.792	-5.740	-5.740
$H_{JK} \times 10^{12}$	4.737	4.737	4.737	4.737
$H_J \times 10^{13}$	4.054	4.054	5.135	5.135
$h_K \times 10^{10}$	7.646	7.646	7.272	7.272
$h_{JK} \times 10^{13}$	-9.196	-9.196	-9.196	-9.196
$h_J \times 10^{13}$	1.491	1.491	2.100	2.100
$L_K \times 10^{12}$	-3.838	-3.838	-3.762	-3.762
$L_{KKJ} \times 10^{13}$	2.028	2.028	2.028	2.028
$L_{JK} \times 10^{15}$	-3.754	-3.754	-3.754	-3.754
$L_{JJJ} \times 10^{16}$	-1.517	-1.517	-1.517	-1.517
$L_J \times 10^{18}$	-2.999	-2.999	-2.999	-2.999
$P_K \times 10^{15}$	1.144	1.144	1.144	1.144
$P_{KKJ} \times 10^{17}$	-4.559	-4.559	-4.559	-4.559

^aЗначения в скобках – это 1σ статистический интервал. Параметры представленные без доверительного интервала были фиксированы предсказанными значениями из колонок 3 и 5, соответственно).

^b Фиксированы предсказанным значениям (см. текст).

Таблица 4.15: Наблюдаемые частоты переходов в полосе $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ молекулы SO_2^a

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
4010.3547	98.4	25	34 9 26	35 9 27	4024.4107	94.5	-2	23 1 22	24 1 23
4012.2025	93.5	-3	33 8 25	34 8 26	4024.5626	97.5	3	20 6 15	21 6 16
4013.8001	98.6	18	30 9 22	31 9 23	4024.5818	96.5	10	19 7 12	20 7 13
4013.9291	94.3	26	32 7 26	33 7 27	4024.6194	96.2	-15	22 3 20	23 3 21
4013.9291	94.3	-6	31 8 23	32 8 24	4024.8650	96.2	0	21 4 17	22 4 18
4014.1382	95.0	-11	34 4 31	35 4 32	4024.9838	97.5	-16	16 9 8	17 9 9
4014.5315	98.3	15	33 4 29	34 4 30	4025.0630	96.8	-12	21 3 18	22 3 19
4014.6453	97.9	29	29 9 20	30 9 21	4025.2321	95.3	-4	22 2 21	23 2 22
4014.9133	97.8	13	33 1 32	34 1 33	4025.2321	95.3	12	17 8 9	18 8 10
4015.5115	98.1	-6	31 6 25	32 6 26	4025.2473	95.4	-5	23 0 23	24 0 24
4015.6455	98.5	13	30 7 24	31 7 25	4025.2894	95.6	1	21 2 19	22 2 20
4015.6529	98.0	0	33 2 31	34 2 32	4025.7109	97.1	-1	20 4 17	21 4 18
4016.0260	98.5	11	26 10 17	27 10 18	4025.7319	98.8	-7	15 9 6	16 9 7
4016.0514	98.7	-2	31 5 26	32 5 27	4025.9056	95.8	2	21 1 20	22 1 21
4016.3109	98.2	11	27 9 18	28 9 19	4025.9760	95.9	7	19 5 14	20 5 15
4016.3229	97.2	-10	31 4 27	32 4 28	4025.9962	97.5	-1	22 1 22	23 1 23
4016.4707	97.5	35	28 8 21	29 8 22	4026.1126	94.6	4	18 6 13	19 6 14
4016.6313	95.3	8	31 3 28	32 3 29	4026.1126	94.6	-7	17 7 10	18 7 11
4017.2268	95.3	17	29 6 23	30 6 24	4026.1760	96.1	2	20 3 18	21 3 19
4017.2994	96.0	-15	31 2 29	32 2 30	4026.6994	97.0	-1	19 3 16	20 3 17
4017.2994	96.0	5	27 8 19	28 8 20	4026.7295	94.3	24	21 0 21	22 0 22
4017.3331	98.0	-1	28 7 22	29 7 23	4026.7381	98.6	-13	20 2 19	21 2 20
4017.5584	95.7	13	30 4 27	31 4 28	4026.7539	97.1	32	18 5 14	19 5 15
4017.7925	97.6	-2	29 5 24	30 5 25	4027.2668	97.1	-1	18 4 15	19 4 16
4017.9488	97.2	-6	25 9 16	26 9 17	4027.4657	94.0	-3	20 1 20	21 1 21
4018.0738	97.0	5	28 6 23	29 6 24	4027.5169	96.8	7	17 5 12	18 5 13
4018.0968	97.6	0	29 4 25	30 4 26	4027.6154	97.0	-22	15 7 8	16 7 9
4018.1234	97.8	-2	26 8 19	27 8 20	4027.6327	98.3	-5	16 6 11	17 6 12
4018.2591	97.5	2	32 1 32	33 1 33	4027.7099	96.2	-1	18 3 16	19 3 17
4018.4491	97.1	-10	23 10 13	24 10 14	4028.2256	96.8	-1	18 2 17	19 2 18
4018.6896	96.9	2	28 5 24	29 5 25	4028.3027	96.2	-7	17 3 14	18 3 15
4018.9092	96.1	16	27 6 21	28 6 22	4028.3829	97.1	-1	15 6 9	16 6 10
4018.9258	98.6	6	29 2 27	30 2 28	4028.4239	95.8	2	17 2 15	18 2 16
4019.7388	98.6	-3	26 6 21	27 6 22	4028.8390	95.8	-1	17 1 16	18 1 17
4019.7655	96.0	2	29 1 28	30 1 29	4028.9351	98.4	-5	12 8 5	13 8 6
4020.3580	93.9	-5	26 5 22	27 5 23	4029.1254	94.7	-2	14 6 9	15 6 10
4020.3580	93.9	11	22 9 14	23 9 15	4029.2223	95.6	-3	16 3 14	17 3 15
4020.5343	96.3	30	27 2 25	28 2 26	4029.2354	97.5	-48	26 2 25	26 2 24
4020.5593	96.4	-8	25 6 19	26 6 20	4029.6026	94.4	-1	17 0 17	18 0 18
4020.6258	96.3	3	24 7 18	25 7 19	4029.6558	98.8	1	11 8 3	12 8 4
4020.8888	97.9	1	26 4 23	27 4 24	4029.6926	96.2	5	16 2 15	17 2 16
4021.1665	98.7	6	25 5 20	26 5 21	4029.9744	96.4	-2	15 2 13	16 2 14
4021.3751	97.4	-7	24 6 19	25 6 20	4030.3313	94.3	7	16 1 16	17 1 17
4021.4317	94.3	-7	28 1 28	29 1 29	4030.5088	96.4	5	13 5 8	14 5 9
4021.4317	94.3	9	23 7 16	24 7 17	4030.9967	93.8	-18	15 0 15	16 0 16
4021.9277	98.5	4	20 9 12	21 9 13	4031.2381	97.8	1	12 5 8	13 5 9
4021.9991	97.6	-7	24 5 20	25 5 21	4031.2540	98.4	-16	10 7 4	11 7 5
4022.5206	96.8	1	24 4 21	25 4 22	4031.7364	94.9	-15	13 1 12	14 1 13
4022.8907	95.9	1	25 1 24	26 1 25	4031.9618	96.2	15	11 5 6	12 5 7

Таблица 4.15: (продолжение)

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
4022.9250	97.3	3	20 8 13	21 8 14	4031.9618	96.2	-4	9 7 2	10 7 3
4022.9811	94.9	14	26 1 26	27 1 27	4032.0249	98.2	1	10 6 5	11 6 6
4022.9811	94.9	-25	22 6 17	23 6 18	4032.1779	96.3	1	12 3 10	13 3 11
4023.2287	95.6	-15	23 4 19	24 4 20	4032.3668	94.6	-5	13 0 13	14 0 14
4023.4052	95.5	-1	23 3 20	24 3 21	4032.5663	95.8	5	28 3 26	28 3 25
4023.4703	97.1	2	18 9 10	19 9 11	4032.5663	95.8	0	12 2 11	13 2 12
4023.7056	93.5	18	24 2 23	25 2 24	4032.6744	97.7	-10	10 5 6	11 5 7
4023.7413	96.5	0	25 0 25	26 0 26	4032.7314	98.5	-5	9 6 3	10 6 4
4023.7763	97.3	-1	21 6 15	22 6 16	4032.8728	95.8	-9	11 3 8	12 3 9
4023.8702	97.2	10	16 10 7	17 10 8	4033.6181	97.3	9	10 3 8	11 3 9
4024.2341	97.5	29	17 9 8	18 9 9	4034.0843	97.5	3	8 5 4	9 5 5
4034.0843	97.5	-2	21 10 11	21 10 12	4050.2780	96.8	-7	19 6 13	18 6 12
4034.4527	95.7	5	10 1 10	11 1 11	4050.3340	98.0	-4	16 3 14	15 3 13
4034.8295	97.4	-24	15 10 5	15 10 6	4050.3814	95.9	-4	15 1 14	14 1 13
4035.0277	96.6	-14	8 3 6	9 3 7	4050.4055	96.4	-4	15 2 13	14 2 12
4035.0277	96.6	4	13 10 3	13 10 4	4050.5932	98.1	-3	23 8 15	22 8 14
4035.0398	96.4	-7	9 0 9	10 0 10	4050.9474	97.2	-14	19 5 14	18 5 13
4035.1958	96.4	-31	21 9 12	21 9 13	4051.0345	95.7	-7	17 3 14	16 3 13
4035.1958	96.4	1	11 10 1	11 10 2	4051.0730	97.8	1	24 8 17	23 8 16
4035.6045	98.8	8	18 9 10	18 9 9	4051.3550	96.6	10	17 1 16	16 1 15
4035.8404	97.4	4	16 9 8	16 9 7	4051.4556	95.3	-16	20 5 16	19 5 15
4035.9488	98.5	8	15 9 6	15 9 7	4051.5136	95.5	1	17 2 15	16 2 14
4035.9978	98.4	-2	6 4 3	7 4 4	4051.9669	94.4	6	21 5 16	20 5 15
4036.3592	97.7	1	7 0 7	8 0 8	4052.0724	97.2	14	20 1 20	19 1 19
4036.3855	96.5	-14	10 9 2	10 9 1	4052.1584	97.7	4	19 3 16	18 3 15
4036.4124	98.2	0	6 3 4	7 3 5	4052.9118	98.7	7	26 7 20	25 7 19
4036.7268	96.5	6	17 8 9	17 8 10	4053.6265	96.3	1	23 4 19	22 4 18
4036.7268	96.5	-4	6 2 5	7 2 6	4053.7998	96.8	-3	24 1 24	23 1 23
4037.1453	97.6	-3	13 8 5	13 8 6	4053.9308	95.4	11	23 1 22	22 1 21
4037.3629	97.5	-12	5 2 3	6 2 4	4054.1237	95.9	3	24 2 23	23 2 22
4037.3629	97.5	14	19 7 12	19 7 13	4054.2420	95.9	6	24 3 22	23 3 21
4037.4309	97.2	9	5 1 4	6 1 5	4054.2787	97.9	-11	29 7 22	28 7 21
4037.9336	98.6	-32	14 7 8	14 7 7	4054.3440	95.7	12	23 3 20	22 3 19
4038.0711	98.4	3	4 2 3	5 2 4	4054.3927	96.9	0	26 5 22	25 5 21
4038.2761	98.0	4	10 7 4	10 7 3	4054.4958	95.7	5	23 2 21	22 2 20
4038.3798	97.6	-13	4 1 4	5 1 5	4054.7082	97.2	-2	25 1 24	24 1 23
4038.7230	98.7	3	3 2 1	4 2 2	4054.7234	98.6	0	30 7 24	29 7 23
4038.8114	98.4	3	3 1 2	4 1 3	4054.9058	95.3	19	27 5 22	26 5 21
4038.9817	97.8	-10	3 0 3	4 0 4	4054.9165	97.1	-12	26 4 23	25 4 22
4039.1134	98.0	-3	9 6 3	9 6 4	4054.9461	97.0	-5	26 2 25	25 2 24
4039.5418	98.7	-7	12 5 8	12 5 7	4055.0303	95.9	23	27 0 27	26 0 26
4039.6996	98.6	9	10 5 6	10 5 5	4055.0902	98.4	4	29 6 23	28 6 22
4040.4178	98.4	4	7 4 3	7 4 4	4055.3199	97.6	-8	28 5 24	27 5 23
4040.5404	97.9	5	4 4 1	4 4 0	4055.4158	96.2	-1	28 1 28	27 1 27
4040.9236	98.1	5	5 3 2	5 3 3	4055.4627	98.1	2	27 1 26	26 1 25
4040.9836	97.7	-4	3 3 0	3 3 1	4055.7351	97.8	1	28 2 27	27 2 26
4043.3253	97.8	-12	13 10 3	12 10 2	4055.8067	95.7	8	29 0 29	28 0 28
4044.4085	98.8	-4	15 10 5	14 10 4	4055.9860	98.8	1	31 6 25	30 6 24
4044.8586	82.3	21	9 6 3	8 6 2	4056.0226	98.6	19	33 7 26	32 7 25

