

High-resolution FTIR spectra analysis of sulfur dioxide isotopologues

Valeriya Zamotaeva

► To cite this version:

Valeriya Zamotaeva. High-resolution FTIR spectra analysis of sulfur dioxide isotopologues. Physics [physics]. Université Bourgogne Franche-Comté; Université polytechnique de Tomsk (Russie), 2019. English. NNT: 2019UBFCK053. tel-02502861

HAL Id: tel-02502861 https://theses.hal.science/tel-02502861

Submitted on 9 Mar 2020

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 BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 6303

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Research School of High-Energy Physics

HIGH-RESOLUTION FTIR SPECTRA ANALYSIS OF SULFUR DIOXIDE ISOTOPOLOGUES

Valeriya ZAMOTAEVA

A Thesis in Physics

Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Date of defense December 18 2019

Jury

Mr Aleksandr BYKOV	Professor	Referee	
	Tomsk, IAO RAS	Président du Jury	
Mr Sergey KRASNOSHCHEKOV	Doctor in Physics	Referee	
	Moscow, MSU		
Mrs Tatyana PETROVA	Doctor in Physics	Examiner	
	Tomsk, IAO RAS		
Mrs Nina LAVRENTEVA	Doctor in Physics	Examiner	
	Tomsk, IAO RAS		
Mrs Galina ONOPENKO	Doctor in Physics	Examiner	
	Tomsk, TSUAB		
Mr Oleg ULENIKOV	Professor	Supervisor	
	Tomsk, TPU		
Mr Claude LEROY	Professor	Supervisor	
	Dijon, UBFC-ICB		

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE-UMR CNRS 6303 UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ, 9 AVENUE A. SAVARY, 21078 DIJON, FRANCE

RESEARCH SCHOOL OF HIGH-ENERGY PHYSICS TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY, 30 LENIN AVENUE, 634050 TOMSK, RUSSIA

Contents

Intro	$\mathbf{luction}$	4
Chap	ter 1. Some information about the physics of molecules and	
\mathbf{th}	e ro-vibrational theory	10
1.1	. The Born-Oppenheimer approximation	10
1.2	. Hamiltonian of a triatomic molecule in normal coordinates	17
1.3	. Heavy-atom isotopic effects	23
1.4	Elements of group theory: C_s and $C_{2v} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	29
1.5	. Rotational structure of a nondegenerate vibrational state of a molecule	36
1.6	. The line strength	40
Chap	ter 2. Spectra of the symmetric isotopologues: ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$,	
345	$S^{16}O_2$	42
2.1	. General properties of the sulfur dioxide molecule	42
2.2	. Effective Hamiltonian	47
2.3	. Experimental details	50
2.4	. High resolution FTIR spectrum of the parent molecule in the region	
	of the ν_2 band: line intensities and half-widths $\ldots \ldots \ldots \ldots$	52
2.5	. First high resolution analysis of the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of ${}^{32}S^{16}O_2$	69
2.6	. The IR analysis of the interacting fundamental bands ν_1 and ν_3 of	
	$^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2$	76
2.7	. The first IR analysis of the interacting combination bands $\nu_1 + \nu_2$	
	and $\nu_2 + \nu_3$ of ${}^{32}S^{18}O_2$	89
2.8	. The first IR analysis of the rotational structure of doubly excited	
	vibrational states of ${}^{32}S^{18}O_2$	L01
2.9	. Study of the absorption characteristics of transitions in the «hot»	
	$2\nu_2 - \nu_2$ band of the ³⁴ S ¹⁶ O ₂ molecule	13
Chap	ter 3. Spectra of the asymmetric isotopologue: ${}^{32}S^{16}O^{18}O$	L17

3.1.	The first IR analysis of the interacting fundamental bands ν_1 and ν_3					
	of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$					
3.2.	The first IR analysis of the rotational structure of doubly excited					
	vibrational states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$					
Chapte	r 4. Determination of intramolecular potential function of					
sulfu	r dioxid e					
4.1.	Representation of the molecular Hamiltonian in R_i coordinates 139					
4.2.	Hamiltonian of a polyatomic molecule in isotopically invariant coor-					
	dinates					
4.3.	IPF of the sulfur dioxide molecule					
Conclus	sion					
Referer	nces					

Introduction

The information obtained from the analysis of high-resolution FTIR spectra plays a fundamental role in solving a wide range of problems in such fields like atmospheric physics, planetology, gas analysis, meteorology, etc. Currently, with the advent of new types of spectrometers and the use of laser technology, the possibilities of experiments have dramatically increased. It has become possible to obtain the line centers of individual bands with accuracy up to 10^{-4} cm⁻¹. It creates conditions for a more accurate determination of the fundamental characteristics of molecules. In particular, it becomes possible to reveal the influence of the deviation from the Born-Oppenheimer approximation on the structural parameters of the molecule and the harmonic vibrational frequencies.

All the above-mentioned applies to any type of molecules, including asymmetrical-top molecules. One of the most practically significant asymmetrical-top molecules is the sulfur dioxide molecule and its isotopologues.

Interest in the study of sulfur dioxide is increasing every year. For instance, according to NASA Earth Observatory report, in July 2018 during the eruption climax, the volcano Manaro Voui (or Aoba) [1] threw at least 400 000 tons of SO₂ into the upper troposphere and stratosphere. In just a year at least 600 000 tons of sulfur dioxide were emitted, which is three times more than during all the eruptions of 2017 altogether [2]. The ecological situation is also worsen by human activity, which results in greater sulfur pollution of the environment in comparison with the effect of natural sulfur emission. Due to the formation of large quantities of waste (coal fuel, oil and natural gas combustion; metal smelting and sulfuric acid manufacture), sulfur dioxide became one of the leading gases polluting the atmosphere. It contributes to the formation of smog and is a serious threat to the respiratory system health, and may cause the digestive system cancer. The atmospheric lifetime of the emitted SO₂ is not long, but during the reaction process it turns into stratospheric sulfur aerosols, H_2SO_4 , which has a positive aspect, since this phenomenon leads to a global cooling

effect by reducing the impact of greenhouse gases (methane, dioxide carbon) on atmospheric temperature increase. From the perspective of planetology, the study of the sulfur dioxide spectra is very important, since its content in the atmosphere of Venus is 1 million times greater than in the Earth's atmosphere. Moreover, traces of various sulfur dioxide isotopologues were found beyond the Milky Way, particularly in the satellite galaxy «Large Magellanic Cloud» [3].

The necessity of the study of sulfur dioxide isotopologues is due, on the one hand, to the practical use of information about the characteristic high-resolution FTIR spectra in the specified ranges, on the other hand to the academic value of the obtained high-precision information. The goal of this analysis is the possibility to predict the physicochemical and spectroscopic properties of the sulfur dioxide molecule, which are known to be determined by the intramolecular force field or function of potential energy. Additionally, knowledge of highly accurate ro-vibrational data concerns not only the parent molecule, but also its isotopologues, which contributes to the determination of the fundamental parameters of the ro-vibrational Hamiltonian and the structural parameters of the molecule.

The study of high-resolution spectra of isotopologues (both symmetrically and asymmetrically substituted isotopologues) provides additional highly accurate information, which makes it possible to determine the parameters in the potential. This information allows to increase the conditionality of the desired parameters of the potential energy function. For instance, in the case of asymmetric substitution, the dependence of spectroscopic parameters on the parameters in the potential varies significantly with a decrease in symmetry. This fact allows us to find a number of the force field parameters, the determination of which is not possible using only data on the parent molecule or symmetrically substituted isotopologues. In this regard, the information about isotopologues derived from the analysis of ro-vibrational spectra is complementary one.

All of the above-mentioned reasons prove the practical need for a thorough analysis of the fine structure of sulfur dioxide absorption spectra, as well as the absorption spectra of its isotopologues; the latter have not been properly studied so far.

The ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule. In order not to list all the articles about this molecule, below we refer to the articles related to the range where the fundamental band ν_2 is localized, which was also considered in this thesis work. The rotational structure of the (010) vibrational state has been previously discussed in [4–7]. In 1993 the infrared (IR) spectra were accurately analyzed by Flaud *et al.* [7] with the use of 639 experimental level energies derived from spectra at resolution of 0.005 cm⁻¹. In 2005 a highly accurate microwave (MW) and submillimeter-wave (SMW) analysis was performed by Mueller and Becker [5]. In 1999 line strengths and half-widths analyses of the ν_2 band ro-vibrational transitions were made by Sumpf *et al.* [8]. In addition, the following recent work is also worth mentioning. In 2015 line positions of the ν_2 band were estimated by Huang [9] using empirically refined potential energy surface for ${}^{32}S^{16}O_2$, Ames-1, [10]. Although spectroscopic studies of the sulfur dioxide molecule have been carried out for many years in the MW, SMW and IR regions, the analysis of a very weak second bending overtone band, $3\nu_2$, presented in this work, was performed for the first time.

The ${}^{34}S^{16}O_2$ molecule. The isotopologue ${}^{34}S^{16}O_2$ is the second most abundant in nature after the parent molecule, ${}^{32}S^{16}O_2$. More recently, the IR spectra of this modification were studied by Henningsen *et al.* [11], as well as by Lafferty *et al.* in a set of works [12–14]. In 1970–1980 some parts of the high-resolution spectra of the ${}^{34}S^{16}O_2$ molecule were also considered in the work of Barbe *et al.* [15], Pine *et al.* [16], and Guelachvili *et al.* [17; 18]. The MW spectra analyses was performed in [19–21]. A very weak «hot» band, $2\nu_2 - \nu_2$, localized in the range 350–850 cm⁻¹, was recorded and analysed in this study for the first time.

The ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule. The high resolution spectra of this isotopic modification of sulfur dioxide were previously studied in [22–25]. The work of Lovas [22] presents microwave data about 34 transitions of the ground state, (000), and 18 transitions of the first excited, (010), vibrational states, as well as calculated rotational constants of these states. Using the method of double resonance spectroscopy, five transitions in the ground, (000), six transitions in the (100) state, and three IR transitions in the (100) state were recorded in Lindenmayer's work [23], as well as 8 microwave transitions for (100) state which were obtained using «the traditional method». Based on the data on the vibrational state (100) (14 MW and 3 IR transitions), the spectroscopic low-order constants of this state of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule were first determined in the present work. Lindenmayer et al. [24] recorded 8 microwave transitions for the ground vibrational state (000) and 6 microwave transitions for the (100) state using the double resonance spectroscopy method, as well as 241 infrared transitions of the ν_1 band. A joint solution of the inverse spectroscopic problem (ISP) was carried out for 241 infrared transitions of the (100) state, 39 rotational transitions of the ground state, and 11 rotational transitions of the (100) state. It turned out that, in contrast to |23|, it is necessary to take into account the influence of higher-order centrifugal distortion constants. Lindenmayer in [25] studied the ν_3 band of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule, where 112 infrared transitions with an accuracy of the lines of $\pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ were registered. On this basis, the spectroscopic constants of the ν_3 bands of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule, as well as the equilibrium structural parameters of this molecule, were first determined. It should also be noted that in the described works the resonance interaction between the mentioned bands was not taken into account. This suggests that the parameters obtained previously in [24; 25] can be improved.

From the foregoing, we can conclude that to date, IR high-resolution spectra of the isotopologue ${}^{32}S^{18}O_2$ have been analyzed in only a few publications. Both the combination bands, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, and double-excited bands (overtones), $2\nu_1$, $2\nu_3$, were studied only for the ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{34}S^{16}O_2$ molecules. Thus, in the present work they are presented for the first time for ${}^{32}S^{18}O_2$.

The ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecule. As to the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ isotopologue, its natural abundance is about 0.2% species of sulfur dioxide. For this reason, most of the works, in which high resolution spectra of this compound were studied, date back to the

middle of the last century [21; 22] and [25; 26]. In particular, the 106 microwave transitions belonging to the ground vibrational state and 46 transitions belonging to the state (010) were recorded and discussed by Lovas in 1978 [22]. A set of MW transitions both in the ground, and in the (010), (100), (020) and (001) vibrational states was recorded in Ref. [26] (in this case, 51 transitions were assigned for the (100) state, and 30 transitions were assigned for the (001) state). Twelve double resonance transitions (6 ground state transitions and 6 transitions belonging to the (100) state) were recorded in Ref. [25]. Being used in the fit together with MW transitions from Ref. [26], they gave the possibility to obtain the first time a set of 10 rotational and centrifugal distortion parameters of the (100) vibrational state. Again, 342 pure rotational transitions of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ were recorded in the millimeter, submillimeter, and terahertz spectral regions in Ref. [21], and accurate ground state rotational and centrifugal distortion parameters were determined. However, infrared spectra of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ were not discussed in the spectroscopic literature earlier, which once again indicates the novelty and necessity of this study.

Thus, the aim of this thesis is to study the high-resolution spectra of the sulfur dioxide molecule and its isotopologues and on this basis to determine the fundamental characteristics of the SO_2 molecule.

There are several tasks to solve in order to achieve the given aim:

- To investigate the fine structure of ro-vibrational bands of the ^MS^NO^KO (M = 32, 34; N/K = 16, 18) molecules recorded at high resolution in a wide spectral range;
- To determine the energy structures of excited ro-vibrational states with accuracy close to experimental uncertainty in determining the positions of ro-vibrational lines;
- By solving inverse spectroscopic problems within the framework of effective operators, to determine the Hamiltonian model parameters that meet the requirements of physical correctness for the studied systems of interacting ro-vibrational states;

• To refine the parameters of the potential energy function of sulfur dioxide, by applying all currently available information about vibrational centers, as well as ro-vibrational energies of excited states for all isotopologues.

Chapter 1. Some information about the physics of molecules and the ro-vibrational theory

This chapter is for informational purposes and contains basic concepts necessary to interpret the results obtained in this research, as well as information about the physics of molecules. In particular, there are such concepts introduced as the Born-Oppenheimer approximation and its difference from the adiabatic one (Section 1.1); Hamiltonian of a triatomic molecule in normal coordinates (Section 1.2); information about isotopic substitution theory (Section 1.3) and group theory (Section 1.4); Wang functions and the necessity to use the symmetrized rotational basis (Section 1.5). The final Section 1.6 of this chapter contains general information about the intensities of ro-vibrational lines. It also comprises the theoretical model developed by J.-M. Flaud *et al.* (see, *e.g.*, [14]) and the generally accepted method for calculating the quantitative absorption characteristics of a molecule.

1.1. The Born-Oppenheimer approximation

It is known that the Hamiltonian operator of a molecule with N nuclei of mass M_{α} ($\alpha = 1$ to N) and n electrons of mass m_e consists of terms which determine the kinetic energy of electrons and nuclei, as well as terms responsible for the interaction of electrons with electrons, nuclei with nuclei, and nuclei with electrons:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 + \sum_{\beta=>-\infty}^{N} \sum_{\alpha}^{N} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i=-\infty}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}},$$
(1.1)

where the indices α, β belong to atomic nuclei; the indices i, j belong to electrons; and the introduced notations $R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|, R_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|$ and $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Since the Hamiltonian of the molecule (1.1) depends not only on the coordinates of the electrons, but also on the nuclear coordinates, the complete wave function, $\Psi(r, R)$, of the system must contain both the electronic and nuclear coordinates. It significantly complicates the mathematical determination of the wave function. Therefore, in rigorous calculations of molecular properties, one usually tends to separate the consideration of nuclei and electrons motion.

Taking into account the fact that the mass of the nucleus largely exceeds the mass of the electron and, as a consequence, the velocity of nuclei is small compared to the velocity of electrons, one can consider the motion of electrons and nuclei as follows: slow-moving nuclei create an electrostatic field, in which electrons move with a much greater velocity. As the velocity of nuclei is so small, the motion of electrons almost immediately adapts to changes in the coordinates of the former. Therefore, in the first approximation, one can assume the nuclei of atoms fixed and consider only the motion of electrons [27]. In quantum mechanical contexts, such an approximation is equivalent to the assumption, that the complete wave function of the molecule $\Psi(r, R)$ can be expressed as a product of the electronic $\Psi_e(r, R)$ and nuclear $\Psi_n(R)$ wave functions:

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

where the coordinates R are considered as parameters of $\Psi_e(r, R)$.

One can write the Schrödinger equation for a molecule with the Hamiltonian (1.1) and the wave function (1.2):

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

where

$$V_{nn} = \sum_{\beta \to \infty}^{N} \sum_{\alpha}^{N} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$$
 is the nuclear-nuclear repulsion energy; (1.4)

$$V_{ne} = -\sum_{\alpha}^{N} \sum_{i}^{n} \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}}$$
 is the nuclear-electron attraction energy; (1.5)

$$V_{ee} = \sum_{i \to j}^{n} \sum_{j}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
 is the electron-electron repulsion energy. (1.6)

Let us introduce the notation:

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

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

The electronic wave function $\Psi_e(r, R)$ is defined as an eigenfunction of the operator H_e :

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

where E_e is the electronic energy due to the movement of n electrons in the field of N nuclei of a molecule, and V_{nn} is the interaction energy between the nuclei.

If one considers that

$$\nabla_{\alpha}^{2}\Psi_{e}\Psi_{n} = \Psi_{e}\nabla_{\alpha}^{2}\Psi_{n} + 2\nabla_{\alpha}\Psi_{e}\nabla_{\alpha}\Psi_{n} + \Psi_{n}\nabla_{\alpha}^{2}\Psi_{e}; \qquad (1.10)$$

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

the equation (1.3) can be rewritten as:

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

In the framework of the considered approximation, it is assumed that $\Psi_e(r, R)$ is a slowly varying wave function of nuclei coordinates that one can neglect the first and second of its derivatives with respect to these coordinates. Originally M. Born and R. Oppenheimer (1927) [28] showed that electronic wave functions usually obey this condition with the required degree of accuracy. This approximation plays an important role in the physics of molecules, it is called *the Born-Oppenheimer approximation*.

Thus, neglecting the expression in the first parentheses (1.12) and using (1.7), (1.9), follows:

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

Dividing all the terms of the equation by Ψ_e one obtains the equation to define Ψ_n :

$$(H_n + E_e)\Psi_n = E\Psi_n \tag{1.14}$$

In this approximation, the total energy of a molecule is the sum of the electronic energy calculated for a fixed configuration of nuclei and the ro-vibrational energy of nuclei:

$$E = E_e + E_n \tag{1.15}$$

In order to understand how justified the use of this approximation is, it is

necessary to follow the arguments of M. Born, who gave a new justification of this approximation in 1951 [29].