Таблица 4.15: (продолжение)

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
4045.4256	98.0	-19	10 6 5	9 6 4	4056.1825	98.2	0	30 1 30	29 1 29
4045.4438	98.4	3	13 8 5	12 8 4	4056.7249	98.5	4	29 4 25	28 4 24
4045.9885	96.2	6	14 8 7	13 8 6	4056.7988	97.1	-10	31 5 26	30 5 25
4046.3306	95.1	4	13 7 6	12 7 5	4056.9059	98.3	-14	31 1 30	30 1 29
4046.4774	97.9	4	9 3 6	8 3 5	4056.9208	96.3	-9	32 1 32	31 1 31
4047.2054	96.5	6	10 1 10	9 1 9	4057.2141	97.0	0	32 2 31	31 2 30
4047.2054	96.5	-8	12 5 8	11 5 7	4057.2602	94.1	7	29 3 26	28 3 25
4047.2888	97.5	5	10 2 9	9 2 8	4057.2602	94.1	2	34 6 29	33 6 28
4047.7487	97.6	5	12 4 9	11 4 8	4057.4870	96.0	16	32 3 30	31 3 29
4047.9885	97.5	2	22 10 13	21 10 12	4057.4870	96.0	-61	32 4 29	31 4 28
4048.0995	96.7	-3	18 8 11	17 8 10	4057.5402	96.7	9	31 2 29	30 2 28
4049.1043	97.5	4	22 9 14	21 9 13	4058.1667	97.9	-11	33 2 31	32 2 30
4049.1176	97.7	9	20 8 13	19 8 12	4058.2648	95.4	-9	34 4 31	33 4 30
4049.2516	91.0	-23	13 2 11	12 2 10	4058.2648	95.4	9	35 1 34	34 1 33
4049.3479	96.5	1	13 1 12	12 1 11	4058.6840	96.2	2	35 5 30	34 5 29
4049.4357	96.2	0	14 2 13	13 2 12	4058.6840	96.2	-12	33 4 29	32 4 28
4049.8316	96.1	-6	15 0 15	14 0 14	4058.7687	98.0	4	35 2 33	34 2 32

^a I - частота перехода, $\nu^{exp.}$ (в см^{-1}); II - коэффициент пропускания (в %); III - $\Delta = (\nu^{эксп.} - \nu^{высч.}) \times 10^4 \text{ см}^{-1}$; IV и V - J', K'_a, K'_c и J, K_a, K_c квантовые числа верхних и нижних колебательно – вращательных состояний, соответственно.

Таблица 4.16: Наблюдаемые частоты переходов в полосе $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы SO_2 ^a

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
3598.7261	90.7	-19	25 8 17	26 8 18	3616.6919	94.5	2	16 9 8	16 9 7
3599.1117	94.1	0	25 6 19	26 6 20	3616.8248	96.3	-20	15 9 6	15 9 7
3599.3307	95.3	4	24 9 16	25 9 17	3617.0707	94.1	-12	13 9 4	13 9 5
3599.5679	95.7	7	23 11 12	24 11 13	3617.0847	86.3	-1	15 8 7	15 8 8
3599.9716	94.0	2	24 6 19	25 6 20	3617.1811	90.7	-6	12 9 4	12 9 3
3600.4265	91.8	3	23 8 15	24 8 16	3617.2815	93.0	-15	11 9 2	11 9 3
3600.6435	94.5	7	23 7 16	24 7 17	3617.4385	88.0	-11	12 8 5	12 8 4
3600.8205	92.3	7	23 6 17	24 6 18	3617.4606	87.1	1	9 9 0	9 9 1
3601.0088	96.8	-2	22 9 14	23 9 15	3617.5403	92.3	-6	11 8 3	11 8 4
3601.2618	93.0	-4	22 8 15	23 8 16	3617.7159	89.2	-23	9 8 1	9 8 2
3601.4818	91.9	16	22 7 16	23 7 17	3617.7526	97.3	-1	13 6 7	13 6 8
3601.5475	95.9	-1	21 10 11	22 10 12	3617.7672	93.9	-6	11 7 4	11 7 5
3601.8350	94.2	-3	21 9 12	22 9 13	3617.8203	98.3	-2	15 4 11	15 4 12
3602.3082	92.4	-6	21 7 14	22 7 15	3617.9445	95.2	-6	9 7 2	9 7 3
3602.9082	93.2	4	20 8 13	21 8 14	3617.9648	95.5	9	11 6 5	11 6 6
3603.3128	94.7	0	20 6 15	21 6 16	3618.0575	96.2	2	13 4 9	13 4 10
3603.7190	93.2	15	19 8 11	20 8 12	3618.0575	96.2	7	10 6 5	10 6 4
3604.5173	92.2	-11	18 8 11	19 8 12	3618.2193	92.1	-30	10 5 6	10 5 5
3604.6861	88.9	8	19 1 18	20 1 19	3618.2193	92.1	21	8 6 3	8 6 2
3604.7650	98.2	3	17 10 7	18 10 8	3618.2729	97.5	-28	13 3 10	13 3 11
3604.9289	92.3	0	18 6 13	19 6 14	3618.2836	91.9	-11	7 6 1	7 6 2
3605.3099	94.1	-7	17 8 9	18 8 10	3618.5094	92.4	0	6 5 2	6 5 1
3605.5339	95.1	-2	17 7 10	18 7 11	3618.5850	96.1	-5	7 4 3	7 4 4
3606.1763	87.7	-3	17 1 16	18 1 17	3618.6167	99.2	10	8 3 6	8 3 5

Таблица 4.16: (продолжение)