Supposing that the Schrödinger equation (1.9) for electrons with fixed nuclei is solved, consequently, the eigenfunctions $\Psi_l^e(r, R)$ and the eigenvalues $E_l^e(r, R)$ corresponding to the configuration R of nuclei are known. Then, in order to solve the equation

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \tag{1.16}$$

with the Hamiltonian H (1.1), one can represent $\Psi(r, R)$ as a series:

$$\Psi(r,R) = \sum_{l} \Psi_l^n(R) \Psi_l^e(r,R), \qquad (1.17)$$

where $\Psi_l^n(R)$ and $\Psi_l^e(r, R)$ are the orthonormal wave functions of nuclei and electrons in the state l for the configuration R of nuclei. This means that the condition is satisfied:

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

where the integration is carried out over the coordinates of all electrons.

By substituting the function (1.17) into the equation (1.16) and taking into account the rules of differentiation (1.11), one obtains the following equation

$$\sum_{l} \left\{ (H_{e} - E) \Psi_{l}^{n}(R) \Psi_{l}^{e}(r, R) + \Psi_{l}^{e}(r, R) \times \left(-\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} \Psi_{l}^{n}(R) - \hbar^{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} ([\nabla_{\alpha} \Psi_{l}^{n}(R)] [\nabla_{\alpha} \Psi_{l}^{e}(r, R)]) + \Psi_{l}^{n}(R) \left(-\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} \Psi_{l}^{e}(r, R) \right) \right) \right\} = 0 \quad (1.19)$$

Since the operator H_e does not include the operations of differentiation with respect

to R, after multiplying the equation (1.19) by the function $\Psi_l^{e^*}$, integrating over the electronic coordinates r and taking into account the equation (1.9), one obtains the system of equations

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

where the operator $\Lambda_{ll'}$ is defined as

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

The operator $\Lambda_{ll'}$ depends on the nuclear coordinates and determines the socalled *vibronic interaction* between nuclei and electrons.

The equation (1.20) is an infinite system of coupled integro-differential equations and takes into account the coupling of electronic and nuclear motions. If in the system of coupled equations (1.20) all non-diagonal elements of the matrix $\Lambda_{ll'}$ are equated to zero, then the equation (1.20) splits into a system of independent equations

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

In contrast to the Born-Oppenheimer approximation, the system of equations (1.22) differs from (1.14) by the value of Λ_{ll} , and the approximation based on the solution (1.22) is called *adiabatic*. Thus, in terms of the Schrödinger perturbation theory, the Born-Oppenheimer approximation is a zero approximation to the exact solution of the equation (1.20). The adiabatic correction, Λ_{ll} , corresponds to the first-order perturbation term. The off-diagonal elements $\Lambda_{ll'}$ corresponding to the interaction of various electronic states, characterize contributions of the higher-order perturbation

terms. Application of the adiabatic approximation is due to the smallness of the perturbation contributions $\Lambda_{ll'}$. There is a simple applicability criterion for the adiabatic approximation for stable polyatomic molecules:

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

where ν is the energy of small oscillations, *i.e.* energy of vibrations; E_n^e and E_m^e are the energies of two neighboring electronic states. The criterion (1.23) is usually fulfilled for many molecules. As a result, calculations of various physical characteristics (overwhelmingly based on the adiabatic approximation or the Born-Oppenheimer approximation) make it possible to obtain data that correspond to the experimental results.

1.2. Hamiltonian of a triatomic molecule in normal coordinates

In quantum mechanical contexts, the theoretical definition of any observable quantity is somehow related to the solution of the Schrödinger equation, with the Hamiltonian describing energy of the physical system. It is obvious that the solution of the Schrödinger equation and, consequently, all studied quantities are directly dependent on the form in which the initial Hamiltonian is represented. If the Hamiltonian of a system is set incorrectly not only quantitative, but also qualitative deviations from the real physical meaning can arise. In this connection, the constant interest in the choice of the molecular Hamiltonian and the analysis of its most general properties are understandable. The right choice of Hamiltonian can significantly reduce the quantity of work while studying isotopic properties of molecules, especially in the process of deriving isotopic relations. In accordance with the aforesaid, in the quantum-mechanical description of a molecule the separation of the motions of nuclei and electrons is physically justified. Thus, while solving the vibration-rotation problem, it is necessary to consider the equation (1.14).

The problem of the Hamiltonian (1.14) transformation to an operator dependent on intramolecular coordinates has been repeatedly considered in the literature. The most rigorous and consistent transformation of the Hamiltonian in the intramolecular coordinates was carried out in the 1970s in [30]. Thus, it was shown that in passing to the (3N - 6) vibrational coordinates Q_{λ} , which describe the relative motion of nuclei in a molecule, the ro-vibrational Hamiltonian of the molecule takes the following form:

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

where $P_{\lambda} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\lambda}}$ is the conjugate momentum to the coordinate Q_{λ} ; the first and second terms of (1.24) describe the vibration and rotation in the space of atomic nuclei that make up the nuclear frame of the molecule; the potential function V(Q) can be represented as a Taylor series expansion:

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

 $G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \zeta^{\alpha}_{\lambda\mu} Q_{\lambda} P_{\mu}$ – components of the vibrational-angular momentum;

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

 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – the completely antisymmetric tensor;

 $l_{N\beta a}$ – transformation coefficients;

 J_{α} – components of the total-angular momentum;

 $\mu_{\alpha\beta}$ – elements of the matrix inverse of moments of inertia, which terms are given by

$$\mu_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^{\prime-1},\tag{1.27}$$

where

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I^{0}_{\gamma\delta}{}^{-1} I''_{\delta\beta}, \qquad (1.28)$$

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

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

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

We consider the XY₂ molecule as a non-linear triatomic molecule whose molecular symmetry group consists of four elements [31]: 1) identity E; 2) permutation of identical nuclei (23); 3) inversion E^* ; 4) permutation of nuclei 2 and 3 followed by inversion (23)*. Obviously, this group is isomorphic to the point symmetry group C_{2v} , which also has four symmetry operations: E, C_2 , σ_{xz} , σ_{xy} . This information is described in more details in Section 1.4. Transformation coefficients $l_{N\alpha\lambda}$ are obtained analytically [32] (see Table 1.1, where $0 \le A \le 1/2$ – an arbitrary parameter, that can be determined by comparing the harmonic frequencies of the main molecule and any of its isotopic modifications).



Figure 1.1. Normal vibrational modes of the XY₂ molecule of (C_{2v}) symmetry

According to the definition (1.26) only constants $\zeta_{\lambda\mu}^y$ can be nonzero (when $\alpha \neq y$ constants $\zeta_{\lambda\mu}^y$ vanish as one of the factors on the right side of (1.26) is always $l_{Ny\lambda} = 0$). Using the data from Table 1.1, one obtains

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

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

Based on (1.32) and (1.33) for the plane three-atomic molecule one can conclude $\zeta_{13}^2 + \zeta_{23}^2 = \frac{I_x^0 + I_z^0}{I_y^0} = 1$. Similarly, based on the definitions (1.31), parameters $a_{\lambda}^{\alpha\beta}$ can

λ	α	Ν	$l_{Nlpha\lambda}$
1	7	1	0
	Z	1	0 $(\sqrt{2})$
		2	$A^{1/2} = \cos \gamma / \sqrt{2}$
		3	$-A^{1/2} = -\cos\gamma/\sqrt{2}$
1	х	1	$\left\{\frac{2m}{M+2m}(1-2A)\right\}^{1/2} = \sin\gamma\sin\delta$
		2	$(M(1 \circ A)) $ $1/2$
		$\frac{2}{3}$	$-\left\{\frac{M(1-2A)}{2(M+2m)}\right\}' = -\sin\gamma\cos\delta/\sqrt{2}$
$\boxed{2}$	Z	1	0
		2	$\left(\frac{1-2A}{2}\right)^{1/2} = \sin\gamma/\sqrt{2}$
		3	$-\left(\frac{1-2A}{2}\right)' = -\sin\gamma/\sqrt{2}$
2	х	1	$-\left(\frac{4Am}{M+2m}\right)^{1/2} = -\cos\gamma\sin\delta$
		2	$(\Lambda M)^{1/2}$
		$\frac{2}{3}$	$\left(\frac{AM}{M+2m}\right) = \cos\gamma\cos\delta/\sqrt{2}$
3	Ζ	1	$\left(\frac{2m\mathrm{sin}^2\alpha_e}{M+2m\mathrm{sin}^2\alpha_e}\right)^{1/2} = \mathrm{sin}\gamma$
		2	1/2
		$\frac{2}{3}$	$-\left(\frac{M\sin^2\alpha_e}{2M+4m\sin^2\alpha_e}\right) = -\cos\tau\sin\alpha_e/\sqrt{2}$
3	Х	1	0
		2	$\left(\frac{M\cos^2\alpha_e}{2M+4m\sin^2\alpha_e}\right)^{1/2} = \cos\tau\cos\alpha_e/\sqrt{2}$
		3	$-\left(\frac{M\cos^2\alpha_e}{2M+4m\sin^2\alpha_e}\right)^{1/2} = -\cos\tau\cos\alpha_e/\sqrt{2}$
λ	α	Ν	0

Table 1.1. – The transformation coefficients $l_{N\alpha\lambda}$ of the XY₂ molecule of (C_{2v}) symmetry

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

Table 1.2. – Non-zero anharmonic constants

be found:

$$a_{1}^{xx} \equiv 2I_{x}^{0\frac{1}{2}} \cos \gamma;$$

$$a_{1}^{zz} \equiv 2I_{z}^{0\frac{1}{2}} \sin \gamma;$$

$$a_{1}^{yy} \equiv 2I_{y}^{0\frac{1}{2}} \xi_{23};$$

$$a_{2}^{xx} \equiv 2I_{x}^{0\frac{1}{2}} \sin \gamma;$$

$$a_{2}^{zz} \equiv -2I_{z}^{0\frac{1}{2}} \cos \gamma;$$

$$a_{2}^{yy} \equiv -2I_{y}^{0\frac{1}{2}} \xi_{13};$$

$$a_{3}^{xz} = a_{3}^{zx} \equiv -2(I_{x}^{0}I_{z}^{0}/I_{y}^{0})^{\frac{1}{2}}.$$
(1.34)

The potential function (1.25), as well as any component of the Hamiltonian (1.24), must remain invariant under operations of the symmetry group of the molecule. Since the coordinates q_1 and q_2 are totally symmetric, and q_3 is antisymmetric in the XY₂ molecule, so only those terms in which the coordinate q_3 is included an even number of times (see Figure 1.1) can be present in the sum $\sum_{\lambda...\mu} k_{\lambda...\mu} q_{\lambda} \dots q_{\mu}$. The coordinates q_1 and q_2 can be included both even and odd number of times. As a result, it is not difficult to determine all non-zero anharmonic constants $k_{\lambda...\mu}$ (see Table 1.2).

1.3. Heavy-atom isotopic effects

The concepts of «isotopic effect», «isotopic shift» are applicable to many modern branches of science, such as the physics of molecules, superconductivity physics, etc. These concepts determine how the properties of objects under study change when one isotopic modification of nuclei is replaced by another. It can be safely stated that the isotopic effect plays a significant role in a study of molecular ro-vibrational spectra. In the thesis work we consider the case when heavy atoms are replaced in the molecule (${}^{32}S \longrightarrow {}^{34}S$, ${}^{16}O \longrightarrow {}^{18}O$). Thus, due to this limitation the perturbation theory can be used to determine isotopic relations not only between molecular or spectroscopic constants, [33], but also directly between the centers and intensities of ro-vibrational bands or individual lines.

For any isotopic modification of the molecule, the Hamiltonian H^{is} can be represented as (see Ref. [33])

$$H^{is} = H + \Delta H, \tag{1.35}$$

where the term H is the Hamiltonian of the parent molecule; the other operator ΔH appearing only as a result of isotopic substitution

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

where $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$, the conjugated momentum operator of the atom number N in the Cartesian coordinate system, and μ_N is dimensionless coefficient

$$\mu_N = \frac{m'_N - m_N}{m'_N} \tag{1.37}$$

with m_N and m'_N as the masses of the atom number N before and after isotopic substitution.

If ϵ is the maximum absolute value of μ_N

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

then it necessary to refer to the isotopic substitutions of sufficiently heavy atoms $(\epsilon \ll 1)$ and apply the perturbation theory assuming that H is a zero approximation and ΔH denoting a small perturbation. All of the above-mentioned allows us to determine the eigenvalues of the Hamiltonian H^{is} with an accuracy equivalent to terms on the order of ϵ^2 in the form of the following equation [34]

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

with E_v^{par} and $|\tilde{v}\rangle$ are the eigenvalues and eigenfunctions of the Hamiltonian of the parent molecule.

Being the center of a ro-vibrational band of the parent molecule, $\nu_{v \leftarrow v'}^{par}$ corresponds to the transition from the state $|\tilde{v}'\rangle$ to the state $|\tilde{v}\rangle$, therefore $\nu_{v \leftarrow v'}^{is}$ is the center of the isotopologue band. Thus, based on the isotopic substitution, the center shift of this band $\Delta \nu_{v \leftarrow v'} = (\nu_{v \leftarrow v'}^{is} - \nu_{v \leftarrow v'}^{par})$ can be expressed as

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

From equations (1.39–1.40) it follows that to calculate isotopic shift of the center of the ro-vibrational band $\Delta \nu$ it is necessary to know the Hamiltonian wave function of the parent molecule and the operator ΔH determined by (1.36).

To consider the isotopic effect on the band centers, the vibrational part of the Hamiltonian presented in (1.35) is used. Thus, the operator H from equation (1.35) can be represented as a power series expansion with respect to a small parameter χ [35]

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \chi^n H_n$$

$$\equiv \frac{1}{2} \sum_{\lambda} p_{\lambda}^2 + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} q_{\lambda}^2 + V_{anh} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} G_{\alpha} G_{\beta} - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}, \quad (1.41)$$

where V_{anh} is the anharmonic part of the potential function and $q_{\lambda} = (\frac{2\pi c \omega_{\lambda}}{h})^{1/2} Q_{\lambda}$ are the dimensionless coordinates, therefore eigenfunctions of the operator H can be presented as

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

in the case of the isolated state $|v\rangle$ or as

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

in the case of the resonance between the states $|v_{(1)}\rangle$ and $|v_{(2)}\rangle$, where $|v'\rangle$ are harmonic oscillator functions. Both parameter ϵ and χ , (1.39–1.40), should be restricted in powers.

If one neglects the terms including the rotational operator d_{α} , then the operator ΔH [36] takes the following form

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

If one compares equations (1.44) and (1.41), it can be seen that the first term in equation (1.44) and the term H_0 from equation (1.41) are proportional to ϵ ; the

third term is proportional to $\epsilon \cdot \chi$; the second and fourth terms are of the order of $\epsilon \cdot \chi^2$, etc. Additionally, the values $\mu_{\alpha\beta}^N$ and $I_{\alpha\beta}^{\prime\prime-1}$ from equation (1.44) can be also expanded in powers of the small parameter χ .

If $|v_{(i)}\rangle$ and $|v_{(j)}\rangle$ are the interacting states, the formula for determining f in equation (1.39) can be represented as a power series expansion with respect to the small parameters ϵ and χ . The nonzero contributions are of the order of ϵ , ϵ^2 and $\epsilon\chi^2$. For instance, the part of the equation of the order of ϵ can be written as

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

where parameters α_{ii} and α_{ij} obeys the condition

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

From (1.45) one can obtain the shift of the center of the bands $\Delta \nu_{i \leftarrow 0}$ of two interacting states occurring due to the isotopic substitution

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

All values in equation (1.47) are known with the exception of α_{ii} - and α_{ij} -matrix elements. One can conclude from this equation: the more α_{ii}^2 differ from 1(unit), the more the band center is shifted due to the resonance. Thus, the value of $\Delta \nu$ allows one to estimate the resonance paint for isotopologue.

One can rewrite equation (1.47) as follows

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

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

By use of these equations one can determine the shifts of band centers $\Delta \nu_{i\leftarrow 0}$ of the

interacting states as functions on shifts of the fundamental band centers $\Delta \nu_{\lambda}$.

Further if one makes summation of "*i*"- and "*j*"-th equations of (1.48) it is possible to obtain the relations of the sum-rule type

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

It can be seen that for an accurate description of the shift of the ro-vibrational band centers, it is necessary to take into account the higher-order corrections for f in equation (1.39):

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

$$(1.50)$$

Let us consider an example of the Fermi resonance for XY₂ C_{2v} molecules. In this case, the value proportional to the resonance term $\varphi(v)$ can be written as

$$\varphi(v) = \frac{B_{11} + 2B_{22}}{4} \left\{ F_{F}[v_1(v_2 + 1)(v_2 + 2)]^{1/2} \right\}, \qquad (1.51)$$

and in the case of the Darling-Dennison resonance for the molecules belonging to the same type of symmetry

$$\varphi(v) = \frac{B_{11} + B_{33}}{2} \left\{ F_{D,-D} \left[v_1(v_1 - 1)(v_3 + 1)(v_3 + 2) \right]^{1/2} \right\}, \quad (1.52)$$

where $F_{D,-D}$ and F_{F} are parameters of Darling-Dennison and Fermi resonance interactions respectively.

Additionally, based on equation (1.50) and the Darling-Dennison resonance

between states (200) and (002) one can calculate the shift of the $2\nu_1$ band center of the XY₂ C_{2v} molecule in the form given by

$$\Delta 2\nu_1 = 2(\alpha_{11}^2 \Delta \nu_1 + \alpha_{12}^2 \Delta \nu_3) + 2(B_{11}x_{11}\alpha_{11}^2 + B_{33}x_{33}\alpha_{12}^2) + 2\alpha_{11}\alpha_{12}(B_{11} + B_{33}) \cdot F_{D,-D}.$$
(1.53)

1.4. Elements of group theory: C_s and C_{2v}

In group theory contexts [37], it is proved that if T is a unitary reducible representation of the symmetry group G in the linear space L, and L_1 is an invariant subspace, then the orthogonal complement to L_1 is the subspace L_2 , which is also invariant. This means that if the space L is transformed according to some reducible unitary representation, then it decomposes into two mutually orthogonal invariant subspaces L_1 and L_2 , that is, $L = L_1 + L_2$. Therefore, each vector $|z\rangle$ from L can be uniquely represented as the sum of vectors $|x\rangle \in L_1$ and $|y\rangle \in L_2$ ($|z\rangle = |x\rangle + |y\rangle$). If $T^{(1)}$ and $T^{(2)}$ are representations induced in the invariant subspaces L_1 and L_2 respectively, then the latter ones completely define the representation T acting on the space L which can be expressed as follows

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

If at least one of the representations $T^{(1)}$ or $T^{(2)}$ is reducible, then it can be decomposed into a sum of representations of a smaller dimension. If the process continues, it results in the sum of irreducible representations. Moreover, the space L is decomposed into a sum of mutually orthogonal invariant subspaces

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

Each of the subspaces is transformed according to some irreducible representation of the group G.

If there are several a_v among the subspaces (1.55) that are transformed according to representations equivalent to the same irreducible representation T^v , then

$$T = \sum_{v} a_{v} T^{(v)}, \tag{1.56}$$

where the summation is over all nonequivalent irreducible representations of the

group G.

Consequently, the operator T can be written as a quasidiagonal matrix, on the main diagonal of which there are matrices of irreducible representations, all other elements equal to zero

$$\begin{pmatrix} T_{ij}^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & T_{ij}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_{ij}^{(m)} \end{pmatrix} .$$
 (1.57)

Let the functions $\varphi_1^{(v)}, \varphi_2^{(v)}, \ldots, \varphi_k^{(v)}$ form the basis of the *v*-th irreducible representation $T^{(v)}$ of the group G, given by

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

where $\varphi_i^{(v)}$ is a symmetrized function, and the set of elements $T_{ij}(g) = \langle \varphi_i | T | \varphi_j \rangle$ forms the set of functions on the group the inner product of which is the expression

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

where h is the order of the group G. The functions $T_{ij}^{(1)}$ and $T_{kl}^{(2)}$ are orthogonal if their inner product is zero. This can be shown by referring to the Great (or Grand) Orthogonality Theorem

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

where [T] is the dimension of the irreducible representation T. Two important consequences follow from this theorem:

- the number of nonequivalent irreducible representations of a group is equal to the number of classes of conjugate elements;

- the sum of squares of dimensions of the inequivalent irreducible representations of a group is equal to the order of the group (*Burnside theorem*). Therefore, if a group contains n conjugacy classes, then

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

The symmetry group of such molecules as ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$ is isomorphic to the point symmetry group C_{2v} . This group contains four elements: identity E, rotation C_2 and two vertical mirror planes σ_{xz} and σ_{yz} , which pass through the C_2 -axis (z-axis). Each element of the group forms a class, therefore the group C_{2v} contains four irreducible representations. Thus, it follows from (1.61) that

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

This equation has a unique solution $[T^{(1)}] = [T^{(2)}] = [T^{(3)}] = [T^{(4)}] = 1$, hence all irreducible representations of the group C_{2v} are one-dimensional. To find these representations, one acts on an arbitrary point of the space, which coordinates are x, y, z, with the elements of the group C_{2v} . Hence, the following matrices correspond to the elements of the group C_{2v} :

$$E\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \quad C_{2}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \quad (1.63)$$

$$\sigma_{xz}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \quad \sigma_{yz}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}.$$

The set of matrices (1.63) is a 3-dimensional representation of the group C_{2v} defined in the Cartesian basis (x, y, z) (see the axis convention of the Figure (1.2)). It follows that this representation is reducible. The three-dimensional space L_3 is decomposed into a sum of one-dimensional subspaces L_x , L_y and L_z ($L_3 = L_x + L_y + L_z$), each of which is an invariant with respect to all operations of the group C_{2v} . Indeed, the operations from the group C_{2v} do not derive one-dimensional polar vectors x, y and z from the corresponding one-dimensional subspaces L_x , L_y or L_z formed by these vectors. Therefore, the reducible representation (1.63) decomposes into the sum of three irreducible representations.

According to the irreducible representations, the one-dimensional polar vector x is transformed as

$$E \cdot (x) = 1 \cdot (x), \quad C_2 \cdot (x) = -1 \cdot (x), \quad \sigma_{xz} \cdot (x) = 1 \cdot (x),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (x) = -1 \cdot (x);$$

(1.64)

the vector y is transformed as

$$E \cdot (y) = 1 \cdot (y), \quad C_2 \cdot (y) = -1 \cdot (y), \quad \sigma_{xz} \cdot (y) = -1 \cdot (y),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (y) = 1 \cdot (y);$$

(1.65)

the vector z is transformed as

$$E \cdot (z) = 1 \cdot (z), \quad C_2 \cdot (z) = 1 \cdot (z), \quad \sigma_{xz} \cdot (z) = 1 \cdot (z),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (z) = 1 \cdot (z).$$
(1.66)

The character table (1.3) provides all irreducible representations of the group C_{2v} with the axis convention of the Figure (1.2), and also shows the molecular symmetry group M_{S4} with the permutations of two O nuclei (12) and the inversion operation (E^*) according to Longuet–Higgins [38], and the labels + and - denote positive and negative parity. Thus, it is possible to obtain an unambiguous labelling with respect to the parity (+, -) and the permutation symmetry (A, B) [39].

The molecular symmetry group (MS) or the Longuet–Higgins group is obtained from the point group by omitting all unrealizable elements. Since the molecules

Repr.	C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	Basis
C_{2v} M_{S4}	\mathbb{N}_{S4}	Ŀ	(1 2)	E^+	$(1 2)^{*}$	
1		2	3	4	5	6
$A_1 \qquad A^+$		1	1	1	1	z
$A_2 \qquad A^-$		1	1	-1	-1	R_z
B_1 B^-		1	-1	-1	1	x, R_y
$B_2 = B^+$		1	-1	1	-1	y, R_x

Table 1.3. – Character table of the C_{2v} and $M_{S4} = S_2^*$ groups

in which large-amplitude vibrations do not occur are considered, the MS group is isomorphic to the point symmetry group of the equilibrium configuration of these molecules. Isomorphism is established by the relations:

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

The rows of the table (1.3) contain the sums of the diagonal elements taken from the matrices of irreducible representations (in this case, the matrices of irreducible representations are one-dimensional), and the columns are numbered by the group elements. The representation by which the one-dimensional polar vector x is transformed is denoted by the symbol B_1 , for y/z is B_2/A_1 respectively.

It can be shown that the axial vectors R_x and R_y are transformed according to irreducible representations B_2 and B_1 respectively. The axial vector R_z directed along the z axis, which coincides with the C_2 axis of the group C_{2v} , remains unchanged. Thus, it does not change the direction of rotation defined by the vector R_z for the identical symmetry operation and for the operation C_2 . When reflected in the σ_{xz} and σ_{yz} planes, the direction of the vector R_z rotation is reversed. It follows that

$$E \cdot (R_z) = 1 \cdot (R_z), \quad C_2 \cdot (R_z) = 1 \cdot (R_z), \quad \sigma_{xz} \cdot (R_z) = -1 \cdot (R_z),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (R_z) = -1 \cdot (R_z).$$
(1.68)

The resulting irreducible representation with characters 1 1 -1 -1, which is denoted as A_2 , is the missing fourth irreducible representation of the group C_{2v} .

In Figure 1.2 one can see the schematic representation of SO₂ with the axis convention used in the present work. The unprimed symbols refer to the axis definitions for the C_{2v} symmetry group used in the classification of the vibrational modes. The primed symbols ($z = x^{,}, y = z^{,}, x = y^{,}$) refer to the Cartesian axis definitions of the I^{r} -representation of Watson's A-reduced effective Hamiltonian.



Figure 1.2. – Schematic representation of SO_2 with the axes convention used in the present study. The unprimed symbols refer to the axis definitions for the C_{2v} and C_s symmetry groups used in the classification of the vibrational modes. The primed symbols refer to the Cartesian axis definitions of the I^r -representation of Watson's A-reduced effective Hamiltonian.

In regard to the point group C_s , this group refers to the groups that have no axes of symmetry. And it contains only one reflection in the plane σ_h and identity E.

I Ca	Repr. $C_{\circ}(M)$	$C_s \\ C_s(M)$	E	$\sigma_h \\ E^*$	Basis
	1		2	3	4
A' A''	$\begin{array}{c} A^+ \\ A^- \end{array}$		1 1	1 -1	x, y, R_z z, R_x, R_y

Table 1.4. – Character table of the \mathbf{C}_s group

Irreducible representations, A' and A'', of the group are presented in the character table (1.4). Table (1.4) also shows the MS group with the operations E and E^* .
1.5. Rotational structure of a nondegenerate vibrational state of a molecule

As one can see from the previous section (1.4), this work deals with molecules having a symmetry group isomorphic to the symmetry groups C_{2v} and C_s .

For the symmetry group C_{2v} , the energy rotational structure of any vibrational state is determined from the solution of the Schrödinger equation:

$$\widehat{H}\psi_{\alpha} = E_{\alpha}\psi_{\alpha},\tag{1.69}$$

where ψ_{α} – is the rotational wave function, \hat{H} – is the Hamiltonian of the form [40; 41]:

$$H_{vv} = E^{v} + [A^{v} - \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})]J_{z}^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})J^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} - C^{v})J_{xy}^{2} -\Delta_{K}^{v}J_{z}^{4} - \Delta_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{2} - \Delta_{J}^{v}J^{4} - \delta_{K}^{v}[J_{z}^{2}, J_{xy}^{2}] - 2\delta_{J}^{v}J^{2}J_{xy}^{2} + H_{K}^{v}J_{z}^{6} + H_{KJ}^{v}J_{z}^{4}J^{2} + H_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{4} + H_{J}^{v}J^{6} + [J_{xy}^{2}, h_{K}^{v}J_{z}^{4} + h_{JK}^{v}J^{2}J_{z}^{2} + h_{J}^{v}J^{4}] + L_{K}^{v}J_{z}^{8} + L_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{2} + L_{JK}^{v}J_{z}^{4}J^{4} + L_{KJJ}^{v}J_{z}^{2}J^{6} + L_{J}^{v}J^{8} + [J_{xy}^{2}, l_{K}^{v}J_{z}^{6} + l_{KJ}^{v}J^{2}J_{z}^{4} + l_{JK}^{v}J^{4}J_{z}^{2} + l_{J}^{v}J^{6}] + ..., + P_{K}^{v}J_{z}^{10} + P_{KKKJ}^{v}J_{z}^{8}J^{2} + P_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{4} + P_{JJK}^{v}J_{z}^{4}J^{6} + S_{K}^{v}J_{z}^{12} + S_{KKKKJ}^{v}J_{z}^{10}J^{2} + ...$$
(1.70)

In the formula (1.70):

$$J_{xy}^{2} = J_{x}^{2} - J_{y}^{2},$$

$$J^{2} = \sum_{\alpha} J_{\alpha}^{2};$$
(1.71)

E – is the vibrational energy;

A, B, C – are rotational constants;

 $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J, \delta_K, \delta_J$ – are quartic centrifugal distortion constants;

 $H_K, H_{KJ}, H_{JK}, H_J, h_K, h_J, h_{JK}$ – are sextic centrifugal distortion constants, etc.; J^2 – is the square of the total-angular momentum of components J_x, J_y, J_z , it is also known that the following is true for:

$$J^{2} |J, k\rangle = J(J+1) |J, k\rangle,$$

$$J_{z} |J, k\rangle = k |J, k\rangle,$$

$$(J_{x} \pm iJ_{y}) |J, k\rangle = \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)]} |J, k \pm 1\rangle.$$
(1.72)

In order to determine the energy structure of a vibrational state, it is necessary to construct the Hamiltonian matrix (1.70) on the wave functions $|J, k\rangle$ and to diagonalize it. Taking into account the symmetry properties of the molecule, it is more convenient to use symmetrized wave functions (the so-called Wang functions):

$$|J, K, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|J, K\rangle + (-1)^{\gamma} |J, -K\rangle], K \neq 0$$

$$|J, 0, 0\rangle = |J0\rangle, \qquad (1.73)$$

where $K = |k|, \gamma = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$, $|J, K, \gamma\rangle$ – is the symmetrized rotational wave function.

Since $\Delta J = 0$ for all non-zero matrix elements, the matrix of the rotational Hamiltonian can be divided into blocks corresponding to different values of J.

For each particular J, there are (2J+1) different values of the quantum number k.

As noted earlier, in order to simplify the process of diagonalization, it is nec-

Rotational basis	K	γ
E^+	Even values ≥ 0	0
E^-	Even values ≥ 2	1
O^+	Odd values	0
O^-	Odd values	1

Table 1.5. – The symmetrized rotational basis

essary to use a symmetrized basis, which results in the division of the Hamiltonian matrix into four submatrices. These submatrices correspond to four different types of symmetry +s, -s, +a, -a of ro-vibrational levels of a nonrigid molecule belonging to the symmetry group C_{2v} . In this symmetrized basis, the wave function is defined as follows:

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

where ψ_v – is the vibrational wave function.

Rotational wave functions corresponding to different values of K and γ can be divided into four types E^+ , E^- , O^+ , O^- depending on the parity of K and γ values as shown in the Table (1.5).

The corresponding combinations of the rotational basis with the vibrational wave function of definite symmetry and the general symmetry corresponding to these combinations for even and odd values of J are shown in the first four columns of the Table (1.6). The last three columns of this Table show the dimension of the rotational basis, pairs of quantum numbers K_a and K_c , and the order of the submatrix of the Hamiltonian.

In the symmetrized basis for the nonzero matrix elements of the rotational Hamiltonian, the following conditions are true:

$$\Delta J = 0,$$

$$\Delta K = 0, \pm 2,$$
(1.76)

$$\Delta \gamma = 0.$$

All these conditions can be obtained, based on the form of the Hamiltonian (1.70). Watson-type Hamiltonian depends on different powers of the operators J^2 , J_z^2 and J_{xy}^2 . In this case, using the relations (1.72), one sees that the first two operators contribute only to the diagonal elements of the matrix, and the condition $\Delta K = \pm 2$ is valid for the nonzero matrix elements of the last operator.

If the theory described above is applied to the symmetry group C_s , to which one of the studied molecules belongs, ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, it leads to the division of the Hamiltonian matrix (1.70) into two submatrices, not four. In this case the matrix elements built on wave functions corresponding to even values of the quantum number K belong to one block, while those corresponding to odd values belong to the other. Thus, using the wave functions described above it is not difficult to construct a Hamiltonian matrix (1.70), which can further be diagonalized.

Table 1.6. – The combinations of the rotational basis with the vibrational wave function
--

т	Symme	etry	Rot.	Rot. basis	$K_a K_c$	Submatrix	
J			basis	dimension		order	
	Ro-vibration.	Vibration.					
	wave func-	wave					
	tion	function					
	+ .	B_1	O^-	J/2	0 e	$I/2 \pm 1$	
		A_1	E^+	J/2 + 1	e e	J/2 + 1	
	- <u>e</u>	B_1	E^-	J/2	e o	1/9	
Even	3	A_1	O^+	J/2	00	J/Z	
Even	+a	B_1	E^+	J/2 + 1	$e \ e$	J/2	
	u	A_1	O^{-}	J/2	0 e		
	- <u>a</u>	B_1	O^+	J/2	00	-J/2	
	a	A_1	E^-	J/2	e o		
	+	B_1	O^+	(J+1)/2	0 e	(I - 1)/2	
	3	A_1	E^-	(J-1)/2	$e \ e$	(0 1)/2	
	- s	B_1	E^+	(J+1)/2	e o	(I+1)/2	
Odd		A_1	O^{-}	(J+1)/2	00	(0 + 1)/2	
	+a	B_1	E^-	(J-1)/2	$e \ e$	(J+1)/2	
		A_1	O^+	(J+1)/2	o e		
	- <u>a</u>	B_1	O^-	(J+1)/2	00	(I+1)/2	
	u u	A_1	O^-	(J+1)/2	<i>e o</i>	(J + 1)/2	

1.6. The line strength

If one directs a parallel monochromatic beam emanating from an electromagnetic radiation source with the initial intensity $I_0(\tilde{\nu})$ at the wavenumber $\tilde{\nu}$ through a length l of a gas consisting of absorbing molecules with concentration c^* (c^* is used to differentiate it from c, the speed of light in vacuum), the transmitted intensity $I_{tr}(\tilde{\nu})$ can be defined by the *Beer-Lambert-Bouguer law* [31]

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

with $\epsilon(\tilde{\nu})$ as the Naperian logarithm or as the absorption coefficient in the current case. Thus, based on formula (1.77), the transmittance can be obtained as follows

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

Let the absorbing molecules be in mechanical and chemical equilibrium with the absolute temperature T, and with no changes in all there properties (thermal equilibrium). Thus, knowing that E'' and E' are the energies of the lower (initial) and upper (final) states, one can obtain a formula for determining the integral absorption coefficient in the case of an electric dipole transition between these states in the following form [42]

$$I(f \longleftarrow i) = \int_{Line} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

= $\frac{8\pi^3 N_A \tilde{\nu}_{if} \exp(-E''/kT) [1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{if}/kT)]}{(4\pi\epsilon_0) 3hcQ} S(f \longleftarrow i), \quad (1.79)$

where h, N_A and k are the Planck, Avogadro and Boltzmann constants; $\tilde{\nu}_{if} = (E' - E'')/hc$ is the wavenumber (in cm⁻¹); c and ϵ_0 are the speed of light and the vacuum permittivity; Q is the partition function. This partition function can be

written as a sum over all the states w

$$Q = \sum_{w} g_w \exp(-E_w/kT).$$
(1.80)

with E_w and g_w as the energy and the degeneracy of the state w. Thus, the formula for finding the line strength $S(f \leftarrow i)$ of an electric dipole transition can be written as

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

with Φ'_{int} and Φ''_{int} as eigenfunctions of the molecular Hamiltonian with the eigenvalues designated by E' and E''. When there are several eigenfunctions Φ'_{int} (or Φ''_{int}), and consequently several eigenvalues E' (or E'') (degenerate cases), one can find the line strength taking into account the individual probabilities of all transitions between the degenerate states (see the sum over Φ'_{int} and Φ''_{int} in equation (1.81)). In this case, one considers the space fixed axis system (X, Y, Z), with the molecular center of mass placed on the origin. Thus, the component of the molecular dipole moment operator μ_A lying along one of the axes (A = X, Y or Z) can be represented as

$$\mu_A = \sum_j e_j A_j \tag{1.82}$$

where e_j and A_j are the charge and coordinate of particle (nuclei and electrons) number j in the molecule respectively. Chapter 2. Spectra of the symmetric isotopologues: $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}_2,~^{32}{\rm S}^{18}{\rm O}_2,$ $^{34}{\rm S}^{16}{\rm O}_2$

2.1. General properties of the sulfur dioxide molecule

The SO₂ molecule is an asymmetrical-top of C_{2v} symmetry (see Section 1.4) with the asymmetry parameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \approx -0.948$. Figure 2.1 shows its equilibrium structure.