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
3606.6084	88.6	-31	15 9 6	16 9 7	3618.6953	91.9	1	5 4 1	5 4 2
3606.8679	95.4	-10	15 8 7	16 8 8	3618.6953	91.9	17	7 3 4	7 3 5
3607.0929	93.3	-10	15 7 8	16 7 9	3621.3943	99.0	5	4 3 2	3 3 1
3607.6382	89.1	31	14 8 7	15 8 8	3622.0821	96.4	11	5 2 3	4 2 2
3607.6616	89.4	-3	15 1 14	16 1 15	3622.2261	96.0	3	5 1 4	4 1 3
3608.3900	89.0	-27	13 8 5	14 8 6	3622.5793	97.9	3	6 3 4	5 3 3
3609.0139	90.0	-4	13 2 11	14 2 12	3623.2787	94.0	11	7 2 5	6 2 4
3609.3668	94.5	-12	12 7 6	13 7 7	3623.7337	93.0	11	8 3 6	7 3 5
3609.5613	93.1	-9	12 6 7	13 6 8	3624.4584	96.3	-10	9 2 7	8 2 6
3609.7241	93.6	7	12 5 8	13 5 9	3624.7878	94.9	-1	11 7 4	10 7 3
3610.1082	96.5	-4	11 7 4	12 7 5	3625.3241	96.0	-15	12 7 6	11 7 5
3610.6175	88.7	-4	11 1 10	12 1 11	3625.6890	90.8	-27	12 5 8	11 5 7
3610.6175	88.7	40	10 8 3	11 8 4	3625.8905	96.1	-4	14 9 6	13 9 5
3611.0355	93.1	-3	10 6 5	11 6 6	3626.7546	80.7	15	13 1 12	12 1 11
3611.0791	90.9	10	9 9 0	10 9 1	3626.9967	92.4	2	14 3 12	13 3 11
3611.7599	94.1	5	9 6 3	10 6 4	3627.5931	92.8	-4	15 3 12	14 3 11
3612.0540	90.8	-5	9 4 5	10 4 6	3627.5931	92.8	-12	16 6 11	15 6 10
3612.0808	91.5	1	9 1 8	10 1 9	3627.7544	95.6	17	15 1 14	14 1 13
3612.1088	92.2	1	9 2 7	10 2 8	3629.3014	98.9	-5	21 9 12	20 9 11
3612.1440	92.8	12	9 3 6	10 3 7	3629.3328	96.4	12	20 7 14	19 7 13
3612.2787	94.8	3	8 7 2	9 7 3	3629.7193	88.4	6	20 5 16	19 5 15
3612.6365	93.1	-24	8 5 4	9 5 5	3629.9098	95.8	-7	23 10 13	22 10 12
3612.8728	94.8	6	8 3 6	9 3 7	3630.0175	92.3	0	22 8 15	21 8 14
3612.9852	90.3	7	7 7 0	8 7 1	3630.2010	94.1	-7	23 9 14	22 9 13
3613.4790	97.2	0	7 4 3	8 4 4	3630.2513	92.8	-1	22 7 16	21 7 15
3613.5265	90.8	5	7 1 6	8 1 7	3630.6455	90.0	-13	22 5 18	21 5 17
3613.5772	97.5	4	7 3 4	8 3 5	3630.9096	89.9	-6	23 6 17	22 6 16
3614.0429	98.8	-6	6 5 2	7 5 3	3631.0684	94.4	1	25 9 16	24 9 15
3615.0959	93.4	23	25 9 16	25 9 17	3631.1389	92.2	1	24 7 18	23 7 17
3615.3067	96.4	16	24 9 16	24 9 15	3631.1754	89.4	21	23 1 22	22 1 21
3615.5493	94.0	9	26 6 21	26 6 20	3631.5432	91.2	-1	24 5 20	23 5 19
3616.0658	98.0	-4	20 9 12	20 9 11	3631.7863	92.5	0	25 6 19	24 6 18
3616.1849	95.2	-36	23 6 17	23 6 18	3632.2113	91.6	-1	26 6 21	25 6 20
3616.1849	95.2	-21	22 7 16	22 7 15					

^a I - частота перехода, $\nu^{эксн.}$ (в см^{-1}); II - коэффициент пропускания (в %); III - $\Delta = (\nu^{эксн.} - \nu^{расч.}) \times 10^4 \text{ см}^{-1}$; IV и V - J', K'_a, K'_c и J, K_a, K_c квантовые числа верхних и нижних колебательно-вращательных состояний, соответственно.

Глава 5

Алгебраический формализм: исследование внутренней динамики молекул типа XU_2

Последняя глава посвящена изучению внутренней динамики молекул методами основанными на алгебраических формализмах [120]–[121]. Алгебраические формализмы, математическим аппаратом которых является использование теории группы Ли и их алгебр, несмотря на свою абстрактность имеют ряд преимуществ по сравнению с другими методами, используемыми ранее для решения данной проблемы:

- простота применения к различным молекулярным системам;
- алгебраические формализмы позволяют записать гамильтониан системы с малым количеством параметров, не используя процедур дифференцирования и интегрирования.

Алгебраический формализм, используемый в данной работе и называемый формализмом $U(p+1)$, впервые был предложен Michelot и Moret-Bailly [123]. Данный формализм предлагает использовать унитарную группу $U(p+1)$ в качестве динамической группы с p степенями свободы. Стоит также отметить, что данный формализм был использован при исследовании колебательных мод молекул сферической симметрии типа XU_4 [124] и аксиальной симметрии типа XU_3 [125]–[126] и показал свою эффективность при описании колебательных спектров. Применение данного формализма к молекулам более низкой симметрии (в частности к молекулам типа XU_2 (C_{2v})) не тривиально.

Целью данной главы является применение формализма $U(p+1)$ для построения колебательного гамильтониана и расчета колебательных мод трехатомных молекул типа XU_2 и на этой основе выполнение расчетов параметров колебательного гамильтониана молекулы D_2S .

Конкретная реализация поставленной цели заключалась в решении следующих задач:

- нахождение адекватной цепочки групп в рамках бозонного приближения для описания валентных и деформационных колебаний нелинейных трехатомных молекул типа XU_2 ;
- разработка теоретического аппарата в рамках формализма $U(p+1)$ и определению операторов, входящих в гамильтониан, в том числе и операторов взаимодействия между валентными и деформационными колебаниями;
- создание программного обеспечения, позволяющего на основе разработанной теории, рассчитать уровни колебательной энергии вплоть до энергии диссоциации молекулы D_2S и определить параметры колебательного гамильтониана.

Первый параграф пятой главы носит обзорный характер и содержит необходимые для понимания оригинальной часть работы сведения из теории цепочки групп. Вторым параграф посвящен определению алгебраической модели гамильтониана. Здесь рассматривается также и вопрос о концепции динамической симметрии, которая позволяет определить гамильтониан как набор инвариантных операторов непрерывных и полунепрерывных групп, входящих в цепочку групп рассматриваемой физической системы, и как пример применение концепции динамической симметрии к жесткому волчку.

5.1 Выбор цепочки групп

Алгоритм, который мы будем использовать в данной работе, обычно называемый “алгебраическим приближением”, принципиально основывается на следующей схеме:

$$G_1 \supset G_2 \supset \dots \supset \dots G_{\text{мол.}} \quad (5.1)$$

“Максимальная” группа G_1 должна содержать максимальное количество возможной информации об изучаемой молекулярной системе: ее энергиях, вырождении уровней, а также о возможных переходах между этими уровнями, то есть эта группа информирует нас о динамических свойствах системы; именно по этой причине большинство авторов договорились называть группу G_1 динамической [122, 123, 127].

Вторая группа G_2 математически является первой подгруппой динамической группы. Эта группа G_2 должна нам представить более частные свойства системы. На самом деле эта подгруппа должна нам дать немедленный доступ к различным возможным уровням энергии и их вырождениям; это свойство приравнивается к теореме Вигнера [128, 130]: подгруппа G_2 фактически является инвариантной группой гамильтониана. Таким образом, возможные уровни энергии молекулы классифицируются неприводимыми представлениями группы G_2 , причем размерность этих неприводимых представлений в точности нам дает значения вырождений уровней энергии.

Цепочка групп заканчивается группой молекулярной симметрии $G_{\text{мол.}}$. Можно также ввести промежуточные группы между группой вырождений и молекулярной группой симметрии, введенные промежуточные группы зависят от рассматриваемой физической задачи.

5.2 Алгебраический формализм $U(p + 1)$

Если выполняется условие

$$\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(B_1), \quad (5.2)$$

то мы можем описать колебательные моды молекулы сероводорода используя следующую алгебраическую цепочку

$$[(U(3) \supset U(2) \supset S(2) \approx C_{2v})] \supset C_{2v}, \quad (5.3)$$

Лучшими работами, в которых описан формализм $U(p + 1)$ являются работы [?, 124]. В данном параграфе будет кратко изложена суть и основные свойства рассматриваемого формализма $U(p + 1)$. Как я уже отмечала выше, основой алгебраического формализма является выбор цепочки групп

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset \dots G_n \quad (5.4)$$

для того чтобы описать физическую систему.

Для любой физической системы, характеризующейся p степенями свободы, G_1 динамическая группа является унитарной группой $U(p + 1)$. Вторая группа G_2 цепочки (5.2) содержит

информацию об уровнях энергии и соответствует генераторам. Действительно, генераторы равняются размерности неприводимого представления группы G_2 входящего в $[N, \underbrace{00 \dots 0}_{p \text{ zeros}}] \equiv$

$[N, \dot{0}^p]$ динамической группы $U(p+1)$. Таким образом, G_2 называется группой вырождения молекулярной системы.

Существует много способов построения генераторов унитарной группы $U(p+1)$. Работая в Бозонной теории, набор генераторов динамической группы $U(p+1)$ можно построить с помощью $(p+1)^2$ операторов \mathbf{E}_{ij}

$$\mathbf{E}_{ij} = \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, p+1) \quad (5.5)$$

используя коммутативное соотношение

$$[\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j] = [\mathbf{b}_i^+, \mathbf{b}_j^+] = 0 \text{ and } [\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j^+] = \delta_{ij}. \quad (5.6)$$

Набор все физических состояний получается при действии операторами рождения на основное состояние:

$$|n_1, n_2, \dots, n_p, n_{p+1}\rangle = \frac{\prod_{i=1}^{i=p+1} (\mathbf{b}_i^+)^{n_i}}{\prod_{i=1}^{i=p+1} \sqrt{n_i!}} |0, \dots, 0, 0\rangle. \quad (5.7)$$

Определяем вес оператора \mathbf{N}_i

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_i = \mathbf{E}_{ii} \quad \text{with: } i = 1, \dots, p+1, \quad (5.8)$$

Значение p в \mathbf{N}_i ($i = 1, \dots, p$) определяется как число квантов на одной связи молекулы:

$$\mathbf{N}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = n_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle. \quad (5.9)$$

Последняя группа G_n в цепочке $()$ представляет собой группу симметрии молекулы.

5.3 Алгебраическая вид колебательного гамильтониана

Хорошо известно, что частоты двух валентных фундаментальных полос молекулы D_2S очень близки по значению: $\nu_1(A_1) = 1896.43 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(B_2) = 1910.18 \text{ см}^{-1}$. Использование следующего выражения $\mathcal{L}_S = 2 \frac{|\nu_1 - \nu_3|}{\nu_1 + \nu_3}$ помогает оценить разницу между двумя частотами. Если значение \mathcal{L}_S очень близко к нулю, тогда существует 1:1 резонанс между ν_1 и ν_3 . Для валентных колебаний значение $\mathcal{L}_S = 0.0072$, и это еще одно доказательство, что рассматриваемая молекула относится к молекулам удовлетворяющим приближению локальных мод. Таким образом, используем $U(2)$ как группу вырождения системы двух одинаковых осцилляторов, а $U(3)$ как динамическую группу. Следовательно, мы можем построить гамильтониан на основе (5.10).