Figure 2.1. – Equilibrium geometry of the SO₂ molecule

^{a)} The value of the equilibrium angle $\alpha = 119.3^{\circ}$ [43] ^{b)} The value of the equilibrium distance $r_e = 1.431$ Å [43]

Let the nuclei of the molecule have the following coordinates: the nucleus $S - x_0$, y_0 , z_0 , the nucleus $O_1 - x_1$, y_1 , z_1 , the nucleus $O_2 - x_2$, y_2 , z_2 . In the space of 3N = 9 coordinates $(x_0, y_0, ..., z_2)$, the following matrices correspond to the operations of the C_{2v} group:

– under the action of identity element E, the coordinates of the nuclei do not change, then

$$E\begin{pmatrix} x_0\\ y_0\\ \cdots\\ z_2 \end{pmatrix} = 1I_{d9} \cdot \begin{pmatrix} x_0\\ y_0\\ \cdots\\ z_2 \end{pmatrix}$$
(2.1)

– the operation C_2 correspond to the matrix

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 \\$$

(2.2)

– two vertical mirror planes correspond to the matrices



The representation (2.1)–(2.3) is a reducible representation Γ and can be decomposed into irreducible parts based on the mathematical properties of the characters of the representations [44]:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2. \tag{2.4}$$

According to the full representation Γ , all 3N = 9 degrees of freedom for the sulfur dioxide molecule are transformed. 6 degrees out of 9 relate to the movement of the molecule as a whole (three translational coordinates of the center of mass of the molecule and three Euler angles that describe the orientation of the molecule as a rigid system). The remaining 3N - 6 = 3 degrees of freedom describe the internal motion of the molecule, its vibrations. To obtain the types of symmetrical vibrational coordinates, it is necessary to subtract the representations according to which the translations Γ_{trans} and the rotations Γ_{rot} of the molecule as a whole are transformed from the full representation Γ . From the character table of the group C_{2v} (see Table 1.3) it follows that the translation coordinates x, y, z are transformed according to the representations B_1 , B_2 and A_1 , respectively, that is, $\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2$. Rotations around the x-, y-, z-axes are described by axial vectors R_x , R_y , R_z , which belong to the symmetry types B_2 , B_1 and A_2 , that is, $\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2$. Therefore, the vibrational representation $\Gamma_{vibr} =$ $\Gamma - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$ contains symmetry types $\Gamma_{vibr} = 2A_1 + B_1$. Hence, the following normal vibrations can occur in the sulfur dioxide molecule: two vibrations of A_1 symmetry and one vibration of B_1 symmetry (Figure 2.2). It is known that these three normal vibrations, $q_{\lambda}^{(A_1)}$ for $\lambda = 1, 2$, and $q_{\lambda}^{(B_1)}$ for $\lambda = 3$, correspond to the center of the ν_{λ} bands (see Figure 2.2 and Table 2.1).



Figure 2.2. – Normal modes of vibrations of the nonlinear XY_2 molecule

The general method for finding the normal modes of vibrations is described in details in [45–47]. However, it is obvious that the vibrations shown in Figure (2.2) are linearly independent, moreover, the vibrations q_1 and q_2 are symmetrical with respect to operations from the group C_{2v} , and the vibration q_3 is asymmetrical with

Vibration			
	$^{32}S^{18}O_2^{\ a}$ $\nu_{\lambda}, \ cm^{-1}$	$^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}_2$ $\nu_\lambda,{\rm cm}^{-1}$	$^{34}{\rm S}^{16}{\rm O}_2 {}^b $ $\nu_{\lambda}, {\rm cm}^{-1}$
$q_1^{(A_1)}$	1101.136603	1151.68575415 ^c	1144.478633
$q_2^{(A_1)}$	496.51	517.872568 a	513.538709
$q_3^{(B_1)}$	1318.547997	1362.0603024 ^c	1345.094641

Table 2.1. – Fundamental frequencies of $^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2,~^{32}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}_2$ and $^{34}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}_2$

^{*a*} This work.

^b Reproduced from Ref. [12].

 c Reproduced from Ref. [48].

respect to the operations C_2 and σ_{xz} .

From the above-mentioned, it follows that for the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule, as well as its isotopologues, ${}^{32}S^{18}O_2$ and ${}^{34}S^{16}O_2$, two types of bands are allowed in absorption: parallel (or A_1) type bands which correspond to vibrational transitions $(v_{A_1}) \leftarrow (v_{gr.})$, and perpendicular (or B_1) type bands which correspond to vibrational transitions $(v_{B_1}) \leftarrow (v_{gr.})$. Then, the selection rules for the «allowed» transitions of parallel bands can be written as:

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

and the selection rules for the «allowed» transitions of perpendicular bands can be written as:

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

In addition to the «allowed» transitions of both bands, weak «forbidden» transitions

are also possible. In this case, the selection rules can be written as:

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

and

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

It should also be mentioned that, due to nuclear spin statistics, only transitions with an even value of the sum $(K'_a + K'_c)$ are allowed for the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule and its isotopologues ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$ in the case where the vibrational state has A_1 symmetry, and an odd value – in the case of B_1 (K'_a and K'_c are the quantum numbers of rotational states of the ground vibrational state).

2.2. Effective Hamiltonian

According to the symmetry properties in constructing the effective Hamiltonian of this type of molecules, it is necessary to take into account Fermi and Coriolis resonance interactions (see, e.g., Refs. [49; 50]). Generally, the effective Hamiltonian can be written as:

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

where the summation extends over all interacting vibrational states. The diagonal operators H_{vv} describe unperturbed rotational structures of the corresponding vibrational states. The nondiagonal operators $H_{v\tilde{v}}$, $(v \neq \tilde{v})$ describe resonance interactions (Fermi/Coriolis) between the states $|v\rangle$ and $|\tilde{v}\rangle$. The diagonal block operators have the same form for all vibrational states involved (Watson's Hamiltonian in the A-reduction and I^r representation), see, e.g., Refs. [40; 41]:

$$H_{vv} = E^{v} + [A^{v} - \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})]J_{z}^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})J^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} - C^{v})J_{xy}^{2} -\Delta_{K}^{v}J_{z}^{4} - \Delta_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{2} - \Delta_{J}^{v}J^{4} - \delta_{K}^{v}[J_{z}^{2}, J_{xy}^{2}] - 2\delta_{J}^{v}J^{2}J_{xy}^{2} +H_{K}^{v}J_{z}^{6} + H_{KJ}^{v}J_{z}^{4}J^{2} + H_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{4} + H_{J}^{v}J^{6} + [J_{xy}^{2}, h_{K}^{v}J_{z}^{4} + h_{JK}^{v}J^{2}J_{z}^{2} + h_{J}^{v}J^{4}] +L_{K}^{v}J_{z}^{8} + L_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{2} + L_{JK}^{v}J_{z}^{4}J^{4} + L_{KJJ}^{v}J_{z}^{2}J^{6} + L_{J}^{v}J^{8} +[J_{xy}^{2}, l_{K}^{v}J_{z}^{6} + l_{KJ}^{v}J^{2}J_{z}^{4} + l_{JK}^{v}J^{4}J_{z}^{2} + l_{J}^{v}J^{6}] + \dots, +P_{K}^{v}J_{z}^{10} + P_{KKKJ}^{v}J_{z}^{8}J^{2} + P_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{4} + P_{JJK}^{v}J_{z}^{4}J^{6} +S_{K}^{v}J_{z}^{12} + S_{KKKKJ}^{v}J_{z}^{10}J^{2} + \dots$$

$$(2.6)$$

Here J_{α} ($\alpha = x, y, z$) are the components of the angular momentum operator defined

in the molecule-fixed coordinate system; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[..., ...]_+$ denotes an anticommutator; and A^v , B^v , and C^v are the effective rotational constants connected with the vibrational states v, and the other parameters are the different order centrifugal distortion coefficients. We may distinguish between two types of coupling operators $H_{v\tilde{v}} = H_{v\tilde{v}}^F + H_{v\tilde{v}}^C$, $(v \neq \tilde{v})$, corresponding to the two different types of resonance interactions which can occur in XY₂ C_{2v} asymmetrical-top molecules. If the product $\Gamma = \Gamma^v \otimes \Gamma^{\tilde{v}}$ of the symmetry species of the states v and \tilde{v} is equal to A_1 (*i.e.*, $\Gamma^v = \Gamma^{\tilde{v}}$), then the states v and \tilde{v} are connected by an anharmonic Fermi resonance interaction, and the corresponding interaction operator has the form

$$H_{v\tilde{v}}^{F} = {}^{v\tilde{v}}F_{0} + {}^{v\tilde{v}}F_{K}J_{z}^{2} + {}^{v\tilde{v}}F_{J}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}F_{KK}J_{z}^{4} + {}^{v\tilde{v}}F_{KJ}J_{z}^{2}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}F_{JJ}J^{4} + \dots$$

+ ${}^{v\tilde{v}}F_{xy}(J_{x}^{2} - J_{y}^{2}) + {}^{v\tilde{v}}F_{Kxy}\{J_{z}^{2}, (J_{x}^{2} - J_{y}^{2})\}_{+} + 2 {}^{v\tilde{v}}F_{Jxy}J^{2}(J_{x}^{2} - J_{y}^{2}) + \dots$
(2.7)

If the product is $\Gamma = B_1$, then the states v and \tilde{v} are connected by a Coriolis resonance interaction of the form:

$$H_{v\tilde{v}}^{C} = iJ_{y}H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)}iJ_{y} + \{J_{x}, J_{z}\}_{+}H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)}\{J_{x}, J_{z}\}_{+} \\ + \{iJ_{y}, (J_{x}^{2} - J_{y}^{2})\}_{+}H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)}\{iJ_{y}, (J_{x}^{2} - J_{y}^{2})\}_{+} + \dots, \qquad (2.8)$$

where

$$H_{v\tilde{v}}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{K}J^{2}_{z} + \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{J}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KK}J^{4}_{z} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KJ}J^{2}_{z}J^{2} + \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{JJ}J^{4} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KKJ}J^{2}_{z}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KKJ}J^{4}_{z}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KJJ}J^{2}_{z}J^{4} + \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{JJJ}J^{6} + \dots$$
(2.9)

F and C are the parameters of Fermi and Coriolis resonance interactions respectively.

To prevent confusion in the label notations used, we should mention that the axis of symmetry of the XY₂ molecule in our case is not the z-axis, but the x-axis. This fact is the consequence of using the diagonal blocks (2.6) of the Hamiltonian (2.5) in the form of Watson's operator in A-reduction and I^r -representation. However, for the point group symmetry assignment of normal modes we use the standard convention with z as the C₂-axis [51].

2.3. Experimental details

The experimental part of this study was carried out in the Braunschweig Infrared Laboratory (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig) under the supervision of Prof. S. Bauerecker. The ¹⁸O₂ samples were purchased at Sigma-Aldrich. Some of the samples were also purchased from the industrial gases company, Westfalen AG. The identity of chemical and isotopic purity (99%) can be seen from the spectra. Sulfur in naturally isotopic composition (99.999%) was purchased from the chemical company, Carl Roth (Karlsruhe, Germany). The presence of ¹⁶O₂ impurities in the samples makes it possible to detect the ³²S¹⁶O¹⁸O and ³²S¹⁶O₂ molecules in the spectra.

The S¹⁸O₂ sample was generated by controlled isochoric combustion of sulfur in naturally isotopic composition (Roth, > 99.999%) in ¹⁸O₂ (Sigma-Aldrich, 99 atom %). Similar as in the experiment of Lindenmayer *et al.* [23], the main reaction products were ³²S¹⁸O₂ (about 93%), ³⁴S¹⁸O₂ (about 4%) and ³²S¹⁶O¹⁸O (about 1%). The combustion was performed in a round-bottom flask of Schott Duran glass with 500 ml volume which was baked out during evacuation by a turbo-molecular vacuum pump to eliminate the water adsorbed on the glass surface. Stainless steel wires have been cemented by a vacuum-tight glue (Torr Seal), then formed to a pincers-shaped end with a wire distance of about 5 mm and finally connected with a piezo-electric initiator. A stoichiometric composition of S and ¹⁸O₂ with the sulfur being about 20% in excess was used. The sulfur was preheated and fused by a heating gun till a brownish color occurred. Then the piezo-electric initiator was fired and the liquid sulfur ignited. The sulfur burns with a typical blue flame and the enormous heat production leads to a considerable pressure increase in the vacuum tight flask. This has to be considered because the flask could be destroyed and explode! Due to water impurities, a partial exchange of oxygen via the forming sulfurous acid takes place, so that the portion of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ and later ${}^{32}S^{16}O_2$ increases during the measuring time of up to 27 h after filling the sample into the measuring cells. The ratio of ${}^{32}S^{16}O_2/{}^{32}S^{16}O_2/{}^{32}S^{16}O_2$ develops during 27 hours measurement approximately as follows: 70/20/10 (first 10 scans average), 30/30/40 (middle 10 scans average after 13.5 hours), 15/35/50 (last 10 scans average). As can be seen, during the second halve of the recording period, the portion of the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ isotopologue and parent molecule appeared to be rather constant between 30% and 40%, 40% and 50% of the total sulfur dioxide so that it could be recorded over a few hours.

2.4. High resolution FTIR spectrum of the parent molecule in the region of the ν_2 band: line intensities and half-widths

In this section, we present a new analysis [52–54] of the rotational structure of the ν_2 band of the main isotopic modification of the sulfur dioxide molecule. In particular, the previous IR study of this region was conducted more than 20 years ago. Line strengths and half-widths analyses of this spectral region have been performed only once in 1999 (see Introduction).

In total ten spectra were recorded in the spectral region of 350–900 cm⁻¹. The following equipment was used: the modified Bruker IFS 125 HR Fourier transform infrared spectrometer with increased nominal resolution of 0.00096 cm⁻¹, two stainless steel cells at sample pressures range from 10 to 10000 Pa (a White cell and a smaller one adjusted to 4 and 0.0825 m optical path length respectively), a liquid-helium cooled germanium-copper (Ge:Cu) detector for detecting the ν_2 band of ${}^{32}S^{16}O_2$ with the band center around 518 cm⁻¹, an optical filter which is cooled together with the detector to optimize the spectral range between 350 and 900 cm⁻¹, a globar IR radiation source, Caesium iodide (CsI) windows, a Potassium Bromide (KBr) beamsplitter, and a 3.5 μ m Mylar beam–splitter (see also Table 2.2).

After dividing the highly resolved single-channel spectrum by a background spectrum with a lower resolution of 0.1 cm^{-1} (on average 200 scans) the transmission spectrum was calculated. The experimental details are presented in the Table 2.2. In particular, the nominal resolution calculated as $\delta\nu = 1/d_{MODP}$ ($d_{MODP} = \text{maximum}$ optical path difference) was in the region from 0.003 to 0.00096 cm⁻¹. Thus, given self-apodization (Boxcar) the instrumental line widths is measured to be in the region from 0.002 to 0.00065 cm⁻¹, Ref. [55]. To analyse line positions, spectra IV and V (spectrum V for the higher J values) were applied, while to obtain the

Spectrum number	$\frac{\rm Resolution}{\rm /cm^{-1}}$	Num. of scans	Beam- splitter	Opt. path length/m	${ m Aperture} \ /{ m mm}$	Pressure /Pa
I	0.00096	110	KBr	4	1.5	10
II	0.00096	22	KBr	4	1.7	100
III	0.0016	84	Mylar, $3.5\mu m$	4	1.7	10
IV	0.00096	396	Mylar, $3.5\mu m$	4	1.3	20
V	0.0016	338	Mylar, $3.5\mu m$	4	1.7	100
VIa	0.003	62	Mylar, $3.5\mu m$	0.0825	2.5	1000
VIb	0.003	200	Mylar, $3.5\mu m$	0.0825	2.5	2000
VIc	0.003	100	Mylar, $3.5\mu m$	0.0825	2.5	3333
VId	0.003	100	Mylar, $3.5\mu m$	0.0825	2.5	6666
VIe	0.003	100	Mylar, $3.5\mu m$	0.0825	2.5	10000

Table 2.2. – Experimental setup for the spectral region 350–900 $\rm cm^{-1}$ of the IR spectrum of $^{32}\rm S^{16}O_2$

line intensities (or the line strength) spectra I, III and IV were used; in order to determine the pressure broadening coefficients, spectra VI a, b, c, d, e recorded at high pressures were analysed. The formula for the line intensity S calculation (see Section 1.6)

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

can be obtained basing on the Beer-Lambert-Bouguer law, if the following experimental data are provided: the optical path length L, the (partial) pressure P of the main isotopologue of the sulfur dioxide molecule, the temperature T and the area of a single absorption line A_{Line} :

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

Thus, line intensities were calculated by using the Hartmann-Tran contour with subsequent direct measurement of integrated absorption coefficient of spectral lines. Since the instrumental resolution is approximately equal to the Doppler width, there was an slight difference between line intensity values resulting from direct measurement and their true values obtained at low pressures, as well as an inconsiderable change occured with the increase of pressure.

Three cycles, namely «freeze-pump-thaw», demonstrated the fact that other gases (presumably nitrogen) made up three per cent of the entire volume. The fact was taken into account while analysing the spectral line strength. Thus, there was made an assumption about the relevance of the general gas equation for the sample pressures below 200 hPa. In order to reduce noise and avoid line saturation the absorption line area A_{Line} was calculated from individual lines outside the spectrum. The integrated absorption coefficient is to be in the range from 0.2 to 0.7. The error in the optical path length determination of the used cell 82.5 mm was estimated as 0.2 mm (0.25%). The temperature was registered by applying an Ahlborn Almemo 2590 thermometer with PT100-resistance (in four-conductor wiring) and supported in the range of 297.15±0.50 K during the whole experiment. The pressure measurement was based on capacitive method (with certified calibration) and carried out using three absolute pressure transmitters, namely, the MKS Baratron type 122A Absolute Pressure Transducer, with the pressure kept in the range up to 10, 100 and 1000 hPa.

The Doppler line broadening (FWHM) for the main isotopologue of sulfur dioxide molecule at the temperature of 297.15 K changed from 0.00066 to 0.00105 cm⁻¹ in the low wavenumber region of about 430 cm⁻¹ and the higher wavenumber region of approximately 680 cm⁻¹, respectively. The broadening occurring at the pressures of 100 and 200 Pa was from 0.000035 to 0.00007 cm⁻¹ and thus, it inconsiderably altered the total line width, which takes values from 0.0009 up to 0.0016 cm⁻¹ in registered spectra. The calibration based on the spectral lines of the compounds H_2O and CO_2 was used for these spectra; the lines were included in the test sample. To optimize data registration, line calibration, line intensity and line broadening analysis, the methods and procedures described in the following works were involved [55; 56].

2.4.1. Assignment of transitions, ro-vibrational energies and determination of spectroscopic parameters

Figure 2.3 illustrates the experimental IR survey spectrum IV in the region of 400–650 cm⁻¹ incorporating the ν_2 band of SO₂. Figure 2.4 and 2.5 demonstrate two small fragments of the high-resolution IR spectrum, where cluster structures of the ${}^{R}Q_{13}(J)$ and ${}^{P}Q_{15}(J)$ transitions are present.

Table 2.3. – Statistical information for the ν_2 absorption band of ${}^{32}S^{16}O_2$

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

^{a)} N_{tr} is the number of assigned transitions.

^{b)} N_l is the number of obtained upper-state energies.

^{c)} Here $m_i = n_i/N_l \times 100\%$ (i = 1, 2, 3); n_1, n_2 , and n_3 are the numbers of upper-state energies for which the differences $|\delta| = |E^{exp} - E^{calc}|$ satisfy the conditions $|\delta| \le 2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} < |\delta| \le 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $|\delta| > 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for infrared data (IR); and $|\delta| = |E^{exp} - E^{calc}|$ satisfy the conditions $|\delta| \le 10 \text{ kHz}$, $10 \text{ kHz} < |\delta| \le 40 \text{ kHz}$, and $|\delta| > 40 \text{ kHz}$ for submillimeter-wave data (SMW). ^{d)} In 10^{-4} cm^{-1} for the IR data and in kHz for the SMW data. ^{e)} This work.

Identification of ro-vibrational transitions was performed based on Ground State Combination Differences (GSCD) method. With the use of the parameter values from [48], the ground state rotational energies were derived. Thus, approximately 4200 and 2400 transitions with values of quantum numbers $J^{max.} = 96/61$



Figure 2.3. – Survey IV (upper trace) and simulated (lower trace) spectra of $^{32}S^{16}O_2$ in the region of the ν_2 band

and $K_a^{max.} = 25/16$ were identified in the ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands of the main isotopologue of the sulfur dioxide molecule (see Table 2.3). Using these transitions of ν_2 band, 1295 ro-vibrational energy values of the (010) vibrational state were calculated. These values then were applied in the procedure of weighted least square fit of Hamiltonian parameters, Eq. (2.6). Additionally, the fitting procedure included 148 transitions of microwave (MW) and submillimeter-wave (SMW) regions from [5]. Column 2 of Table 2.4 contains 33 rotational and centrifugal distortion constants and their 1σ statistical confidence intervals.

Using these parameters one can reproduce input experimental data of the (010) vibrational state, *i.e.* 1295 energy values, which were obtained from over 4200 IR transitions, with a $d_{rms} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Also these parameters can be applied to reproduce transitions of microwave and submillimeter-wave regions from [5] with

56

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

Table 2.4. – Spectroscopic parameters of the (010) vibrational state of ${}^{32}S^{16}O_2$ (in cm⁻¹)

^a This work.
^b Reproduced from Ref. [7].
^c Reproduced from Ref. [5] re-calculated from MHz to cm⁻¹.



Figure 2.4. – Illustration of a part of the high-resolution spectrum IV of ${}^{32}S^{16}O_2$ in the region of the R-branch. The resolved ${}^{R}Q_{13}(J)$ cluster is clearly seen. Other lines belonging to the ν_2 band of ${}^{32}S^{16}O_2$ are marked by dark circles. The lines marked by dark stars belong to the transitions of the «hot» $2\nu_2 - \nu_2$ band.

a $d_{rms} = 20.1$ kHz. While comparing the obtained results with the results from [7] and [5], (see columns 3 and 4 of Table 2.4), one can notice that they are in agreement up to sixth order. However, starting from L-parameters and further the correlation between parameters obtained in this study and from [7] becomes less good, but still remains satisfactory when comparing with the same parameters form [5] (except for the parameters P_{KKJ} , P_{JJK} , and Q_K). There can be two possible explanations. Firstly, a larger amount of IR experimental information was included in the analysis than in [7]. Secondly, as it has been already mentioned, MW+SMW+IR data were included in the procedure of weighted least square fit of Hamiltonian parameters. Moreover, the values of MW energies were used with greater statistical weights. Comparing columns 2 and 4 one can notice discrepancy in the parameter Q_{KKKJ} , which is missing in the present study, but not in [5]. However, column 2 contains



Figure 2.5. – Illustration of a part of the high-resolution spectrum IV of ${}^{32}S^{16}O_2$ in the region of the *P*-branch. The completely resolved ${}^PQ_{15}(J)$ cluster is clearly seen. Other lines belonging to the ν_2 band of ${}^{32}S^{16}O_2$ are marked by dark circles. The lines marked by dark stars belong to the transitions of the «hot» $2\nu_2 - \nu_2$ band.

three more terms (P_{KKJ} , P_{JJK} , and Q_K). This can be explained as follows. The present study incorporated numerous IR data, whilst in [5] only MW and SMW data were used. The omission of the P_{KKJ} , P_{JJK} and Q_K parameters from the fitting procedure used in the present study leads to an increase in the standard deviation d_{rms} by more than 1.2 times.

Spectral line positions and experimental IR ro-vibrational energy values, calculated using the parameters from columns 3 and 4, reproduce IR data of the present study with a d_{rms} equal to 8.7×10^{-4} cm⁻¹ and 3.1×10^{-4} cm⁻¹ respectively. Using the parameters from [7], one can reproduce the submillimeter-wave data from [5] with a d_{rms} equal to 3.34 MHz, which is significantly bigger than in the present study and in [5]. Figure 2.6 presents the dependence of the fit residuals for infrared and microwave (IR+MW) transitions vs the quantum number J. One can see high sim-



Figure 2.6. – Observed-calculated IR (a) and SMW (b) line positions and fit statistics for the ν_2 bands of ${}^{32}S^{16}O_2$.

ilarity between the experimental and calculated data. Figures 2.3–2.5 demonstrate (see the lower parts) the corresponding theoretical (simulated) spectrum. One can also notice high similarity between the experimental and calculated IR data. The line positions of the theoretical spectra were calculated with parameters from column 2 of Table 2.4, and values of spectral line intensities were estimated with the parameters from Table 2.5.

2.4.2. Line intensity analysis of the ν_2 band

For the analysis of the line intensities we used spectrum IV (see Table 2.2 for details). As a first step of the analysis, the individual line intensities of about 300 transitions have been determined from the fit of line shapes. The presence of 3% of N₂ in the sample was taken into account. A Hartmann-Tran profile, Refs. [57; 58], and Boxcar apodization line shape function [59] were used in the fit. The employment of the Hartmann-Tran profile in our study (which is based on the binary collision model) is motivated by the fact that this model generalizes many of the

before used profile models (see, e.g., Voigt, Ref. [60]; Rautian Ref. [61]). Being one of the speed dependend models, the Hartmann-Tran profile allows one to correctly take into account collisional narrowing for isolated spectral lines at the pressures less than 100 Torr, Ref. [62].



Figure 2.7. – Experimental line shapes of the $^PP_8(32),~^RQ_{10}(33),$ and $^RR_{14}(20)$ transitions of the ν_2 band of $^{32}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}_2$

As an illustration of the present analysis, Figure 2.7 shows examples of the line shape fit for the line intensity determination. The value $\tau(\tilde{\nu})/(PL)$ (in units of cm⁻¹atm⁻¹) is shown vs wavenumber $\tilde{\nu}$, where

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

In Eq. (2.12), L is the optical path length; $F^{HT}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ is the Hartmann-Tran profile function; and $I_{\tilde{\nu}_0} = (I_{\tilde{\nu}_0}^N \cdot N)$ (or $I(f \leftarrow i)$ in Section 1.6) is the individual line intensity which is determined in accordance with the known formula (1.79). Based on the theory outlined in Section 1.6, and applying it to our particular case, in the formula for determining the intensity (1.79) the partition function Q(T) will be equal to the following value Q(297.15) = 6380.08 for the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule. For our case the term $S(f \leftarrow i)$, which is the square of a matrix element of the so-called effective dipole moment operator, can be rewritten as follows:

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

where $|A\rangle$ and $|B\rangle$ are the wave functions of the lower and upper vibrational-rotational states; the transformed dipole moment operator can be written as

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

where μ_z is the z-component of the real dipole moment operator in the space fixed coordinate system; the operator G is an unitary operator known from the theory of effective operators [63]; $k_{z\alpha}$ are elements of the direction cosines matrix; the values μ_{α}^e , μ_{α}^{λ} , $\mu_{\alpha}^{\lambda\nu}$,..., and q_{λ} , q_{ν} are parameters and normal coordinates [63] for the concrete isotopologue of a molecule.

In our case of the XY₂ C_{2v} molecule, Eq. (2.14) can be re-written in the following form which coincides with the corresponding formula from Ref. [64]

$$\mu_z' = \sum_v |0\rangle^v \mu_z \langle v| \tag{2.15}$$

(in the present study we assume that $|0\rangle$ is the ground vibrational state, and $|v\rangle$ is

the vibrational state (010)), where ${}^{v}\mu_{z}$ are pure rotational operators of the form

$${}^{v}\mu_{z} = \sum_{j} {}^{v}\mu_{j}{}^{v}A_{j}, \qquad (2.16)$$

and ${}^{v}\mu_{j}$ and ${}^{v}A_{j}$ are effective parameters and symmetrized rotational operators. Matrix elements of the operators ${}^{v}A_{j}$, as functions of rotational quantum numbers, can be found in Tables II and III of Ref. [64].

The 300 experimental line intensities mentioned above were used then in the weighted fit procedure for determination of the effective dipole moment parameters, ${}^{v}\mu_{j}$, Eq. (2.16), of the ν_{2} band. As a second step of the analysis, the parameter values obtained were used for estimation of individual intensities of additional unblended nonsaturated and not too weak lines which have not been determined in the first step. A final fit was made by use of 992 experimental line intensities and led to four effective dipole moment parameters which are presented in column 3 of Table 2.5 together with their 1σ confidence intervals which are presented in parentheses. The parameters from Table 2.5 reproduce the initial 992 line intensities with the $d_{rms} = 5.7\%$. The d_{rms} value was obtained in accordance with the formula

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

To illustrate the quality of the dipole moment parameters obtained, Figure 2.8 shows the fit residuals for line intensities as a function of the quantum number J (see also simulation of the spectrum in the region of the ν_2 bands in Figure 2.3). Also for illustration, Table 2.6 presents a comparison of a few line strengths measured in Ref. [8] (see column 9) with the corresponding experimental line strengths obtained in the present study, column 6. Columns 7 and 8 present line strength values

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

Table 2.5. – The ν_2 effective dipole moment parameters of ${}^{32}S^{16}O_2$ (in Debye)

^{a)} $\{A, B\} = AB + BA$, and $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$. ^{b)} Values in parentheses are 1σ standard errors.

calculated with the parameters from Table 2.6 and differences (in per cent) between experimental and calculated values. One can note a good agreement between sets of data in columns 6, 7, and 9.

2.4.3. Line width analysis

To make a line width analysis (for the full width at half maximum, FWHM), we recorded five additional spectra of ${}^{32}S^{16}O_2$ for higher pressures up to 100 mbar in the smaller cell with the optical path length of 8.25 cm (for experimental conditions, see Table 2.2). Altogether, 132 isolated unsaturated and not very weak lines were analyzed (list of lines is presented in Table 2.7). A multi-spectrum fit with the



Figure 2.8. – Absolute values of «observed - calculated» line intensities (in per cent) and fit statistics for the ν_2 bands of ${}^{32}S^{16}O_2$

Hartmann-Tran profile of lines was used, and collisional broadening coefficients, γ , were obtained by fitting the measured line shapes recorded at different pressures (spectra VIa to VIe in Table 2.2). In turn, values of self-broadening coefficients, γ_{self} , were estimated in accordance with formula, Ref. [65]:

$$\gamma P = \gamma_{self} P_{SO_2} + \gamma_{(SO_2 - N_2)} P_{N_2}, \qquad (2.18)$$

where γ_{self} and $\gamma_{(SO_2-N_2)}$ are self-broadening and foreign (N₂) broadening coefficients, and P, P_{SO_2} and P_{N_2} are the total pressure of the sample and partial pressures of SO₂ and N₂, respectively. Values of $\gamma_{(SO_2-N_2)}$ are known as 0.095–0.123 cm⁻¹·atm⁻¹ [65]. In our estimations, we used the mean value, (0.109±0.014) cm⁻¹·atm⁻¹, which (taking into account the presence of 3% of N₂ in the sample) leads to the mean contribution due to the second term in Eq. (2.18) closed to (0.0033±0.0004) cm⁻¹·atm⁻¹, *i.e.*, no more than 1–2% of the values of γ_{self} . Values of self-broadening coefficients, γ_{self} , derived from the fit in accordance with the formula (2.18) for the lines from Table 2.7 are shown in the last column of this Table. To illustrate the quality of the results, Figure 2.9 shows the pressure dependence of the half-width at half-maximum (HWHM) for a few analyzed lines. Also for illustration, Table 2.6 presents



Figure 2.9. – Pressure dependence of the HWHM for the ${}^{P}P_{9}(11)$, ${}^{P}P_{1}(17)$, and ${}^{R}R_{9}(10)$ transitions in the ν_{2} band of ${}^{32}S^{16}O_{2}$.

a comparison of a few self-broadening coefficients from Ref. [8] (column 5 of Table 2.6) with the corresponding self-broadening coefficients obtained in the present study (column 4). Values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals. The γ_{self} -values, which are presented without confidence intervals and marked by stars, have been obtained from two spectra of the lowest pressure. The latter was made for the weak lines or for lines which begin to be blended in the higher pressure spectra (the quality of two experimental lines, at 574.1228 cm⁻¹ and 595.9294 cm⁻¹ is not too good in the higher pressure spectra and, for that reason, their self-broadening coefficients, γ_{self} , were estimated also from two spectra of the lowest pressure). From comparison of the data in columns 4 and 5 of Table 2.6 one can see a satisfactory agreement between our data and data from Ref. [8]. In particular, the d_{rms} deviations (which have been estimated in accordance with an equation analogous to Eq. (2.17)) between the data from columns 4 and 5 of Table 2.6 is no more than 9.8%.

$ u^{a)} $	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K_c'	$\gamma_{self}{}^{b)\ c)}$	$\gamma_{self}{}^{c)}$	$I_{exp.}{}^{d)}$	$I_{calc.}^{\ \ d)}$	$Deviation^{e}$	$I_{exp.}^{d)}$	$I_{HITRAN1996}^{d)}$
							this work	Ref.[8]	this work	this work		Ref.[8]	Ref.[66]
1		2	2		ç	}	4	5	6	7	8	9	10
544.1444	44	1	43	43	2	42	0.335(32)	0.404	13.13	12.58	4.19	10.4	15.00
544.1870	49	8	42	49	7	43	0.47^{*}	0.449	2.71	2.18	19.56	1.47	3.100
544.1930	46	8	38	46	7	39	0.43^{*}	0.42	3.25	3.17	2.46	2.03	4.50
544.2079	27	4	24	26	3	23	0.398(73)	0.447	14.55	13.08	10.10	7.8	16.69
544.2214	46	0	46	45	1	45	0.326(41)	0.398	15.34	13.53	11.80	8.71	16.10
565.6422	12	11	1	11	10	2	0.275(14)	0.306	19.67	21.28	8.20	17.5	29.79
565.6706	25	9	17	24	8	16	0.326(24)	0.344	14.05	14.55	3.56	12.03	19.79
565.6833	52	13	39	52	12	40	0.25^{*}	0.23	0.50	0.61	22.00	0.45	
565.6858	39	7	33	38	6	32	0.32^{*}	0.364	5.05	4.89	3.17	4.0	6.389
574.1044	32	10	22	31	9	23	0.306(23)	0.322	8.06	8.32	3.23	7.02	11.20
574.1228	46	8	38	45	7	39	0.38^{*}	0.364	2.11	2.29	8.53	1.84	2.709
574.2369	19	12	8	18	11	7	0.334(42)	0.316	13.83	15.23	10.12	11.90	21.09
574.2431	39	9	31	38	8	30	0.37^{*}	0.382	4.84	4.65	3.93	4.21	6.169
577.7873	38	10	28	37	9	29	0.338(71)	0.356	4.91	4.79	2.44	5.13	6.41
577.8029	18	13	5	17	12	6	0.267(23)	0.280	12.61	14.20	12.61	13.5	19.69
592.6522	28	15	13	27	14	14	0.246(23)	0.274	5.41	5.97	10.35	4.67	8.099
592.7702	35	14	22	34	13	21	0.318(66)	0.279	3.69	3.93	6.50	3.05	5.29
595.8910	40	14	26	39	13	27	0.256(25)	0.251	2.30	2.36	2.61	1.88	3.16
595.9294	47	13	35	46	12	34	0.24^{*}	0.267	1.06	1.18	11.32	1.28	1.56
609.3593	20	20	0	19	19	1	0.159(24)	0.186	2.85	3.64	27.72	2.19	
609.4203	27	19	9	26	18	8	0.231(50)	0.206	2.29	2.90	26.64	1.56	

Table 2.6. – Line intensities and self-broadening coefficients of some lines in the ν_2 band of ${}^{32}S^{16}O_2$

^{a)} In cm⁻¹.

^{b)} Values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals. The γ_{self} -values, which are presented without confidence intervals and marked by stars, have been obtained from two spectra of the lowest pressures. ^{c)} In 10^{-3} cm⁻¹atm⁻¹. ^{d)} In 10^{-22} cm⁻¹/molec.⁻¹×cm⁻². ^{e)} In %

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

Table 2.7. – Self-broadening coefficients of $^{32}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}_2$ (in $10^{-3}~\mathrm{cm}^{-1}\mathrm{atm}^{-1})$

2.5. First high resolution analysis of the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of ${}^{32}S^{16}O_2$

In the study the first high resolution analysis of the 1450–1700 cm⁻¹ spectral region [67], incorporating the very weak second stretching overtone $3\nu_2$, is presented (see Figure 2.10). Moreover, the analysis of the 950–1100 cm⁻¹ spectral region was made to assign the transitions which belong to the «hot» $3\nu_2 - \nu_2$ band.