На основе следующей цепочки:

$$\begin{aligned} U_s(3) \supset U_s(2) \supset K_s(2) \supset C_{2v} \\ \otimes \\ U_b(2) \supset U_b(1) \supset C_{2v}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} H_{XY_2} = & \alpha_0(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2) + \alpha_1(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2)^2 + \alpha_2(a_1^+ a_1 a_2^+ a_2) + \alpha_3(a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1) + \alpha_4(a_4^+ a_4) \\ & + \alpha_5(a_4^+ a_4 a_4^+ a_4) + \alpha_6(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2) a_4^+ a_4 + \alpha_7(a_1^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2} + a_2^+ a_3 a_5^2 a_4^{+2} + h.c.). \end{aligned} \quad (5.11)$$

где, индексы 1 и 2 относятся к валентным связям, индекс 3 представляет связь между этими связями, индекс 4 относится к деформационному колебанию и индекс 5 описывает взаимодействие валентных и деформационных колебаний. Следует заметить, что оператор $(a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1)$ представляет оператор взаимодействия двумя одинаковыми модами, т.е. отношение между 1 и 2 связью. Помним, что сероводород имеет резонанс Ферми (2:1) между валентным и деформационным состояниями $H_{s-b} = (a_1^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2}) + (a_2^+ a_3 a_5^2 a_4^{+2} + h.c.)$.

Другая запись гамильтониана через квантовые числа:

$$H_{XY_2} = \alpha_0(N_1 + N_2) + \alpha_1(N_1^2 + N_2^2) + \alpha_2 N_1 N_2 + \alpha_3 Y^{(A_1)} + \alpha_4 N_4 + \alpha_5 N_4^2 + \alpha_6 I^F + \alpha_7(N_1 + N_2)N_4. \quad (5.12)$$

В нашей модели определяется 10 параметров (учитывая значения квантовых чисел N_s и N_b , от которых зависят значения матричных элементов I^F).

Для того чтобы получить оптимальные значения квантовых чисел N_s и N_b были выполнены следующие действия: в качестве начального приближения, параметры $\alpha_i^{(0)}$ ($i = 0, 1, 4, 5$) оценивались через экспериментальные значения центров фундаментальных полос, что позволило получить приблизительные значения для валентных уровней, когда один квант локализован на одной связи:

$$E_s^{(0)}(n_s) = \alpha_0^{(0)} n_s + \alpha_1^{(0)} n_s^2, \quad E_b^{(0)}(n_b) = \alpha_4^{(0)} n_b + \alpha_5^{(0)} n_b^2.$$

Как для любого гармонического потенциала (например, Морзе и Пошл-Тейлор) значение n_{max} колебательного квантового числа определяется как экстремум $E_s^{(0)}(n_s)$ и $E_b^{(0)}(n_b)$ кривых.

Гамильтониан H_{XY_2} действуя на симметричный A_1 кет и антисимметричный B_2 , kets строит из $|n_1 n_2 n_3 = N_s - (n_1 + n_2), n_4 n_5 = N_b - n_4\rangle$. где N_s (соответственно и N_b) связано с размерностью валентного (соответственно и деформационного) Гильбертово пространства. Таким образом, матриц гамильтониана делится на два блока, A_1 и B_2 , в то время как каждый и них делится на под блоки, на полиады состояний, которые характеризуются числом $P = 2(n_1 + n_2) + n_b$.

Можно связать размерность N_s валентного гильбертово пространства с пределом диссоциации, когда на одной из связей находится N_s квантов возбуждения. Это соответствует энергии диссоциации молекулы, но существуют более высокие уровни в спектре, которые будут возможны если на каждой из связей будет $(N_s - 1)$ квант возбуждения. Для

$$\alpha_0^{(0)} = 1927.5855 \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha_1^{(0)} = -24.4279 \text{ cm}^{-1}, \\ \alpha_4^{(0)} = 858.2604 \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha_5^{(0)} = -2.8564 \text{ cm}^{-1},$$

получаем:

$$n_{s \max} = -\frac{\alpha_0^{(0)}}{2\alpha_1^{(0)}} = 39.45, \quad n_{b \max} = -\frac{\alpha_4^{(0)}}{2\alpha_5^{(0)}} = 150.23,$$

таким образом, можно предположить, что $(N_s^{(0)}, N_b^{(0)}) = (39, 150)$. Однако, столь высокое значение для $N_b^{(0)}$ не является приемлемым по следующим причинам. Значение N_s рассматривается как число квантов возбуждения на одной связи и соответствует распаду молекулы. Полиада P , которой принадлежит $|N_s, 0, 0\rangle$ валентное состояние, также содержит состояния $|0, 0, N_s\rangle |2N_s, N_b - 2N_s\rangle$, где $N_b \geq 2N_s$, но если брать значение $N_b^{(0)}$ много больше, чем $2N_s^{(0)}$, в этом случае получаем множество значений для энергии диссоциации в пределе одной полиады $P \geq 2N_s^{(0)}$. Таким образом, получаем, что в рамках данной модели возможно описать изолированные состояния в континууме, что само по себе не возможно. Другой метод получить разумного значения для $N_s^{(0)}$, это воспользоваться экспериментальным значением энергии диссоциации $E_s^{(0)}(n_s)$ [129]:

$$\alpha_0^{(0)} n_s + \alpha_1^{(0)} n_s^2 \simeq 32050 \pm 50 \text{ cm}^{-1},$$

получаем $N_s^{(0)'} = 24$. Решение задачи было начато со значениям $(N_s^{(0)}, N_b^{(0)}) = (39, 78)$, при этом другие параметры a_i ($i = 0, \dots, 7$) были определены с помощью метода наименьших квадратов. Отметим, что параметр a_6 соответствует I^F и сильно зависит от выбора значений N_s и N_b 5.1. Одним из показателей работоспособности метода является стандартное отклонение:

$$\sigma(d, p) = \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{i=1}^d [E_i^{(cal)} - E_i^{(obs)}]^2},$$

где d и p число экспериментальных данных и число параметров, соответственно. В результате решения обратной задачи было получено минимальное отклонение при $(N_s^{(0)}, N_b^{(0)}) = (24, 48)$. Стоит заметить, что подобного рода расчеты были выполнены ранее в работе [126] для пирамидальных молекул. Минимальное значение $\sigma(22, 8) = 0.514 \text{ см}^{-1}$. Полученные параметры представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1: Параметры (в см^{-1})

α_0	=	1927.908(290)
α_1	=	-24.665(103)
α_2	=	-0.845(288)
α_3	=	-6.428(140)
α_4	=	858.821(447)
α_5	=	-3.103(141)
α_6	=	0.005(001)
α_7	=	-10.488(150)

Расчет показал, что наша модель хорошо воспроизводит экспериментальные данные как для малых так и для больших значений квантовых чисел. Можно сделать вывод, что выбранная цепочка групп хорошо подходит для описания данной молекулы. Кроме того, выбранная цепочка групп позволяет рассчитать значения энергии диссоциации для данной молекулы. С параметрами из таблицы 5.1 было рассчитано значение энергии диссоциации, равное $E_D = 32062 \text{ см}^{-1}$. Сравнивая полученное теоретическое значение с экспериментальным, $E_{Dexp} = 32050 \pm 50 \text{ см}^{-1}$, можно увидеть, что разница не превышает 5%, что говорит о хорошем согласии теории и эксперимента.

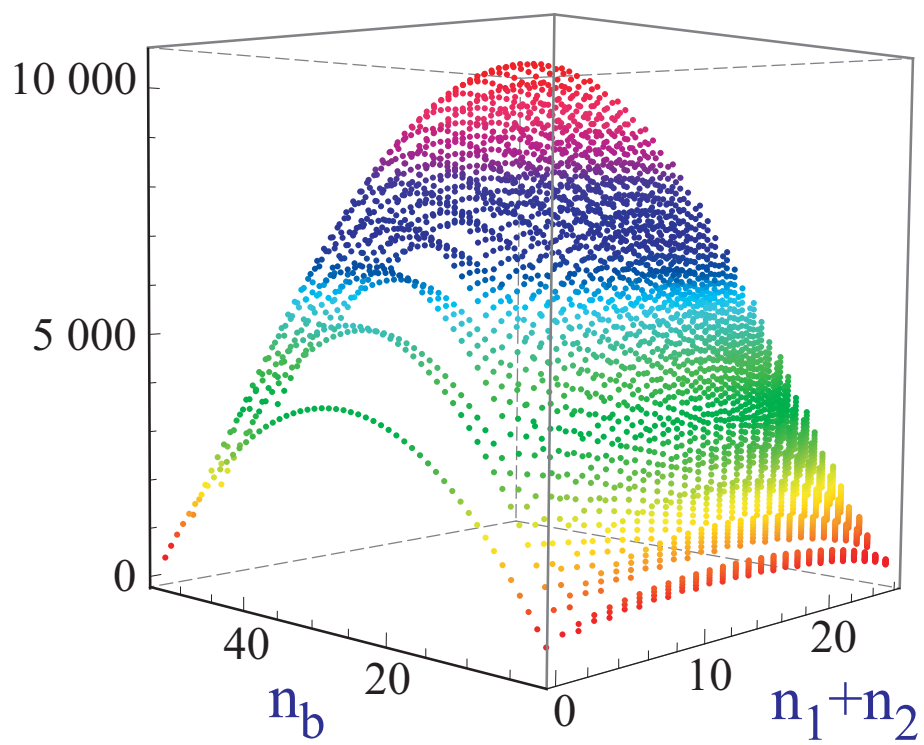


Рисунок 5.1: Зависимость Ферми взаимодействия от квантовых чисел.

Таблица 5.2: Экспериментальные и рассчитанные уровни энергии молекулы D_2S ($1 \leq P \leq 12$)

Норм.			Полиада P	Локал. $n_1 n_2^\pm, n_4$	$E_{расч.}$ $см^{-1}$	$E_{эксп.}$ $см^{-1}$	$E_{эксп.} - E_{расч.}$ $см^{-1}$	%init.ket (<i>Modulus</i>)
ν_1	ν_2	ν_3						
0	1	0	$P=1$	$00^+, 1$	855.71821	855.40416	-0.31405	1.00000
0	2	0	$P=2$	$00^+, 2$	1705.19892			0.99992
1	0	0		$10^+, 0$	1896.84567	1896.43154	-0.41413	0.99992
0	0	1		$10^-, 0$	1909.67175	1910.18375	0.51200	1.00000
0	3	0	$P=3$	$00^+, 3$	2548.44694	2549.07336	0.62642	0.99977
1	1	0		$10^+, 1$	2742.13327	2742.66570	0.53243	0.99977
0	1	1		$10^-, 1$	2754.90182	2754.45192	-0.44990	1.00000
0	4	0	$P=4$	$00^+, 4$	3385.46874			0.99958
1	2	0		$10^+, 2$	3583.56418			0.99941
0	2	1		$10^-, 2$	3593.89050	3593.12888	-0.76162	0.99989
2	0	0		$20^+, 0$	3754.01	3753.47	-0.54	0.97041
1	0	1		$20^-, 0$	3757.19161	3757.45948	0.26787	0.99989
0	0	2		$11^+, 0$	3808.85313	3809.15400	0.30087	0.97049
0	5	0		$P=5$	$00^+, 5$	4216.26769		
1	3	0	$10^+, 3$		4418.02232	4417.95854	-0.06378	0.99886
0	3	1	$10^-, 3$		4426.64338	4426.08293	-0.56045	0.99970
2	1	0	$20^+, 1$		4588.84137	4589.22600	0.38463	0.97039
1	1	1	$20^-, 1$		4591.99807	4592.18104	0.18297	0.99970
0	1	2	$11^+, 1$		4643.6204	4643.4770	-0.1434	0.97062
0	6	0	$P=6$		$00^+, 6$	5040.84790		
1	4	0		$10^+, 4$	5246.10774			0.99813
0	4	1		$10^-, 4$	5253.16560			0.99944
2	2	0		$20^+, 2$	5417.41884			0.97002
1	2	1		$20^-, 2$	5420.5503	5421.3007	0.7504	0.99919
0	2	2		$11^+, 2$	5472.14111			0.97056
3	0	0		$30^+, 0$	5560.36	5560.15	-0.21	0.99146
2	0	1		$30^-, 0$	5560.69	5560.74	0.05	0.99480
1	0	2		$21^+, 0$	5647.40	5647.13	-0.27	0.99146
0	0	3		$21^-, 0$	5672.69	5672.89	0.20	0.99500
0	7	0	$P=7$	$00^+, 7$	5859.21285			0.99885
1	5	0		$10^+, 5$	6067.85466			0.99728
0	5	1		$10^-, 5$	6073.46187			0.99912
2	3	0		$20^+, 3$	6239.74543			0.96935
1	3	1		$20^-, 3$	6242.85529			0.99844
0	3	2		$11^+, 3$	6294.42020			0.97032
3	1	0		$30^+, 1$	6384.74	6384.63	-0.11	0.99114
2	1	1		$30^-, 1$	6385.06	6384.99	-0.07	0.99443
1	1	2		$21^+, 1$	6471.82444			0.99114
0	1	3		$21^-, 1$	6496.95890			0.99500

Таблица 5.2: Продолжение

Норм.			Полиада P	Локал. $n_1 n_2^\pm, n_4$	$E_{расч.}$ $см^{-1}$	$E_{эксп.}$ $см^{-1}$	$E_{эксп.} - E_{расч.}$ $см^{-1}$	%init.ket (<i>Modulus</i>)
ν_1	ν_2	ν_3						
0	8	0	$P=8$	$00^+, 8$	6671.36558			0.99858
1	6	0		$10^+, 6$	6883.27937			0.99633
0	6	1		$10^-, 6$	6887.53650			0.99877
2	4	0		$20^+, 4$	7055.82918			0.96846
1	4	1		$20^-, 4$	7058.91965			0.99749
0	4	2		$11^+, 4$	7110.46700			0.96998
3	2	0		$30^+, 2$	7202.89484			0.99079
2	2	1		$30^-, 2$	7203.16108			0.99347
1	2	2		$21^+, 2$	7293.19251			0.99097
0	2	3		$21^-, 2$	7314.97003			0.99102
4	0	0		$40^+, 0$	7315.94818			0.99555
3	0	1		$40^-, 0$	7315.97536			0.99155
2	0	2		$31^+, 0$	7454.90209			0.92603
1	0	3		$31^-, 0$	7463.63256			0.99601
0	0	4		$22^+, 0$	7519.73558			0.93012
0	9	0	$P=9$	$00^+, 9$	7477.30881			0.99831
1	7	0		$10^+, 7$	7692.39210			0.99533
0	7	1		$10^-, 7$	7695.39342			0.99840
2	5	0		$20^+, 5$	7865.67458			0.96740
1	5	1		$20^-, 5$	7868.74925			0.99641
0	5	2		$11^+, 5$	7920.28460			0.96955
3	3	0		$30^+, 3$	8014.77154			0.98976
2	3	1		$30^-, 3$	8014.99941			0.99205
1	3	2		$21^+, 3$	8107.35389			0.99022
0	3	3		$21^-, 3$	8126.74881			0.99357
4	1	0		$40^+, 1$	8129.89865			0.99477
3	1	1		$40^-, 1$	8129.92376			0.99373
2	1	2		$31^+, 1$	8268.83916			0.92604
1	1	3		$31^-, 1$	8277.50278			0.99571
0	1	4		$22^+, 1$	8333.53587			0.93038
0	10	0	$P=10$	$00^+, 10$	8301.04495			0.99805
1	8	0		$10^+, 8$	8500.20154			0.99430
0	8	1		$10^-, 8$	8506.03621			0.99801
2	6	0		$20^+, 6$	8675.26677			0.96624
1	6	1		$20^-, 6$	8677.34945			0.99523
0	6	2		$11^+, 6$	8726.87621			0.96908
3	4	0		$30^+, 4$	8822.39006			0.98833
2	4	1		$30^-, 4$	8822.58468			0.99028
1	4	2		$21^+, 4$	8910.09790			0.98909
0	4	3		$21^-, 4$	8929.29048			0.99353
4	2	0		$40^+, 2$	8938.54404			0.99280
3	2	1		$40^-, 2$	8938.56874			0.99215
2	2	2		$31^+, 2$	9020.00917			0.99635
1	2	3		$31^-, 2$	9020.01004			0.99636
0	2	4		$22^+, 2$	9077.50764			0.92550
5	0	0		$50^+, 0$	9084.10927			0.99494
4	0	1		$50^-, 0$	9138.08249			0.93036
3	0	2		$41^+, 0$	9212.94838			0.97275
2	0	3		$41^-, 0$	9213.22358			0.98537
1	0	4		$32^+, 0$	9297.77574			0.97546
0	0	5	$32^-, 0$	9335.91658			0.98839	

Таблица 5.2: Продолжение

Норм.			Полиада P	Локал. $n_1 n_2^\pm, n_4$	$E^{расч.}$ $см^{-1}$	$E^{эксп.}$ $см^{-1}$	$E^{эксп.} - E^{расч.}$ $см^{-1}$	%init.ket (<i>Modulus</i>)
ν_1	ν_2	ν_3						
0	11	0	$P=11$	$00^+, 11$	9070.57613		0.99780	
1	9	0		$10^+, 9$	9291.71508		0.99326	
0	9	1		$10^-, 9$	9292.46814		0.99761	
2	7	0		$20^+, 7$	9466.61462		0.96501	
1	7	1		$20^-, 7$	9469.72515		0.99400	
1	7	2		$11^+, 7$	9521.24628		0.96859	
3	5	0		$30^+, 5$	9619.75939		0.98662	
2	5	1		$30^-, 5$	9619.92503		0.98828	
1	5	2		$21^+, 5$	9716.46600		0.98766	
0	5	3		$21^-, 5$	9731.60237		0.99318	
4	3	0		$40^+, 3$	9738.90162		0.98995	
3	3	1		$40^-, 3$	9738.92598		0.98947	
2	3	2		$31^+, 3$	9825.56997		0.99479	
1	3	3		$31^-, 3$	9825.57090		0.99480	
0	3	4		$22^+, 3$	9877.91234		0.92449	
5	1	0		$50^+, 1$	9886.46046		0.99379	
4	1	1		$50^-, 1$	9942.38132		0.93010	
3	1	2		$41^+, 1$	10017.42136		0.97245	
2	1	3		$41^-, 1$	10018.67330		0.98488	
1	1	4		$32^+, 1$	10102.34235		0.97509	
0	1	5	$32^-, 1$	10139.21647		0.98840		
0	12	0	$P=12$	$00^+, 12$	9857.90423		0.99756	
1	10	0		$10^+, 10$	10081.69213		0.99722	
0	10	1		$10^-, 10$	10081.93920		0.99224	
2	8	0		$20^+, 8$	10257.73493		0.96378	
1	8	1		$20^-, 8$	10260.88078		0.99275	
0	8	2		$11^+, 8$	10312.39973		0.96809	
3	6	0		$30^+, 6$	10412.83497		0.98465	
2	6	1		$30^-, 6$	10413.02778		0.98612	
1	6	2		$21^+, 6$	10511.49437		0.98597	
0	6	3		$21^-, 6$	10524.68974		0.99270	
4	4	0		$40^+, 4$	10533.98401		0.98648	
3	4	1		$40^-, 4$	10534.01023		0.98612	
2	4	2		$31^+, 4$	10622.75025		0.99038	
1	4	3		$31^-, 4$	10622.75101		0.99038	
0	4	4		$22^+, 4$	10673.06131		0.92314	
5	2	0		$50^+, 2$	10678.75665		0.99554	
4	2	1		$50^-, 2$	10678.75667		0.99555	
3	2	2		$41^+, 2$	10681.56403		0.99235	
2	2	3		$41^-, 2$	10737.44623		0.92971	
1	2	4		$32^+, 2$	10814.78255		0.97326	
0	2	5		$32^-, 2$	10815.83798		0.98356	
6	0	0		$60^+, 0$	10903.29974		0.97601	
5	0	1		$60^-, 0$	10920.19816		0.98695	
4	0	2		$51^+, 0$	10920.29123		0.98798	
3	0	3		$51^-, 0$	10936.26317		0.98808	
2	0	4		$42^+, 0$	11054.52211		0.88172	
1	0	5		$42^-, 0$	11070.26392		0.99042	
0	0	6		$33^+, 0$	11131.78824		0.89206	