Figure 2.10. – Part of the high resolution spectrum I in the region of the $R-{\rm branch}$ of the $3\nu_2$ band of $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}_2$

In total three spectra of ${}^{32}S^{16}O_2$ (see Table 2.8) were registered in the regions of 600–1200 cm⁻¹ and 1100–2000 cm⁻¹. The following equipment was used: a Bruker IFS 120 HR Fourier transform infrared spectrometer, a long-path stainless steel White cell, the multi–path cell [68] (a base length – 2.4 m, a maximum path – 200 m, a pathlength – 163.2 m), a globar IR radiation source, Potassium Bromide (KBr) windows and beamsplitter, and a mercury-cadmium-telluride (MCT) semi-

Spectrum number	$\frac{\rm Range}{\rm /cm^{-1}}$	$\begin{array}{ c c c } \hline Resolution \\ /cm^{-1} \\ \hline Scans \\ \hline \end{array}$		Opt. path length/m	${ m Aperture} \ /{ m mm}$	Temp. /°C	Pressure /Torr
I II III	1100-2000 600-1200 1100-2000	0.0033 0.0021 0.0033	1050 1650 300	$163 \\ 163 \\ 163$	$1.7 \\ 1.7 \\ 2.0$	$25 \\ 25 \\ 25 \\ 25$	800 400 3333

conductor detector. After dividing the highly resolved single-channel spectrum by a Table 2.8. – Experimental setup for the region 600–2000 cm⁻¹ of infrared spectra of ${}^{32}S^{16}O_2$

background spectrum with a lower resolution of 0.1 cm^{-1} (on average 200 scans) the transmission spectrum was calculated. The experimental details are shown in the Table 2.8. In particular, the optical resolution in the lower and higher wave number regions was 0.0021 cm^{-1} and 0.0033 cm^{-1} respectively. As a result, taking into account self-apodization (Boxcar) the instrumental linewidths of 0.0014 cm^{-1} and 0.0022 cm^{-1} were obtained. It leads to the instrumental linewidths of 0.0014 cm^{-1} and 0.0022 cm^{-1} in combination with self-apodization (Boxcar). To evaluate the possibility of the $3\nu_2$ band line detection the spectrum III was used. Since the role of spectrum III was merely as an indicator of the $3\nu_2$ band line it was discarded in the further analysis. The Doppler broadening for ${}^{32}S^{16}O_2$ at 298.15 K was in the range from 0.0015 cm⁻¹ (at 950 cm⁻¹) to 0.0026 cm⁻¹ (at 1700 cm⁻¹). The pressure broadening was in the range from 0.0013 to 0.0027 cm⁻¹ at pressures of 400 and 800 Pa, which shows a significant contribution to the total line widths resulting between 0.0030 and 0.0044 $\rm cm^{-1}$ (root sum square approximation of convolution), and was in agreement with the experimental results. To calibrate the spectral lines, N_2O lines at a partial N_2O pressure of about 10 Pa were used [55]. No water was detected within the spectrometer during recording due to constant pumped by a turbo-molecular pump at pressure below 10^{-2} Pa.





Figure 2.11. – Small part of the high resolution spectrum I in the region of the Q-branch of the $3\nu_2$ band of ${}^{32}S^{16}O_2$

 $0/1 \ K_c = J] \leftarrow [J - 1 \ K'_a = 1/0 \ K'_c = J - 1]$ type, is seen clearly. Transitions of the $[J \ K_a = 0 \ K_c = J] \leftarrow [J - 1 \ K'_a = 1 \ K'_c = J - 1]$ type are highlighted by dark triangles. Transitions of the $[J \ K_a = 1 \ K_c = J] \leftarrow [J - 1 \ K'_a = 0 \ K'_c = J - 1]$ type were highlighted by open triangles. Transitions of the Q-branch (highlighted by dark circles) from the set $[J \ K_a = 2 \ K_c = J - 2] \leftarrow [J \ K'_a = 1 \ K'_c = J - 1]$ are depicted in the Figure 2.11. The numbers at the circles stand for the quantum number J value.

In order to assign transitions from the $3\nu_2$ band the GSCD method was used. In addition, the parameters from Ref. [5] were used to calculate the ground state rotational energies. Thus, there were obtained 1530 transitions with upper quantum
numbers	$J^{max.} =$	53 and	d $K_a^{max.} =$	15	(see	Table 2	.9).	Based	on	this,	728	upper	state

Band	$\rm Center/cm^{-1}$	J^{max}	K_a^{max}	$N_t{}^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1{}^{c)}$	$m_2^{(c)}$	$m_{3}{}^{c)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
${3 u_2} { m d}_{rms}$	$\frac{1551.7294}{9.0 \times 10^{-4} \mathrm{cm}^{-1}}$	53	15	1530	728	56.1	28.2	15.7
$3\nu_2 - \nu_2$ d _{rms}	$\frac{1033.8567}{9.8\times10^{-4} \rm{cm}^{-1}}$	36	18	746	495	42.4	36.5	21.1

Table 2.9. – Statistical information for the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule

^{a)} N_t is the number of transitions.

^{b)} N_l is the number of upper levels.

^{c)} Here $m_i = n_i/N \times 100\%$ (i = 1, 2, 3); n_1, n_2 , and n_3 are the numbers of transitions for which the differences $\delta = |\nu^{exp.} - \nu^{calc.}|$ satisfy the conditions $\delta \leq 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} < \delta \leq 15 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\delta > 15 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

ro-vibrational energies were found. Table 2.10 demonstrates several short parts of the assigned transitions. Column 10 contains differences in the line positions between our experimental data (column 1) and the data form [9] which were obtained by use of an empirically corrected intramolecular potential for SO₂, Ames-1 [10]. These differences were about of 0.03 cm⁻¹ for the transitions with low values of the quantum number K_a ($K_a = 0, 1, 2$) and increased up to 0.08 cm⁻¹ for the transitions with the value of the quantum number $K_a = 15$. In addition, the «hot» $3\nu_2 - \nu_2$ band was analyzed using the data from the $3\nu_2$ band analysis (the lower ro-vibrational energies of the (010) vibrational state were obtained with the parameters from [5]). In total 746 transitions with the maximum values of quantum numbers $J^{max.} = 36$ and $K_a^{max.} = 18$ were obtained (see Table 2.9).

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

Table 2.10. – Fragment of the line list of transitions in the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of ${}^{32}S^{16}O_2$

^{a)} Difference between experimental and calculated values of transitions (in 10^{-4} cm^{-1}). ^{b)} Difference between experimental value and one from Ref. [9] (in cm⁻¹).

After the spectrum interpretation procedure, a theoretical analysis of the assigned experimental transitions was performed using the Watson's Hamiltonian of an isolated vibrational state in the A-reduction and I^r representation (see Section 2.2). The initial values of the rotational parameters and centrifugal distortion coefficients of the (030) vibrational state were derived from [69] (see column 2 of Table 2.11). Nine varied parameters were obtained using the weighted least square fit. Table 2.11. – Spectroscopic parameters of the (030) vibrational state of ${}^{32}S^{16}O_2$ (in cm⁻¹)

Parameter	From Ref. $[70]$	Fit. ^{a)}
1	2	3
E	1551.76	1551.729446(73)
A	2.15053	2.1506745(26)
B	0.34437	0.34437403(72)
C	0.29192	0.2919489(29)
$\Delta_K \times 10^4$	1.1812	1.182808(93)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.4459	-0.44363(61)
$\Delta_J \times 10^6$	0.2212	0.22078(47)
$\delta_K imes 10^5$	0.1449	0.1023(51)
$\delta_J \times 10^7$	0.5779	0.5832(24)
$H_K \times 10^7$	0.2306	0.2306
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.9635	-0.9635
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.4064	0.4064
$H_J \times 10^{12}$	0.0370	0.0370
$h_K \times 10^9$	1.0650	1.0650
$h_{JK} \times 10^{12}$	-6.2593	-6.2593
$h_J \times 10^{12}$	0.2153	0.2153
$L_K \times 10^{11}$	-0.4600	-0.4600
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	-0.0609	-0.0609

^{a)} Values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals (in last digits). Parameters presented without confidence intervals were constrained to predicted values from column 2.

Their values with corresponding 1σ statistical confidence intervals are shown in the column 3 of Table 2.11. This parameters reproduce the initial experimental data (1530 transitions of the $3\nu_2$ band and 746 transitions of the $3\nu_2 - \nu_2$ band) with the

 $d_{rms} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and $9.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (see Table 2.9). The latest were close to experimental uncertainties (the studied bands are very weak, therefore, accuracy in line positions is not high). Column 5 of Table 2.10 contains differences between values of experimental transitions and values calculated with the parameters from column 3 of Table 2.11. After taking into account the experimental uncertainties for very weak studied bands, one can notice a satisfactory correlation between experimental and calculated data.

2.6. The IR analysis of the interacting fundamental bands ν_1 and ν_3 of $$^{32}{\rm S}^{18}{\rm O}_2$$

The subject of the study in this section is one of the isotopic modifications of sulfur dioxide, namely, the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule. In all articles about the spectra of this molecule published earlier (see Introduction), the resonance interaction between the states under study, (100) and (001), was not taken into account. Thus, this work is devoted to a new analysis [71–73] of the ν_1 and ν_3 bands of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule, as well as to the analysis of the ground vibrational state of this isotopologue.

2.6.1. Estimation of the parameters of the effective operator based on the isotopic substitution theory

A problem of numerical estimation of spectroscopic parameters of $S^{18}O_2$ is provided in this paragraph. The estimation procedure is done using the values of the main $S^{16}O_2$ species obtained in [48]. This problem is significant, since there is less initial experimental information than in [48]. As a consequence, it leads to the following: 1) a fewer number of fitted parameters than required in this study; 2) significant differences between parameter values with high order centrifugal distortion coefficients and parameter values of $S^{16}O_2$. Since the change in the mass of $S^{18}O_2$ is about few percent compared to the mass of $S^{16}O_2$, the mentioned differences can be neglected.

The main results of the isotopic substitution theory, Refs. [33; 36; 74], can be used for numerical estimation of spectroscopic parameters of S¹⁸O₂. For instance, given the ratio $\frac{m'-m}{m'}$ is small for XY₂ C_{2v} molecule nuclei, the relation of the centrifugal distortion coefficients P and P' of the ground vibrational states has the following form:

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

In Eq. (2.19) α_A and α_C are ratios of values of the ground vibrational state rotational parameters A and C of the S¹⁸O₂ molecule and those of the S¹⁶O₂ species (A' and C').

$$\alpha_A = \frac{A'}{A}, \qquad \qquad \alpha_C = \frac{C'}{C}. \tag{2.20}$$

Index *i* stands for the power of the operator (J_z^2) in the effective Hamiltonian from Eq. (2.6), *j* – the value (m - 2i), where *m* is the total power of the corresponding term in Eq. (2.6). For instance, $\Delta_K^{gr.} \equiv P_{20}, \Delta_{JK}^{gr.} \equiv P_{11}, \Delta_J^{gr.} \equiv P_{02}, etc.$

The formula (2.19) has been applied to the isotopic substitution $S^{18}O_2 \leftarrow S^{16}O_2$. Thus, the results are shown in column 3 of Table 2.12. Using the analysis of transitions with $J^{max} \leq 4$ from the experimental spectrum used in the present study, as well as, the parameters A' and C' were also obtained (see column 3, first three rows)

2.6.2. Analysis of spectra and ground state

To record the ${}^{32}S^{18}O_2$ sample the following equipment was used: a Bruker IFS 120 HR Fourier transform infrared spectrometer, a White type optical cell made of stainless steel and adjusted to the optical path of 4 m and used at a sample gas pressure of 10 Pa, an additional single path optical cell made of stainless steel and adjusted to the optical path of 0.23 m and used at a sample gas pressure of 170 Pa. Figure 2.12 shows the survey spectra of the ν_3 and ν_1 bands of the S¹⁸O₂ molecule. One can see, that the bands of S¹⁸O₂, S¹⁶O¹⁸O and S¹⁶O₂ molecules are clearly seen.

Parameter	${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O_2}^{a)}$	${}^{32}\mathrm{S}{}^{18}\mathrm{O}_2{}^{b)}$	${}^{32}\mathrm{S}{}^{18}\mathrm{O_2}{}^{c)}$	$[24]^{(d)}$
1	2	3	4	5
A	2.02735420407	1.914	1.91415659(30)	1.9141567
В	0.344173882136	0.306	0.305895171(51)	0.30589526
C	0.293526503766	0.263	0.263167850(48)	0.26316794
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.770	0.76864(12)	0.769766
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.330	-0.33776(12)	-0.33937
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.177	0.176670(36)	0.17615
$\delta_K imes 10^6$	0.846291509	0.716	0.7036(17)	0.69847
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.456	0.43585(20)	0.43547
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.104	0.1061(15)	0.115
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.64960685	-0.519	-0.5309(88)	-0.564
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.0881	0.735
$H_J \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.270	0.50
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.454	0.57
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.184	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.132	0.18
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.207	
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.136	
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.0786	
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.99508	-0.677	-0.677	
$L_J \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.0713	
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.241	
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.182	
$l_J \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.393	
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	0.438	
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.291	
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.422	
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	0.417	
$S_K \times 10^{18}$	-0.088587	-0.0628	-0.0628	
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	0.548	

Table 2.12. – Spectroscopic parameters of the (000) state of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)

^{a)} Parameters of the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule which are reproduced from Ref. [48]. ^{b)} Parameters of ${}^{32}S^{18}O_2$ theoretically predicted with the formula (2.19). ^{c)} Parameters of ${}^{32}S^{18}O_2$ obtained from the fit in the present study. Values in parentheses are 1σ confidence intervals (in last digits). Parameters presented without confidence intervals have been constrained to the theoretically estimated values (see column 2). ^{d)} Parameters of ${}^{32}S^{18}O_2$ from Ref. [24] re-calculated from «GHz» to «cm⁻¹».



Figure 2.12. Survey spectrum of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the region of the ν_1 (upper trace) and ν_3 (lower trace) bands. Corresponding ν_1 and ν_3 bands of ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ are also seen.

Therefore, assignment of the S¹⁸O₂ molecule transitions can be easily performed. A small part of the high resolution spectrum in the *P*-branch of the ν_3 band can be found in the Figure 2.13.

Analyzing the recorded spectra, transitions with the maximum values of quantum numbers $J^{max.} = 65$ and $K_a^{max.} = 22$ were assigned using: the traditional ground state combination differences method, data from [24] to obtain ground state rotational energies, and the corresponding «experimental» GSCD to assess the assignment procedure. It should be mentioned that a positive correlation was found for the differences between experimental GSCD and calculated GSCD values with quantum numbers J = 34 - 38 (also for the states with $K_a = 0$). Therefore, the rotational structure of the S¹⁸O₂ ground vibrational state was reanalyzed using 305 experimentally obtained FTIR ground state combination differences with $J^{max.} = 52$



Figure 2.13. Detail of the high resolution experimental spectrum of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the *P*-branch region of the ν_3 band.

and $K_a^{max.} = 16$. Additionally, 40 MW and IR-MW double resonance transitions from [22–24] were included in the analysis. These transitions are presented in column 2 of Table 2.13. In column 4 of Table 2.12, there shown parameters obtained from the weighted fit and constrained to the theoretically predicted values. The values in the brackets correspond to their 1 σ statistical confidence intervals. Comparing the parameter values with the values from Ref. [24] (see column 5 of Table 2.12) one can see a good correlation between the largest parameters. However, some parameters in column 5 lose physics sense beginning with H_{JK} . In particular, the value of the H_{JK} parameter from [24] is 6.5 times greater than the value of the corresponding parameter of the molecule ${}^{32}S^{16}O_2$. Values of h-parameters in column 5 are comparable with the values of corresponding parameters of S¹⁶O₂ (see column 2 of Table 2.12), this is also unsuitable. The quality of the reproduction of the FTIR ground state combination differences with obtained parameters is better than those taken from [24]. Particularly, the *rms*-deviation of 305 GSCD, $J \leq 52/\Delta J \leq 2$ and $K_a \leq 16/\Delta K_a = 0, 1$, calculated using the experimental data and parameters form column 5 is 3.3 time higher that one calculated using parameters obtained in this study. Columns 3 and 4 of Table 2.13 contain the results of the calculation of MW and IR-MW double resonance transitions with the parameters obtained in this study and those taken from [24] respectively. It is clearly seen that the obtained parameters reproduce initial data with higher precision.

2.6.3. Determination of spectroscopic parameters of the (100) and (001) states

New rotational energies of the ground vibrational state were obtained by using the data from column 4 of Table 2.12. These energies were further applied for a new assignment of more than 3400 transitions in the FTIR spectrum followed by obtaining of 535 and 757 energies for the (100) and (001) vibrational state respectively (in total 1292 upper ro-vibrational energies). The weighted least square fit with the Hamiltonian model was performed to obtain rotational and centrifugal distortion parameters for the (100) and (001) vibrational states. The input for the fit was formed using the foregoing energies and 19 high accurate IR-MW and MW transitions (see Table 2.14).

Based on isotopic substitution theory, one can see that, for the $S^{18}O_2$ and $S^{16}O_2$ molecules, the differences between rotational and centrifugal distortion parameters do not differ significantly for the lowest excited and ground vibrational states. Therefore, for (100) and (001) vibrational states the initial values of rotational and centrifugal distortion coefficients were calculated. To perform this, the

parameters of (100) and (001) states of $S^{16}O_2$ taken from [48] were used; the parametres are presented in columns 4 and 7 of Table 2.15, and the ground vibrational state parameters are in columns 2 and 4 of Table 2.12 (they are also presented in Table 2.15, see columns 2 and 3).

According to [48], the interaction of the considered states (100) and (001) with the vibrational state (020), designated as «dark», was also taken into account. The rotational constants and centrifugal distortion parameters of this «dark» state were estimated on the basis of the same considerations as for the states (100) and (001) (see above) and were not used during the fitting process. Therefore, based on the value of the potential energy surface parameters from [43], the value of the unperturbed vibrational energy $E^{(020)}$ was obtained and also fixed during the fitting process. Columns 10 and 11 of Table 2.15 present the theoretically estimated parameters of the ³²S¹⁸O₂ molecule and the initial parameters of the ³²S¹⁶O₂ molecule, respectively. The values of the resonance interaction parameters of the ³²S¹⁶O₂ molecule from [48] were assigned to the initial values of corresponding parameters used in this study.

Results of the inverse spectroscopic problem solution, which was performed using the Hamiltonian (2.5–2.9), are represented in columns 5 and 8 of Table 2.15 and Table 2.16 (values in parentheses are 1σ standard errors). The parameters represented without standard error were fixed according to the initial estimation, the procedure of which was described above. To compare the results obtained in the framework of this study with those known from existing articles, one can refer to columns 6 and 9 containing the values of spectroscopic parameters from [24; 25]. There is a good correlation between the rotational constants and the largest of the centrifugal distortion parameters, Δ/δ . However, the parameters obtained in the framework of this study describe FTIR experimental data with higher accuracy. For more then 3400 ro-vibrational transitions, the interpretation of which in this study was carried out basing on the available experimental data, the «rms»-deviation was further calculated using the parameters from columns 5, 8 and 11 of Table 2.15; $d_{rms} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. In similar calculations with the parameters taken from Lindenmayer works [24; 25] d_{rms} equals $230 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, while the accuracy of the experimental data is approximately equal to $\sim (1-2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. This is explained by the fact that transitions with lower values of J^{max} and K_a^{max} were previously taken into account. In addition, Lindenmayer *et al.* [24; 25] did not take into account resonance interactions, and the experimental accuracy was 0.001 cm⁻¹.