Заключение

В диссертационной работе рассмотрен ряд вопросов, связанных с теоретическими исследованиями спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка типа XY_2 симметрии C_{2v} . Проведен анализ колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекул сероводорода H_2S и его дейтеропроизводных модификаций HDS и D_2S в довольно широком спектральном диапазоне и на основе метода комбинационных разностей найдено более 24000 колебательно-вращательных переходов. Также было проведено исследование спектра молекулы диоксида серы SO_2 в спектральном диапазоне 3000 - 5200 cm^{-1} . На основе экспериментальных данных определены параметры потенциальной функции для этих молекул. Впервые формализм $U(p+1)$ адаптирован к 3-х атомным нелинейным молекулам симметрии C_{2v} на основе которого разработан метод определения параметров колебательного гамильтониана для данного класса молекул. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть сформулированы следующим образом:

1. Выполнены исследования тонкой структуры зарегистрированных впервые или с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, спектров поглощения молекул H_2S в спектральном диапазоне от 5000 до 8900 cm^{-1} (в указанном диапазоне локализованы полосы трех полиад, а именно $v = 2.5, 3, 3.5$), D_2S в диапазоне от 2000 до 9000 cm^{-1} (в указанном диапазоне локализованы полосы пяти полиад, а именно $v = 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$) и HDS в диапазоне 3700 - 7300 cm^{-1} (исследовано 8 полос). В результате решения обратной спектроскопической задачи определены вращательные, центробежные, резонансные постоянные, воспроизводящие исходные данные с экспериментальной точностью.
2. Впервые проведен детальный анализ колебательно-вращательной структуры полос $3\nu_1$ (3340 - 3520 cm^{-1}), $3\nu_1 + \nu_3$ и $\nu_1 + 3\nu_3$ (4700 - 4770 cm^{-1} и 5100-5200 cm^{-1}) молекулы SO_2 .
3. Впервые в практике колебательно-вращательной спектроскопии в рамках разработанного метода “глобального фитинга” выполнен совместный анализ 22 полос (в совокупности более 9700 колебательно-вращательных линий) молекулы D_2S .
4. Применительно к молекулам симметрии C_s развит метод “глобального фитинга”. На этой основе выполнен одновременный анализ 20 полос (около 10400 колебательно-вращательных линий) молекулы HDS .
5. Впервые на основе SPGF-метода выполнен совместный анализ всех известных на настоящий момент экспериментальных данных для молекул H_2S , D_2S и HDS .
6. Впервые разработана и практически реализована процедура нахождения очень слабых полос. На основе данной процедуры впервые выполнен анализ спектров высокого разрешения двух очень слабых “горячих” полос $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы SO_2 .

7. Получены параметры внутримолекулярной потенциальной функции молекулы сероводорода и диоксида серы на основе экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах молекул H_2S , D_2S , HDS и SO_2 .
8. Найдена адекватная цепочка групп в рамках бозонного приближения для описания валентных и деформационных колебаний нелинейных трехатомных молекул типа XY_2 ;
9. Разработан теоретический аппарата в рамках формализма $U(p + 1)$ и определены операторы, входящие в гамильтониан, в том числе и операторы взаимодействия между валентными и деформационными колебаниями;
10. Реализовано программное обеспечение позволяющее, на основе разработанной теории, рассчитывать уровни колебательной энергии вплоть до энергии диссоциации на примере молекулы D_2S . Определены параметры колебательного гамильтониана.

Список использованной литературы

- [1] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул // М: ИЛ, 1965. 648 с.
- [2] Papoušek D., Aliev M. R. Molecular vibrational rotational spectra // Academia, Prague, 1982. 324 с.
- [3] Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Симметрия и её применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул // Томск: Изд-во Томского Университета, 1990. 235 с.
- [4] Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Частичная диагонализация при решении электронно—ядерной задачи в молекулах // Изв. вузов СССР. Физика, 1975. Т. 242. № 8. С. 54–59.
- [5] Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно—вращательная спектроскопия водяного пара // Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
- [6] Ulenikov O.N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules // J. Mol. Spectrosc., 1986. V. 119. P. 144–152.
- [7] Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах // Новосибирск: Наука, 1985. 160 с.
- [8] Жилинский Б.И. Метод неприводимых тензорных операторов в молекулярной спектроскопии // М.: Изд-во МГУ, 1981. 136 с.
- [9] Варшалович Д.А., Москалёв А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента // Л.: Наука, 1975. 439 с.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория // Москва: Наука, 1969. 767 с.
- [11] Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия // М.: Мир, 1981. 456 с.
- [12] Makushkin Yu.S. и Ulenikov O.N. On the transformation of the complete electron-nuclear hamiltonian of a polyatomic molecule to the intramolecular coordinates // J. Mol. Spectrosc., 1977. V. 68. P. 1–20.
- [13] Watson J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // Mol. Phys., 1968. V. 15. P. 479–490.
- [14] Kuchitsu K., Morino Y. Estimation of anharmonic potential constants. II. bent XY_2 molecules // Bulletin Chem. Soc. Jpn, 1964. V. 38(5). P. 456–467.
- [15] Halonen L., Carrington Jr. T., Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide // J. Chem. Phys., 1988. V. 88. P. 4171–4185.

- [16] Marquardt R., Quack M., Global Analytical Potential Hypersurface for Large Amplitude Nuclear Motion and Reactions in Methane II. Characteristic Properties of the Potential and Comparison to Other Potentials and Experimental Information // *J. Chem. Phys.*, 1998. V. 109. P. 10628–10643.
- [17] Lee T.J., Martin J.M.L., Taylor P. R. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for CH₄ and isotopomers // *J. Chem. Phys.*, 1994. V. 102. P. 254–261.
- [18] Efremov Yu.S., N.I. Zhirnov. Vibrational-rotational spectrum of diatomic molecules with the James-Coolidge-Vernon potential // *Opt. Spectrosc.*, 1980. V. 49. P. 612–614.
- [19] Efremov Yu.S. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of Morse oscillators // *Opt. Spectrosc.*, 1977. V. 43. P. 693–694.
- [20] Efremov. Yu.S. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of the Sturm-Liouville equation for a Morse oscillator // *Opt. Spectrosc.*, 1978. V. 44. P. 115–117.
- [21] Бехтерева Е.С. Об определении потенциальных функций молекул H₂CO, PH₃ и CH₄ на основе экспериментальных данных // *Известия Вузов, Физика*, 2008. V. 2. P. 21–28.
- [22] Bekhtereva E.S., Ulenikov O.N., Sinitsin E.A., Leroy C. On the semi-empirical determination of intramolecular potential energy surface of polyatomic molecule: Application to hydrogen sulfide, hydrogen selenide, and water molecules // *Abstr. 20th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Dijon, France, 2007. P. 334.
- [23] Ovsianikov R., Jensen P., Yurchenko S.N., Thiel. W. Theoretical rovibrational energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of ro-vibrational energies for polyatomic molecules // *Abstr. 20th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Dijon, France, 2007. P. 209.
- [24] Terahertz rotational spectrum of H₂S / S.P. Belov, K.M.T. Yamada, G. Winnewisser et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 1995. V. 173. P. 380–390.
- [25] Yamada K.M.T., Klee S. Pure rotational spectrum of H₂S in the far-infrared region measured by FTIR spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.*, 1994. V. 166. P. 395–405.
- [26] Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of H₂³²S, H₂³³S, and H₂³⁴S // *Can. J. Phys.*, 1983. V. 61. P. 1462–1473.
- [27] Burenin A.V., Fevral'skikh T.M., Melnikov A.A., Shapin S. M. Microwave spectrum of the hydrogen sulfide molecule H₂³²S in the ground state // *J. Mol. Spectrosc.*, 1985. V. 109. P. 1–7.
- [28] Gillis J.R., Edwards T. H. Analysis of 2ν₂, ν₁, and ν₃ of H₂S // *J. Mol. Spectrosc.*, 1981. V. 85. P. 55–73.
- [29] High resolution vibrational–rotational spectrum of H₂S in the region of the ν₂ fundamental band / O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, M. Koivusaari et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 1996. V. 176. P. 229–235.
- [30] Lechuga-Fossat L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm⁻¹ // *Can. J. Phys.*, 1984. V. 62. P. 1889–1913.
- [31] The absorption spectrum of H₂S between 2150 and 4260 cm⁻¹: analysis of the positions and intensities in the first (2ν₂, ν₁, and ν₃) and second (3ν₂, ν₁ + ν₂, and ν₂ + ν₃) triad regions / L.R. Brown, J.A. Crisp, D. Crisp et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 1998. V. 188. P. 148–174.

- [32] High resolution fourier transform spectrum of H₂S in the 3300–4080 cm⁻¹ region / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, M. Koivusaari et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 1996. V. 176. P. 236–250.
- [33] The infrared spectrum of H₂S from 1 to 5 μm / A.D. Bykov, O.V. Naumenko, M.A. Smirnov et al. // *Can. J. Phys.*, 1994. V. 72. P. 989–1000.
- [34] The infrared spectrum of H₂S from 1 to 5 μm / L. Lechuga-Fossat, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret et al. // *Mol. Phys.*, 1987. V. 61. P. 23–32.
- [35] Child M.S., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Brown L.R. Local mode axis tilting in H₂S et al. // *Mol. Phys.*, 1997. V. 92. P. 885–894.
- [36] The absorption spectrum of H₂S between 9540 and 10000 cm⁻¹ by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser / Y. Ding, O. Naumenko, S.-M. Hu et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 2003. V. 217. P. 222–238.
- [37] Naumenko O., Campargue. A. Local mode effects in the absorption spectrum of H₂S between 10780 and 11330 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.*, 2001. V. 209. P. 242–253.
- [38] Diode laser spectroscopy of H₂³²S around 0.82 μm / J.-M. Flaud, R. Grosskloss, S.B. Rai et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 1995. V. 172. P. 275–281.
- [39] Local mode effects on the high-resolution overtone spectrum of H₂S around 12500 cm⁻¹ / O. Vaittinen, L. Biennier, A. Campargue et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 1997. V. 184. P. 288–299.
- [40] Flaud J.-M., Vaittinen O., Campargue. A. The H₂S spectrum around 0.7 μm // *J. Mol. Spectrosc.*, 1998. V. 190. P. 262–268.
- [41] Naumenko O., Campargue. A. H₂³²S: first observation of the (70±,0) local mode pair and updated global effective vibrational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.*, 2001. V. 210. P. 224–232.
- [42] Theoretical rotational - vibrational spectrum of H₂S / J. Senekowisch, S. Carter, A. Zilch et al. // *J. Chem. Phys.*, 1989. V. 90. P. 783–794.
- [43] Kozin I.N., Jensen. P. Fourfold clusters of rovibrational energy levels for H₂S studied with a potential surface derived from experiment // *J. Mol. Spectrosc.*, 1994. V. 163. P. 483–509.
- [44] Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson. J. The potential energy surface of hydrogen sulfide // *J. Mol. Spectrosc.*, 1996. V. 178. P. 184–188.
- [45] Mills I.M., Robiette. A.G. On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations // *Mol. Phys.*, 1985. V. 56. P. 743–765.
- [46] High-Resolution Fourier Transform Spectrum of H₂S in the Region of the Second Hexade / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 2005. V. 234. P. 287–295.
- [47] On the study of high resolution rovibrational spectrum of H₂S in the region of 7300 - 7900 cm⁻¹ / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 2004. V. 226. P. 57–70.
- [48] High-resolution Fourier transform spectrum of H₂S in the region of 8500 - 8900 cm⁻¹ / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova et al. // *J. Mol. Spectrosc.*, 2004. V. 228. P. 110–119.