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

Table 2.13. – Ground state microwave transitions of $S^{18}O_2$

The frequency values are taken from [22], [23] and [24] for ^{a)}, ^{b)}, ^{c)}, respectively. ^{d)} The values $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, where $\nu^{calc.}$ were calculated with the parameters from column 3 of Table III, Ref. [24].

^{e)} The values $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, where $\nu^{calc.}$ were calculated with the parameters obtained in the framework of this work.

Tr	ansitio	on	Frequency, exp.	Δ (calc.), ^{<i>a</i>)}	Δ (calc.), ^{b)}
	1		2	3	4
24 5 19	\leftarrow	25 4 22	$7477.90^{\ c)}$	0.00	0.32
$14 \ 2 \ 12$	\leftarrow	$15 \ 1 \ 15$	$12102.60^{\ d}$	0.00	0.28
1 1 1	\leftarrow	$2 \ 0 \ 2$	$14383.00^{\ d}$	-0.07	0.01
$17\ 2\ 16$	\leftarrow	$16 \ 3 \ 13$	$14717.10^{\ c)}$	-0.04	-0.41
$10\ 2\ 8$	\leftarrow	11 1 11	$15900.25 \ ^{c)}$	-0.01	0.17
$14\ 2\ 12$	\leftarrow	$13 \ 3 \ 11$	$20999.30^{\ d)}$	-0.13	-0.16
$4 \ 0 \ 4$	\leftarrow	$3\ 1\ 3$	$22429.50^{\ d}$	0.12	0.07
$20 \ 3 \ 17$	\leftarrow	$19 \ 4 \ 16$	$23807.30^{\ d)}$	-0.48	0.09
$11 \ 3 \ 9$	\leftarrow	$12\ 2\ 10$	$24191.70^{\ d}$	-0.11	0.07
8 2 6	\leftarrow	919	$28927.70^{\ c)}$	0.12	-0.05
$12 \ 3 \ 9$	\leftarrow	$13\ 2\ 12$	$33356.70^{\ d)}$	-0.67	0.58
$18\ 2\ 16$	\leftarrow	$19\ 1\ 19$	39951.00^{-d}	0.32	-0.07
$6\ 2\ 4$	\leftarrow	$7\ 1\ 7$	$48051.90^{\ d}$	1.07	-1.07
$27 \ 6 \ 22$	\leftarrow	28 5 23	$49412.80^{\ d}$	2.03	-0.25
$2\ 1\ 1$	\leftarrow	$2 \ 0 \ 2$	50892.90^{-d}	-0.15	-0.07
$4\ 1\ 3$	\leftarrow	$4 \ 0 \ 4$	55637.70^{-d}	0.08	0.13
$10\ 1\ 9$	\leftarrow	928	55916.60 $^{c)}$	0.14	-0.03
$6 \ 0 \ 6$	\leftarrow	$5\ 1\ 5$	$60920.00^{-d})$	0.46	0.42
$3\ 1\ 3$	\leftarrow	$2 \ 0 \ 2$	$96080.80^{\ d)}$	0.09	0.24
	rms			0.58	0.34

Table 2.14. – Microwave Transitions of the (100) vibrational state of $S^{18}O_2$ (in MHz)

^{a)} The values $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, where $\nu^{calc.}$ were calculated with the parameters from column 2 of Table III, Ref. [24], and $\nu^{exp.}$. are taken from Refs. [23; 24].

^{b)} The Δ values were calculated with the parameters obtained in the present study (see columns 5, 8, 10 of Table 2.15 and Table 2.16).

^c) Taken from Ref. [24].

^d) Taken from Ref. [23].

Parameter	(gr.), [48]	$(gr.), tw^{b}$	(100), [48]	$(100), tw^{b}$	(100), [24]	(001), [48]	$(001), tw^{b}$	(001), [25]	(020), [48]	$(020), tw^{b}$
	S ¹⁶ O ₂	S ¹⁸ O ₂	S ¹⁶ O ₂	S ¹⁸ O ₂	S ¹⁸ O ₂	S ¹⁶ O ₂	$S^{18}O_2$	S ¹⁸ O ₂	S ¹⁶ O ₂	$S^{18}O_2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			1151 00585415	1101 100000(01)	1101 10000	1000 000000 10	1010 5 (5005(10)	1010 55005	1005 1505000	000 50
E A	2 02725420407	1 01/15650	1151.68575415	101.136603(21)	1 0169445	1362.06030242	1318.547997(19)	1318.55067	1035.1535902	992.58
B	0 344173882136	0 305895171	0 3425072831	0.30445535(11)	0 30446045	0.3430035682	0 304893436(60)	0 3048968	0 3443180685	0.30603936
Ĉ	0.293526503766	0.263167850	0.2922516577	0.262063456(62)	0.26193084	0.2922918154	0.262091268(71)	0.26222358	0.2924639658	0.26210531
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.76864	0.87785264	0.781770(89)	0.78331	0.8487019	0.754600(27)	0.756280	1.0631021	0.96773
$\Delta_{IK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.33776	-0.3905198	-0.341267(33)	-0.3300	-0.3921223	-0.336423(34)	-0.350873	-0.4255028	-0.37314
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.176670	0.2193355	0.175629(34)	0.1754	0.2234330	0.178944(33)	0.17868	0.2216133	0.177744
$\delta_K \times 10^6$	0.846291509	0.7036	0.846291509	0.6925(27)	0.7362	0.8542019	0.7278(10)	0.66396	1.23853	1.0958
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.43585	0.5676407	0.43670(20)	0.43303	0.5719439	0.438658(91)	0.44217	0.574481	0.44291
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.1061	0.1272614	0.10683(26)	0.115	0.1202984	0.103513(38)	0.115	0.182918	0.1654
$H_{K,I} \times 10^9$	-0.64960685	-0.5309	-0.656738	-0.5380	-0.564	-0.651555	-0.5394(14)	-0.564	-0.8644971	-0.7458
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.1160311	0.0881	0.73	0.1160311	0.0881	0.73	0.79840	0.7705
$H_J \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.371073	0.266	0.50	0.383059	0.2560(70)	0.50	0.373265	0.269
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.5679872	0.454	0.63	0.577289	0.463	0.63	0.954963	0.841
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.243030	-0.184	-5.0	-0.243030	-0.184	-5.0	-1.3097	-1.251
$h_{J} \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.184502	0.133	0.090	0.184898	0.134	0.090	0.183500	0.132
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.271360	-0.217		-0.24940	-0.196		-0.478860	-0.425
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.1868310	0.142		0.175030	0.130		0.29657	0.252
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.110391	-0.0793		-0.1097261	-0.0786		-0.1993	-0.1682
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.99508	-0.677	-0.99508	-0.677		-0.99508	-0.677		-0.7190	-0.401
$L_{J} \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.110360	-0.0713		-0.10166	-0.0626		-0.0957	-0.0566
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.324991	-0.247		-0.315084	-0.237		-0.5895	-0.511
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.284853	0.212		0.254416	0.182		0.273	0.201
$l_{JK} \times 10^{17}$									-0.24	-0.24
$l_{J} \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.607568	-0.393		-0.607568	-0.393		-0.69185	-0.477
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	0.599887	0.454		0.55386	0.408		1.443	1.297
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.408713	-0.291		-0.408713	-0.291		-0.78360	-0.666
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.623763	-0.422		-0.623763	-0.422		-1.286	-1.084
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	0.649369	0.417		0.649369	0.417		1.666	1.434
$S_K \times 10^{19}$	-0.88587	-0.628	-0.88587	-0.628		-0.88587	-0.628		-3.30	-3.04
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	0.81536	0.548		0.81536	0.548		1.615	1.348

Table 2.15. – Spectroscopic parameters of the (100), (001), and (020) vibrational states of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)^a)

a) Values in parentheses are 1 σ standard errors. Parameters presented without standard errors have been fixed to the theoretically estimated values (see text, for details).

^{b)} This work.

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

Table 2.16. – Resonance interaction parameters for the set of (100), (020) and (001) vibrational states of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)

Regarding highly accurate microwave data, columns 3 and 4 of Table 2.14 show the values of $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, where $\nu^{calc.}$ is calculated with the parameters from column 2 of Table III [24] as well as with new parameters obtained in the present study, respectively. One can see a good correlation and note that regarding the new set of parameters «rms»-deviation for 19 MW transitions decreases from 0.58 cm⁻¹ to 0.34 cm⁻¹ compared to the previous one [24].



Figure 2.14. The graph illustrating the dependence of $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$ on the quantum numbers J and K_a of the upper energy level of the vibrational state (001)

The surface where the Δ values are calculated with a new set of parameters is shown in blue. The surface where the Δ values are calculated with the set of parameters obtained by Lindenmayer [24; 25] in 1985–1987 is shown in red.

As an illustration of the advantages of the parameters obtained in the study, Figure 2.14 show two surfaces corresponding to the dependence of the difference between the experimental value (the surface highlighted in blue is based on a new set of parameters, while the red one is built with a set of [24; 25]) on the wavenumber of the transition and the calculated value on the quantum numbers J and K_a of the upper level of the vibrational state (001).

2.7. The first IR analysis of the interacting combination bands $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ of ${}^{32}S^{18}O_2$

Subject of the present study is the combination bands $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ which are located in the region of 1580–1850 cm⁻¹. Earlier this region was discussed only for the ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{34}S^{16}O_2$ isotopologues. So we present here the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of the ${}^{32}S^{18}O_2$ isotopologue for the first time [75].



Figure 2.15. – Survey spectrum of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the region 1580–1850 cm⁻¹ (upper trace). The lower trace presents the simulated spectrum (see text for details).

Three spectra of the spectral region between $1580-1850 \text{ cm}^{-1}$ have been recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform infrared spectrometer by use of a stainless steel White cell of one meter base length adjusted at 24 m optical path. A globar radiation source, KBr windows, a KBr beamsplitter and a mercury-cadmium-telluride semiconductor detector have been used for the spectra. The transmission spectrum was obtained by division of the highly resolved single-channel spectrum by a background spectrum with a lower resolution of 0.1 cm^{-1} (averaged by 200 scans). The optical resolution was 0.0025 cm^{-1} for all the spectra, defined by $0.9 \times 1/d_{MOPD}$ (maximum optical path difference). In combination with the weak Norton-Beer apodization this leads to an instrumental line-width of 0.002 $\rm cm^{-1}$ in the 1580 to 1850 cm⁻¹ range. The Doppler broadening for ${}^{32}S^{18}O_2$ at 298.15 K was between 0.0024 cm^{-1} (at 1580 cm⁻¹) and 0.0028 cm^{-1} (at 1850 cm⁻¹). The pressure broadening was between 0.0012 and 0.0015 cm^{-1} at the used pressures of 360 and 450 Pa which means that it was on the edge to maximize the optical density. Thus the total line-widths result between 0.0033 and 0.0037 $\rm cm^{-1}$ which is in accordance with the experimental results. N_2O lines at a partial N_2O pressure of about 10 Pa and water lines have been used for spectral line calibration, Ref. [76]. The total recording time was 23 and 34 hours (550 and 810 scans) for the spectra recorded at 450 Pa and 29 hours (690 scans) for the spectrum recorded at 360 Pa. In comparison with the similar experiments for the main species ${}^{32}S^{16}O_2$ we could not use the 200 m long-path White cell (although available) due to the limited ${}^{32}S^{18}O_2$ sample quantity and therefore could not quite reach the corresponding spectral quality. During the measurement little amounts of water poured into the White cell which could be used for calibration purposes. In contrast, in the spectrometer nearly no water is detectable during recording of spectra as it is continuously pumped by a turbo-molecular pump below 10^{-2} Pa.

The survey spectra in the region of 1580–1850 cm⁻¹, where the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of ${}^{32}S^{18}O_2$ are located, are shown in the top parts of the Figure 2.15. This Figure is presented to give the reader an overview about relative strengths of the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands. One can see clearly pronounced P-, Q-, and R-branches of the $\nu_2 + \nu_3$ band and Q- and R-branches of the $\nu_1 + \nu_2$ band. As to the P-branch



Figure 2.16. – Detail of the high resolution experimental spectrum of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the R-branch region of the $\nu_1 + \nu_2$ band. Some assigned transitions are marked by the dark circles (compare with the simulated spectrum which is presented in the lower trace). Weak unassigned transitions belong, probably, to the hot $\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_2$ band.

of the $\nu_1 + \nu_2$ band, analogously to the $\nu_1 + \nu_2$ bands of the ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{34}S^{16}O_2$ species, it is very poorly pronounced. To give the reader a better overview of the quality of the experimental spectrum, Figures 2.16 and 2.17 present small fragments of the high resolution spectrum in the regions of the R-branch of the $\nu_1 + \nu_2$ band and of the Q-branch of the $\nu_2 + \nu_3$ bands, respectively.

2.7.1. Estimation of spectroscopic parameters

Following the discussion from Subsection 2.6.1, we assume that the differences between the rotational and centrifugal distortion parameters of the lowest excited vibrational states (in our case, of the states (110), (011) and (030)) of the ${}^{32}S^{18}O_2$ and ${}^{32}S^{16}O_2$ molecules should be close to the differences between corresponding parameters of their ground vibrational states. In our case, we took the values of rotational and centrifugal distortion parameters of the ground vibrational states of the ${}^{32}S^{16}O_2$



Figure 2.17. – Small part of the high resolution spectrum (upper trace) of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the Q-branch region of the $\nu_2 + \nu_3$ band. The lower trace is the simulated spectrum (see text for details of simulation). A few sets of transitions assigned to the $\nu_2 + \nu_3$ band are marked.

and ${}^{32}S^{18}O_2$ species from Refs. [48; 77] (for the convenience of the reader, they are reproduced in columns 2 and 3 of Table 2.17). The initial values of parameters of the (110), (011) and (030) vibrational states of $S^{16}O_2$ have been estimated with the following arguments: the rotational and centrifugal distortion parameters of the states (110) and (011) have been estimated from the simple formula

$$P^{(v_1 v_2 v_3)} = P^{(000)} + \sum_{\lambda=1}^{3} p_{\lambda} v_{\lambda}, \qquad (2.21)$$

where $P^{(v_1v_2v_3)}$ is any rotational or distortion parameter of the state $P^{(v_1=1\ v_2=1\ v_3=0)}$ or $P^{(v_1=0\ v_2=1\ v_3=1)}$; $P^{(000)}$ is the corresponding parameter of the ground vibrational state. The values of parameters $p_{\lambda}(\lambda = 1, 2, 3)$ were estimated on the basis of the values of parameters $P^{(000)}$ and $P^{(010)}$ from Refs. [5; 48], respectively, and of the parameters $P^{(100)}$ and $P^{(001)}$, Ref. [48]. The values of the parameters of the state (030) have been interpolated using the formula

$$P^{(030)} = P^{(000)} + qv_3 + rv_3^2, (2.22)$$

and the above mentioned spectroscopic parameters of the states (000), (010), (100), (001), as well as, of the state (020) from Ref. [48], were used to estimate the coefficients q and r (obtained results are shown in columns 4–6 of Table 2.17). After that, the initial values of the parameters of the (110), (011) and (030) vibrational states of ${}^{32}S^{18}O_2$ were estimated in accordance with the above discussed strategy (see Section 2.6.1). The results of estimation are presented in columns 7–9 of Table 2.17. There was a lack of initial information about l_{JK} -parameter of centrifugal distortion. It is not determined from the previous studies for the main species. Thus in our consideration l_{JK} -parameter was constrained to zero (see Table 2.17). In the further weighted fit, the (030) state was considered as a «dark» state, and its rotational and centrifugal distortion parameters were not varied in the fit.

The initial values of the unperturbed vibrational energies of the states (110), (011) and (030), were estimated on the basis of the potential energy surface parameters from Ref. [43]. In this case, the vibrational energy $E^{(020)}$ was constrained to its predicted value and was not varied in the further fit. The initial values of resonance interaction parameters have been taken equal to the values of corresponding parameters of the ${}^{32}S^{16}O_2$ species from Ref. [70].

Table 2.17. – Spectroscopic parameters of the (110), (011) and (030) vibrational states of $^{32}\rm{S}^{18}\rm{O}_2$ (in cm^{-1})^{a)}

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

Parameter	$S^{18}O_2, (110)^{d}$	$S^{18}O_2, (011)^{d}$	$S^{18}O_2, (030)^{d}$	$S^{18}O_2, (110)^{e}$	$S^{18}O_2, (011)^{e}$	$S^{18}O_2, (030)^{e}$
	predict.	predict.	predict.	fit.	fit.	fit.
1	7	8	9	10	11	12
E	1595.2	1810.9	1487.9	1594.6731325(42)	1811.2609942(25)	1487.9
A	1.9544604650	1.9326869986	2.0373849392	1.9495952(87)	1.929189998(76)	2.0373849392
В	0.30430608504	0.30480237014	0.30609519168	0.30455399(12)	0.304968818(10)	0.30609519168
C	0.2613644072	0.2614045649	0.2615660249	0.26168238(18)	0.261648281(12)	0.2615660249
$\Delta_K \times 10^4$	0.87657052	0.84741978	1.08362014	0.96010(90)	0.4293489(76)	1.08362014
$\Delta_{IK} \times 10^5$	-0.35516322	-0.35676572	-0.39287516	-0.35516321600	-0.380242(28)	-0.39287516
$\Delta_J \times 10^6$	0.1759471	0.1800446	0.1784481	0.178061(26)	0.1789220(69)	0.1784481
$\delta_K \times 10^6$	0.892583	0.900494	1.313365	0.89258349100	0.90319(28)	1.313365
$\delta_J \times 10^7$	0.43939041	0.44369361	0.44705704	0.426990(66)	0.443743(22)	0.44705704
$\dot{H}_K \times 10^7$	0.139487	0.132524	0.194852	0.13110(23)	0.1282362(96)	0.194852
$H_{K,I} \times 10^9$	-0.6453540	-0.6401710	-0.8536022	-0.6453540	-0.6401710	-0.8536022
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.42935	0.42935	1.11146	0.42935	0.42935	1.11146
$H_{J} \times 10^{12}$	0.266418	0.278404	0.266058	0.266418	0.2697(18)	0.266058
$h_K \times 10^9$	0.647019	0.656321	1.03587	0.647019	0.656321	1.03587
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.71201	-0.71201	-1.80001	-0.71201	-0.71201	-1.80001
$h_{J} \times 10^{12}$	0.133714	0.134110	0.132825	0.133714	0.134110	0.132825
$L_{K} \times 10^{11}$	-0.328730	-0.306770	-0.527118	-0.328730	-0.306770	-0.527118
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.19957	0.18777	0.31082	0.19957	0.18777	0.31082
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1238	-0.1232	0.2136	-0.1238	-0.1232	0.2136
$L_{JJK} \times 10^{16}$	-0.372	-0.372	-1.013	-0.372	-0.372	-1.013
$L_{J} \times 10^{17}$	-0.0669	-0.0582	-0.0404	-0.0669	-0.0582	-0.0404
$l_K \times 10^{12}$	-0.3806	-0.3707	0.6506	-0.3806	-0.3707	0.6506
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.232	0.202	-0.179	0.232	0.202	-0.179
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.24	-0.24		-0.24	-0.24	
$l_J \times 10^{18}$	-0.42981	-0.42981	-0.53541	-0.42981	-0.42981	-0.53541
$P_{K} \times 10^{15}$	0.9156	0.8695	1.6290	0.9156	0.8695	1.6290
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.47096	-0.47096	-0.87579	-0.47096	-0.47096	-0.87579
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.7929	-0.7929	-1.2959	-0.7929	-0.7929	-1.2959
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.990	0.990	1.749	0.990	0.990	1.749
$S_K \times 10^{19}$	-2.00	-2.00	-3.75	-2.00	-2.00	-3.75
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.889	0.889	1.925	0.889	0.889	1.925
$d_{rms}^{f)}$, this work	1.8×10^{-4}					

Table 2.17. - (continued)

^{a)} Values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals (in last digits). Parameters presented without confidence intervals have been constrained to values estimated theoretically (see text for details).