- [49] Watson. J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top molecules // J. Chem. Phys., 1967. V. 46. P. 1935–1949.
- [50] Jensen. P. A new morse oscillator—rigid bender internal dynamics (MORBID) hamiltonian for triatomic molecules // J.Mol.Spectrosc., 1988. V. 128. P. 478–501.
- [51] Jensen P., Kozin. I.N. The potential energy surface for the electronic ground state of H₂Se derived from experiment // J.Mol.Spectrosc., 1993. V. 160. P. 39–57.
- [52] Jensen P., Tashkun S.A., Tyuterev. V.I.G., A Refined Potential energy surface for the electronic ground state of the water molecule // J.Mol.Spectrosc., 1994. V. 168. P. 271–289.
- [53] Bailey C.R., Thompson J.W., Hale. J. The infrared absorption spectra of H₂S, HDS and D₂S // J. Chem. Phys., 1936. V. 4. P. 625–631.
- [54] Nielsen A.H., Nielsen H.H. The infrared absorption spectrum of the deuterium sulfides// J. Chem. Phys., 1937. V. 5. P. 277–283.
- [55] Allen H.C., Naylor R.E., Plyler E.K. The deuterium-sulfide band at 4.590 cm⁻¹ // J. Res. Natl. Bur. Stand., 1954. V. 53. P. 321–323.
- [56] Allen H.C., Plyler E. K., Blaine R. L. The Study of Deuterated Hydrogen Sulfide // J. Res. Natl. Bur. Stand., 1957. V. 59. P. 211–214.
- [57] Miller R.E., Leroi G.E., Eggers D.F. Analysis of the ν_1 and ν_2 fundamentals in deuterium sulfide // J. Chem. Phys., 1966. V. 45. P. 3028–3037.
- [58] Miller R.E., Leroi G.E., Eggers D.F. Infrared spectrum of deuterium sulfide // J. Chem. Phys., 1966. V. 46. P. 2292–2297.
- [59] Cook R.L., De Lucia F.C., Helminger P. Millimeter and submillimeter wave rotational spectrum and centrifugal distortion effects of D₂S // J. Mol. Spectrosc., 1974. V. 41. P. 123–136.
- [60] Gillis J.L., Blatherwick R.D., Bonomo F.S. Analysis of ν_2 of D₂S // J. Mol. Spectrosc., 1985. V. 114. P. 228–233.
- [61] Camy-Peyret C., Flaud J.-M., N’Gom A., Johns J.W.C. The three fundamental bands ν_2 , ν_1 and ν_3 of D₂³²S and the ν_2 band of D₂³⁴S // Mol. Phys., 1988. V. 65. P. 649–657.
- [62] Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lechiga-Fossat L., Johns J.W.C.. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of D₂³²S, D₂³⁴S, HD³²S, and HD³⁴S // J. Mol. Spectrosc., 1985. V. 109. P. 300–333.
- [63] High Resolution Study of Deuterated Hydrogen Sulfide in the Region 2400–3000 cm⁻¹ / O.N. Ulenikov, R.N. Tolchenov, E.N. Melekhina et al. // J. Mol. Spectrosc., 1995. V. 170. P. 397–416.
- [64] Camy-Peyret C., Flaud J.-M., N’Gom A., Johns J.W.C. The ν_2 band of HD³²S // Mol. Phys., 1989. V. 67. P. 693–695.
- [65] Study of the Fine Rotational Structure of the ν_2 Band of HDS / O.N. Ulenikov, R.N. Tolchenov, M. Koivusaari et al. // J. Mol. Spectrosc., 1995. V. 170. P. 1–9.
- [66] High-Resolution Fourier Transform Spectra of HDS in the Regions of the Bands ν_1 and $2\nu_1/\nu_2 + \nu_3$ / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, I.M. Olekhovitch et al. // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 189. P. 74–82.

- [67] Isotope Substitution in near Local Mode Molecules: Bending Overtones $n\nu_2$ ($n= 2, 3$) of the HDS Molecule / O.N. Ulenikov, E.A. Ditenberg, I.M. Olekhovitch et al. // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 191. P. 239–247.
- [68] High-resolution rotational analysis of HDS: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, and $\nu_2 + 3\nu_3$ bands / .-W. Liu, B. Gao, G.-S. Cheng et al. // J. Mol. Spectrosc., 2005. V. 232. P. 279–290.
- [69] Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D_2S / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, O.V. Gromova et al. // J. Mol. Spectrosc., 2006. V. 238. P. 11–28.
- [70] Study of the fine rotational structure of the ν_2 band of HDS / O.N. Ulenikov, R.N. Tolchenov, M. Koivusaari et al. // J. Mol. Spectrosc., 1995. V. 170. P. 1–9.
- [71] High resolution study of deuterated hydrogen sulfide in the region $2400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ / O.N. Ulenikov, R.N. Tolchenov, E.N. Melekhina et al. // J. Mol. Spectrosc., 1995. V.170. P. 397–416.
- [72] High Resolution Fourier Transform Spectra of HDS in the Regions of the Bands ν_1 and $2\nu_1/\nu_2+\nu_3$ / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, I.M. Olekhovitch et al. // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 189. P. 74–82.
- [73] Isotope Substitution in Near Local Mode Molecules: Bending Overtones $n\nu_2$ ($n=2,3$) of the HDS Molecule / O.N. Ulenikov, E.A. Ditenberg, I.M. Olekhovitch et al. // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 191. P. 239–247.
- [74] High - resolution rotational analysis of HDS: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, and $\nu_2 + 3\nu_3$ bands / A.-W. Liu, B. Gao, G.-S. Cheng et al. // J. Mol. Spectrosc., 2005. V. 232. P. 279–290.
- [75] Joint ro-vibrational analysis of the HDS high resolution infrared data / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O. V. Gromova // J. Mol. Spectrosc., 2006. V. 240. P. 32–44.
- [76] The $3\nu_3$ Band of $^{32}S^{16}O_2$: Line Positions and Intensities / W.J. Lafferty, G.T. Fraser, A.S. Pine et al. // J. Mol. Spectrosc., 1992. V. 154. P. 51–60.
- [77] Line Intensities for the $8\text{-}\mu\text{m}$ Bands of SO_2 / P.M. Chu, S.J. Wetzel, W.J. Lafferty et al. // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 189. P. 55–63.
- [78] Lovas A.J. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXII. Sulfur Dioxide (SO_2) // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985. V. 14. P. 395–488.
- [79] Hinkley E.D., Calawa A.R., Kelley P.J., Clough S.A. Tunable-Laser Spectroscopy of the ν_1 Band of SO_2 // J. Appl. Phys., 1972. V. 43. P. 3222–3223.
- [80] Tejwani G.D.T. Calculation of Pressure-Broadened Linewidths of SO_2 and NO_2 // J. Chem. Phys., 1972. V. 57. P. 4676–4681.
- [81] Yang W.H., Roberts J.A., Tejwani G.D.T. Linewidth parameters for $\Delta J=1$, $0 \leq J \leq 43$, rotational transitions of the sulfur dioxide molecule // J. Chem. Phys., 1973. V. 58. P. 4916–4918.
- [82] The submillimeter-wave spectrum and spectroscopic constants of SO_2 in the ground state / M. Carlotti, G. Di Lonardo, L. Fusina et al. // J. Mol. Spectrosc., 1984. V. 106. P. 235–244.
- [83] Helminger P.A., Luchia F.C. The submillimeter wave spectrum of $^{32}S^{16}O_2$, $^{32}S^{16}O_2(\nu_2)$, and $^{34}S^{16}O_2$ // J. Mol. Spectrosc., 1985. V. 111. P. 66–72.
- [84] High resolution spectra of $\nu_1 + \nu_3$ and $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) - \nu_2$ bands of SO_2 / A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve et al. // J. Mol. Spectrosc., 1975. V. 55. P. 319–350.

- [85] Steenbeckeliers G., Bellet J. New interpretation of the far-infrared SO_2 laser spectrum // J. Appl. Phys., 1975. V. 46. P. 2620–2626.
- [86] Pilon P.J., Young C. Absolute integrated intensity for the ν_1 sulfur dioxide band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1976. V. 16. P. 1137–1140.
- [87] Spectre infrarouge haute résolution de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de la molécule $^{34}S^{16}O_2$ / A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve et al. // Mol. Phys., 1977. V. 34. P. 127–130.
- [88] Pine A.S., Moulton P.F. Doppler-limited and atmospheric spectra of the 4- μ m $\nu_1 + \nu_3$ combination band of SO_2 // J. Mol. Spectrosc., 1977. V. 64. P. 15–30.
- [89] Analysis of the 4- μ m $\nu_1 + \nu_3$ combination band of SO_2 / A.S. Pine, G. Dresselhaus, B. Palm et al. // J. Mol. Spectrosc., 1977. V. 67. P. 386–415.
- [90] Moskalenko N.I., Terzi V.F., Parzhin S.N., Pushkin V.T., Sadydov R.S. // Izv. Acad. Sci. USSR, Atmos. Oceanic Phys., 1978. V. 14. P. 901–902.
- [91] Herlemont F., Lyszyk M., Lemaire J. Infrared spectroscopy of OCS, SO_2 , O_3 with a CO_2 waveguide laser // J. Mol. Spectrosc., 1979. V. 77. P. 69–75.
- [92] Sattler J.P., Worchesky T.L., Lafferty W.J. Diode laser heterodyne spectroscopy on the ν_1 band of sulfur dioxide // J. Mol. Spectrosc., 1981. V. 88. P. 364–371.
- [93] Kunitomo T., Masuzaki H., Ueoka S., Osumi M. Experimental studies of the radiative properties of sulfur dioxide // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1981. V. 25. P. 345–349.
- [94] Kim K., King W.T. Integrated infrared intensities and the atomic polar tensors in SO_2 // J. Chem. Phys., 1984. V. 80. P. 969–973.
- [95] Kuhnemann F., Heiner Y., Sumpf B., Hermann K. Line broadening in the ν_3 band of SO_2 : Studied with diode laser spectroscopy // J. Mol. Spectrosc., 1992. V. 152. P. 1–12.
- [96] Guelachvili G., Ulenikov O.N., Ushakova G.A. Analysis of the ν_1 and ν_3 absorption bands of $^{32}S^{16}O_2$ // J. Mol. Spectrosc., 1984. V. 108. P. 1–5.
- [97] Guelachvili G., Naumenko O.V., Ulenikov O.N. Analysis of the Fourier-transform SO_2 absorption spectrum in the $\nu_2 + \nu_3$ band // Appl. Opt., 1984. V. 23. P. 2862–2867.
- [98] Guelachvili G., Naumenko O.V., Ulenikov O.N. Analysis of the SO_2 absorption Fourier spectrum in regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc., 1987. V. 125. P. 128–139.
- [99] A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of $^{32}S^{16}O_2$ / J.-M. Flaud, A. Perrin, L.M. Salah et al. // J. Mol. Spectrosc., 1993. V. 160. P. 272–278.
- [100] Coudert L., Maki A.G., Olson Wm.B. High-resolution measurements of the ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands of SO_2 // J. Mol. Spectrosc., 1987. V. 124. P. 437–442.
- [101] Flaud J.-M., Lafferty W.J. $^{32}S^{16}O_2$: A Refined Analysis of the $3\nu_3$ Band and Determination of Equilibrium Rotational Constants // J. Mol. Spectrosc., 1993. V. 161. P. 396–402.
- [102] Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. The $2\nu_3$ Band of $^{32}S^{16}O_2$: Line Positions and Intensities // J. Mol. Spectrosc., 1993. V. 157. P. 499–511.
- [103] Sumpf B., Fleischmann O., Kronfeldt H. D. Self-, Air-, and Nitrogen-Broadening in the ν_1 Band of SO_2 // J. Mol. Spectrosc., 1996. V. 176. P. 127–132.

- [104] Sumpf B, Schone M., Kronfeldt H.D. Self- and Air-Broadening in the ν_3 Band of SO_2 // J. Mol. Spectrosc., 1996. V. 179. P. 137–141.
- [105] High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of SO_2 / S.P. Belov, M.Y. Tretyakov, I.N. Kozin et al. // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 191. P. 17–27.
- [106] The $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ Band Systems of SO_2 : Line Positions and Intensities / W.J. Lafferty, A.S. Pine, G. Hilpert et al. // J. Mol. Spectrosc., 1996. V. 176. P. 280–286.
- [107] Lafferty W.J., Flaud J.-M., Guelachvili G. Analysis of the $2\nu_1$ Band System of SO_2 // J. Mol. Spectrosc., 1998. V. 188. P. 106–107.
- [108] Müller H.S.P., Brünken S. Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide, SO_2 , in its ground vibrational and first excited bending states, $\nu_2 = 0, 1$, up to 2 THz // J. Mol. Spectrosc., 2005. V. 232. P. 213–222.
- [109] Guelachvili G., Naumenko O.V., Ulenikov O.N. On the analysis of some hyperweak absorption bands of SO_2 in the regions 1055–2000 and 2200–2550 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc., 1988. V. 131. P. 400–402.
- [110] High resolution study of the $3\nu_1$ band of SO_2 / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova et al. // J. Mol. Spectrosc., 2009. V. 255. P. 111–121.
- [111] Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H_2O -type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of $H_2^{16}O$ // J. Mol. Spectrosc., 1975. V. 55. P. 278–310.
- [112] Varandas A.J.C., Rodrigues S.P.J. A realistic double many-body expansion potential energy surface for SO_2 (\tilde{X}^1A') from a multiproperty fit to accurate ab initio energies and vibrational levels // Spectrochim. Acta. A, 2002. V. 58. P. 629–647.
- [113] Zúñiga J., Bastida A., Requena A. Optimal generalized internal vibrational coordinates and potential energy surface for the ground electronic state of SO_2 // J. Chem. Phys., 2001. V. 115. P. 139–148.
- [114] On the determination of the intramolecular potential energy surface of polyatomic molecules: Hydrogen sulfide and formaldehyde as an illustration / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova et al. // J. Mol. Spectrosc., 2009. V. 255. P. 88–100.
- [115] Nachtigall P., Krusak J., Bludsky O., Iwata S. Investigation of the potential energy surfaces for the ground \tilde{X}^1A_1 and excited \tilde{C}^1B_2 electronic states of SO_2 // Chem. Phys. Lett., 1999. V. 303. P. 441–446.
- [116] Lafferty W.J., Flaud J.-M., Sams R.L., El Hadji Abib Ngom High resolution analysis of the rotational levels of the (000), (010), (100), (001), (020), (110) and (011) vibrational states of $^{34}S^{16}O_2$ // J. Mol. Spectrosc., 2008. V. 252. P. 72–76.
- [117] Lafferty W.J., Flaud J.-M., El Hadji Abib Ngom, Sams R.L. $^{34}S^{16}O_2$: 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 // J. Mol. Spectrosc., 2009. V. 253. P. 51–54.
- [118] On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO_2 / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, C. Leroy // J. Mol. Spectrosc., 2009. V. 257. P. 137–156.
- [119] Variational approach applied to the study of very weak “hot” bands in the SO_2 molecule / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, C. Leroy et al. // Mol. Phys., 2010. V. 108. P. 1–9.

- [120] Iachello F. Algebraic methods for molecular rotational-vibrational spectra // Chem. Phys. Lett., 1981. V. 78. P. 581–585.
- [121] Iachello F., Levine R.D. Algebraic theory of molecules // J. Chem. Phys., 1982. V. 77. P. 3046–3055.
- [122] Wybourne B.G. Classical Groups for Physicists // Editions John Wiley Sons (Interscience Publication), New-York, 1974.
- [123] Michelot F., Moret-Bailly J. Approche algébrique des spectres vibrationnels des molécules polyatomiques // Journal de Physique, 1987. V. 48. P. 51–72.
- [124] Leroy C., Michelot F. An algebraic constructions of some self-conjugate operators in $U(p)$ // Can. J. Phys., 1994. V. 72. P. 274–289.
- [125] Pluchart L., Leroy C., Sanzharov N., Michelot F., Bekhtereva E., Ulenikov O. Vibrational modes of the stibine molecule // J. Mol. Spectrosc., 2005. V. 232. P. 119–136.
- [126] Sanzharov N.A., Leroy C., Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S. On the study of the vibrational energy levels of Arsin Molecule // J. Mol. Spectrosc., 2008. V. 247. P. 1–24.
- [127] M.Kibler and P.Winternitz. Dynamical invariance algebra of the hartmann potential. *Journal of Physics A*, 20:4097–4108, 1987.
- [128] Pétrachène M., Trifonov E. Application de la théorie des groupes en mécanique quantique // Edition Masson, Paris, 1970.
- [129] Peebles L.R., Marshall P. High accuracy coupled-cluster computations of bond dissociation energies in SH , H_2S , and H_2O // J. Chem. Phys., 2002. V. 117. P. 3132–3138.
- [130] Wigner E.P. Group Theory and its Application to the Quantum Mecanics of Atomic Spectra // Academic Press, New-York, 1959.

Titre

Spectroscopie moléculaire à haute résolution de composés moléculaires soufrés du type XY_2 .

Résumé

Dans cette thèse, nous avons effectué l'analyse des spectres d'absorption à haute résolution de H_2S , D_2S , HDS et SO_2 enregistrés pour la première fois ou avec une meilleure précision expérimentale que les spectres antérieurs.

Nous avons développé une méthode originale de "global fitting" qui nous a permis l'analyse de 22 bandes vibrationnelles soit un total de 9700 transitions rovibrationnelles pour la molécule de D_2S .

Nous avons appliqué cette même méthode à des molécules de symétrie C_s , en particulier tout le spectre rovibrationnel de la molécule HDS a été analysé.

La méthode SPGF est appliquée aux molécules triatomiques H_2S , D_2S , HDS.

Une procédure originale permettant l'identification des bandes très peu intenses a été mise au point pour la première fois et appliquée aux bandes chaudes de la molécule SO_2 .

Le formalisme $U(p+1)$ est adapté aux molécules triatomiques non linéaires de symétrie C_{2v} et les paramètres d'un Hamiltonien vibrationnel sont déterminés dans le cas de la molécule D_2S .

Mots clefs : Spectroscopie moléculaire, molécules triatomiques soufrées, global fit, $U(p+1)$

Title

High resolution molecular spectroscopy of the sulfur-containing XY_2 type molecules.

Summary

In this thesis, we analyzed the high resolution absorption molecular spectra of H_2S , D_2S , HDS and SO_2 registered for the first time or with better experimental characteristics as compared with those registered before.

For the first time in the practice of rotation-vibrational spectroscopy in the frame of the developed method of "global fitting" the analysis of 22 bands (as a whole more than 9700 rotation-vibrational lines) of D_2S molecule is realized.

This method of "global fitting" is developed with regard to molecules of C_s symmetry; on this basis a simultaneous analysis of all the known up to the present rotation-vibrational spectra of HDS molecule is realized.

The SPGF method is applied to the three-atom molecules H_2S , D_2S , HDS.

An original procedure of the identification of very weak lines is developed for the first time and practically realized for the example of "hot" lines of SO_2 molecule.

$U(p+1)$ formalism is adapted to the three-atom non-linear molecules of C_{2v} symmetry and the parameters of a vibrational Hamiltonian is developed in the case of the D_2S molecule.

Keywords : Molecular spectroscopy, sulfur-containing three-atom molecules, global fit, $U(p+1)$