- ^{b)} Reproduced from Ref. [48].
 ^{c)} Reproduced from Ref. [77].
 ^{d)} Predicted theoretically (see text for details).
 ^{e)} Obtained from the fit of experimental ro-vibrational energy values. ^f in cm⁻¹.

2.7.2. Assignment of transitions, ro-vibrational energies and determination of spectroscopic parameters

The assignment of the transitions was made on the basis of the Ground State Combination Differences method. In this case, the ground state rotational energies have been calculated with the parameters from Ref. [77] (parameters of the ground vibrational state from Ref. [77] are reproduced in column 3 of Table 2.17). As the result, about 940 and 1210 transitions with the values of quantum numbers J^{max} . / K_a^{max} equal to 60/20 and 60/21 were assigned respectively to the bands $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$. From these transitions, we obtained 587 and 642 upper ro-vibrational energies for the vibrational states (110) and (011). As an illustration, small fragments of the list of obtained energy values are presented in columns 2 of Tables 2.18 and 2.19 together with their experimental uncertainties Δ , which are shown in columns 3.

At the last step of analysis, the 1229 upper ro-vibrational energies obtained from the experimental data were used as input data in a weighted least square fit with the aim to determine rotational, centrifugal distortion, and resonance interaction parameters of the states (110) and (011). In this case, the upper energy values obtained on the basis of our FTIR experimental data have been taken with the weights 10^{-5} cm⁻¹/ Δ (here Δ is a statistical confidence interval for the upper energy value obtained from some transitions). If the energy of the upper state was obtained from a single transition, it was used with the weight 0. As was discussed above, the vibrational state (030) has been also taken into account in the fit procedure.

In accordance with the general vibration-rotation theory (see, e.g., Ref. [40]), diagonal block parameters can differ from corresponding parameters of the ground vibrational state not more than a few percent. Following that statement, we varied

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

Table 2.18. – Experimental ro-vibrational term values for the (110) vibrational state of the $S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)^a)

97

^{a)} Δ is the experimental uncertainty of the energy value, equal to one standard error in units of 10^{-4} cm⁻¹; δ is the difference $E^{exp.} - E^{calc.}$, also in units of 10^{-4} cm⁻¹. When the Δ -value is absent, the corresponding energy level was determined from a single transition.

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
	1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4
11	0	11	1848.0994	0	0	14	13	2	2146.7139	3	1	17	16	1	2314.3037		1
11	2	9	1855.7220	2	0	14	14	1	2190.3770		1	17	17	0	2367.2307		-1
11	3	8	1863.5748	1	1	15	0	15	1877.6041	2	0	18	1	18	1905.3492	2	0
11	4	7	1875.0320	1	0	15	1	14	1882.9080	1	0	18	2	17	1914.1031		-1
11	5	6	1889.8013	1	1	15	2	13	1887.1846	1	1	18	3	16	1923.2682	1	0
11	6	5	1907.8456	1	0	15	3	12	1894.4408	1	0	18	4	15	1934.7702		0
11	7	4	1929.1499	1	0	15	4	11	1905.7420	2	-1	18	5	14	1949.4725		-1
11	8	3	1953.7000	2	0	15	5	10	1920.4753	2	1	18	6	13	1967.4794	2	-1
11	9	2	1981.4806	2	-1	15	6	9	1938.5052		-1	18	7	12	1988.7665	1	1
11	10	1	2012.4755	1	0	15	7	8	1959.8036	2	-1	18	8	11	2013.3103	2	0
11	11	0	2046.6667	_	2	15	8	7	1984.3527	_	2	18	9	10	2041.0919	1	1
12	1	12	1855.2468	1	-1	15	9	6	2012.1350	1	0	18	10	9	2072.0925	2	1
12	2	11	1861 9209	2	1	15	10	5	2012.1000 2043 1337	2	Ő	18	12	7	$2143\ 6724$	2	0
12	3	10	1870 3668	1	-1	15	11	4	2077 3299	-	-2	18	14	5	2227 8835	3	0
12	4	0	1881 8503	2	1	15	12	3	2011.0205		0	18	15	4	2221.0000	0	5
12	5	8	1896 6151	1	0	15	12	2	2114.7040	1	1	18	17	2	2274.0000		0
12	6	7	1014 6573	0	1	15	14	1	2109.2000	3	_2	18	18	1	2311.4033		_2
12	7	6	1035 0608	1	0	15	15	0	2136.3003	9	-2	10	10	10	1015 4919	1	0
12	0	5	1955.9008	2	0	16	10	16	1996 5212	0	1	10	1	19	1012.0608	2	0
12	0	1	1000.0109	2	0	16	1	15	1804 5105	1	-1	19	1	10	1923.0008	5	0
12	10	4 9	1966.2923	ა ე	0	16	2	10	1002 2504	1	1	19	2	16	1926.1041 1024.7510	2	0
12	10	ა ე	2019.2003	2	2	10	ა ⊿	14	1905.5594	1	0	19	3 4	10	1954.7510	ა 1	2
12	11	1	2000.8400		ა ი	10	4	10	1914.0390	0	0	19	4	10	1940.0400	1	1
12	12	19	2090.8498		1	10	Э С	12	1929.5696	1	0	19	0 7	13	1978.2781	1	-1
13	1	13	1801.8098	0	1	10	0 7	10	1947.3934	1	0	19	(12	1999.5593	0	0
13	1	12	1800.1170	2	-1	10	(10	1908.8888	0	0	19	8	11	2024.1005	0	0
13	2	11	1870.2303	2	2	10	8	9	1993.4305	1	0	19	10	10	2051.8810		0
13	3	10	1877.8414	1	-1	10	9	8	2021.2189	1	0	19	10	9	2082.8817	3	-1
13	4	9	1889.2425	-1	1	10	10		2052.2182	3	-2	19	11	8	2117.0830	3	-2
13	5	8	1903.9986	1	1	10	11	6	2086.4163	1	1	19	12	1	2154.4647	3	-1
13	6	7	1922.0375	1	0	16	12	5	2123.7921	2	-2	19	13	6	2195.0048	1	-1
13	7	6	1943.3398	2	-1	16	13	4	2164.3256	1	-1	19	14	5	2238.6809		0
13	8	5	1967.8899	1	0	16	14	3	2207.9935	1	-1	19	15	4	2285.4688	0	1
13	9	4	1995.6715	3	-2	16	15	2	2254.7722		-1	19	16	3	2335.3428	3	-2
13	10	3	2026.6685	4	-1	16	16	1	2304.6366		0	19	17	2	2388.2778	2	1
13	11	2	2060.8623	1	0	17	0	17	1895.4745		-1	19	18	1	2444.2454		1
13	12	1	2098.2331	3	-1	17	1	16	1901.9044	2	1	19	19	0	2503.2172		-3
13	13	0	2138.7604	2	2	17	2	15	1906.4951		-1	20	1	20	1926.2745	1	1
14	1	14	1869.8278		0	17	3	14	1913.4005	0	0	20	2	19	1935.8734	1	-1
14	2	13	1877.1111	1	0	17	4	13	1924.5394	1	1	20	3	18	1945.4415	1	0
14	3	12	1885.7240		1	17	5	12	1939.2358	1	0	20	4	17	1956.9953	1	-1
14	4	11	1897.2011	0	0	17	6	11	1957.2513	0	0	20	5	16	1971.6648	1	0
14	5	10	1911.9517	1	0	17	7	10	1978.5429	0	0	20	6	15	1989.6478	1	0
14	6	9	1929.9868	2	0	17	8	9	2003.0890	2	0	20	7	14	2010.9220	1	-1
14	7	8	1951.2873	2	-1	17	10	7	2061.8713	1	1	20	8	13	2035.4597	0	0
14	8	7	1975.8372	3	0	17	11	6	2096.0705	3	2	20	9	12	2063.2389	1	0
14	9	6	2003.6192	0	-1	17	12	5	2133.4484	3	1	20	10	11	2094.2398	1	1
14	10	5	2034.6170	2	-1	17	13	4	2173.9840	1	1	20	11	10	2128.4420	2	-1
14	11	4	2068.8126		-4	17	14	3	2217.6545	1	1	20	12	9	2165.8251	2	-2
14	12	3	2106.1849	3	1	17	15	2	2264.4360	1	0	20	13	8	2206.3680	3	2

Table 2.19. – Experimental ro-vibrational term values for the (011) vibrational state of the $S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)^a)

^{a)} See footnote to Table 2.18.

only band centers and rotational parameters at the first step of the analysis. To achieve a satisfactory correspondence between theoretical and experimental results, the number of varied resonance interaction parameters was larger than usually used in analogous fits. At the second step, we added only a few higher order centrifugal distortion parameters to the fit procedure and reduced the number of resonance interaction parameters. In this case, if a value of varied centrifugal distortion parameter was less or even comparable with its 1σ statistical confidence interval, this parameter was constrained to the value of the corresponding parameter of the ground vibrational state.

Results of the fit are presented in columns 10–12 of Table 2.17 and in Table 2.20 (values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals). Parameters presented without confidence intervals have been constrained to their initial values, as discussed above. One can see that the values of parameters in columns 10–12 correlate very good with the values of corresponding parameters both from column 3 and from columns 7–9.

A set of the 26 fitted parameters (19 diagonal blocks parameters and 7 resonance interaction parameters) obtained from the fit reproduces the initial ro-vibrational energies of the states (110) and (011) with the rms-deviation equal to 1.8×10^{-4} cm⁻¹ (in this case, only upper energies obtained from unblended and nonsaturated transitions of relatively high intensities have been taken into account). As an illustration of the quality of the result, one can see values of differences $\delta = E^{exp.} - E^{calc.}$ between «experimental» and calculated values of ro-vibrational energies which are satisfactory, see column 4 of Tables 2.18 and 2.19.

As one more illustration of the correctness of the results obtained in the present study, the simulated spectra of both the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands were constructed. In our present analysis we followed the analogous analysis of the main, ${}^{32}S^{16}O_2$, species

Table 2.20. – Resonance interaction parameters for the set of (110), (030) and (011) vibrational states of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
$\begin{array}{c} ^{(110),(030)}F_{0} \\ ^{(110),(030)}F_{KK}\times 10^{4} \\ ^{(110),(030)}F_{Kxy}\times 10^{6} \end{array}$	3.08 0.12141(64) -0.4046(63)	$^{(110),(030)}_{(110),(030)}F_K \times 10 \\ ^{(110),(030)}_{F_{JK}}F_{JK} \times 10^8$	$\begin{array}{c} 0.31245(94) \\ 0.4908(26) \end{array}$	$^{(110),(030)}_{(110),(030)}F_J \times 10^3_{(110),(030)}F_{xy} \times 10^3_{}$	-0.4468(24) 0.16591(89)
$(2C\zeta^y)^{(110),(011)}$	-0.17	$^{(110),(011)}C_K^1 \times 10^3$	0.10922(22)		

(see, Ref. [70]). The line positions in the simulated spectra were calculated with the parameters from columns 10–12 of Table 2.17 and from Table 2.20. Calculation schemes from Ref. [78] were used in the estimation of the line strengths. In this case, only relative line intensities were calculated, and for the $\nu_2 + \nu_3$ band only one main effective dipole moment parameter was used in the calculation. At the same time, we found that use of only one main effective dipole moment parameter for the $\nu_1 + \nu_2$ band does not allow us to reproduce the form of the band even qualitatively. Thus, only addition of higher-order intensity constants (Herman-Wallis effect) allowed us to correctly simulate the spectrum of the $\nu_1 + \nu_2$ band. Three effective dipole moment parameters were used for the $\nu_1 + \nu_2$ band, and their relative values have been taken as $\varphi_x = 1$, $\{i\varphi_y, J_z\} = 0.040$, and $\{\varphi_z, iJ_y\} = -0.024$ (notations in accordance with Ref. [64]). To reproduce the relative band strengths, the value of the only effective dipole moment parameter of the $\nu_2 + \nu_3$ band has been taken as 3. The Doppler line profile was used in the calculation. The obtained simulated spectra are presented in the lower traces of Figures 2.15, 2.16 and 2.17. One can see more than satisfactory correlations between the experimental and simulated spectra.

2.8. The first IR analysis of the rotational structure of doubly excited vibrational states of ${}^{32}S^{18}O_2$

The present study focuses on the spectroscopic analysis of the ${}^{32}S^{18}O_2$ isotopologue of sulfur dioxide in the region of the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ absorption bands [79–81]. The information regarding the high resolution spectra of ${}^{32}S^{18}O_2$ is scarce. While the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ bands of sulfur dioxide have been discussed in 14 studies for ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{34}S^{16}O_2$ (see the Introduction section for details), an analysis is still missing for the ${}^{32}S^{18}O_2$ isotopologue.



Figure 2.18. – Survey spectra of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the region of 2100–2700 cm⁻¹

In the spectral region between 1800 and 2800 cm⁻¹, two spectra have been recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform infrared spectrometer by use of a stainless steel White cell of one meter base length which was adjusted at 4 and 24 m optical path length. A globar radiation source (driven at 24 V, 3.8 A and about 1 Pa N₂ atmosphere), KBr windows, a KBr beamsplitter and

Spectrum	Range	Num. of	Opt. path	Apert.	Pressure
number	$/\mathrm{cm}^{-1}$	scans	length/m	/mm	/Pa
Ι	1800-2800	1080	4	1.00	10
II	1800-2800	580	24	1.15	280

Table 2.21. – Experimental setup for the region 1800–2800 $\rm cm^{-1}$ of the infrared spectrum of $^{32}\rm S^{18}O_2$

a mercury-cadmium-telluride (MCT) semiconductor detector have been used for recording the spectra. The whole spectrometer was pumped by a turbo-molecular pump to an average pressure below 0.1 Pa. The transmission spectrum was obtained by division of the highly resolved single-channel spectrum by a background spectrum with a lower resolution of 0.1 cm⁻¹ (averaged by 200 scans). Using Norton-Beer weak apodization the nominal optical resolution was 0.0025 cm^{-1} for both spectra, defined by $0.9 \text{ x } 1/d_{MOPD}$ which leads to an instrumental linewidth of 0.002 cm^{-1} . The Doppler broadening for $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ at 298.15 K was between 0.0027 cm^{-1} (at 1800 cm⁻¹) and 0.0042 cm^{-1} (at 2800 cm⁻¹). The pressure broadening was 0.00003 and 0.0005 cm^{-1} at the used pressures of 10 and 150 Pa. This means that it has a minor contribution to the total line widths which results between 0.0034 and 0.0047 cm^{-1} (root sum square approximation of convolution) and which is in accordance with the experimental results. The spectra were calibrated with N₂O lines at a partial N₂O pressure of about 10 Pa.

The survey spectra I, II in the region of $2100-2700 \text{ cm}^{-1}$, where the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ bands of the ${}^{32}\text{S}{}^{18}\text{O}_2$ molecule are located, are shown in Figure 2.18. The absorption bands of ${}^{32}\text{S}{}^{16}\text{O}_2$ and of ${}^{32}\text{S}{}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ are also present in the spectrum. One also can see strong absorption which is caused by $\text{C}{}^{16}\text{O}_2$, $\text{C}{}^{18}\text{O}_2$, and $\text{C}{}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}$ (middle part of Figure 2.18) and by $\text{C}{}^{18}\text{O}$ and $\text{C}{}^{16}\text{O}$ (left part of Figure 2.18). The P- and R-branches of the bands $\nu_1 + \nu_3$ (which is the strongest band with the center

Band	$Center/cm^{-1}$	J^{max}	K_a^{max}	$N_{tr}{}^{a)}$	N_l^{b}	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3{}^{c)}$	d_{rms}^{d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2\nu_1$	2195.3143	67	26	2910	925	72.7	19.8	7.5	1.75
$ u_1 + \nu_3 $	2407.0713	81	25	2130	1025	77.5	15.2	7.3	1.52
$2\nu_3$	2626.8803	53	16	1390	434	62.5	29.5	8.0	1.84
Total		81	26	6430	2384	73.6	19.0	7.4	1.74

Table 2.22. – Statistical information for the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ bands of ${}^{32}S^{18}O_2$

^{a)} N_{tr} is the number of assigned transitions.

^{b)} N_l is the number of obtained upper-state energies.

^{c)} Here $m_i = n_i/N_l \times 100\%$ (i = 1, 2, 3); n_1 , n_2 , and n_3 are the numbers of upper-state energies for which the differences $\delta = E^{exp} - E^{calc}$ satisfy the conditions $\delta \le 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} < \delta \le 3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\delta > 3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ^{d)} In 10^{-4} cm^{-1} .

close to 2407 cm⁻¹) and $2\nu_1$ (band center is near 2196 cm⁻¹) of ³²S¹⁸O₂ are clearly pronounced in both spectra I and II. The weak $2\nu_3$ band (band center is near 2627 cm⁻¹) can only be seen in spectrum II. From Figure 2.18, one can also get an idea on relative intensities of the bands $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ and $2\nu_3$. To illustrate the quality of experimental results, the top parts of Figures 2.19–2.21 show small fragments of high-resolution spectra in the region of the Q-branches of the $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ and $2\nu_3$ bands, respectively. The structures of the Q-branches are clearly pronounced, and we would like to attract the reader's attention to Figure 2.20 where two sets of the ${}^PQ_5(J)$ transitions of the $2\nu_1$ band are shown. One of them (odd values of quantum number J) shows a traditional behavior with «red» degrading. The second set of transitions (even values of quantum number J) demonstrates abnormal behavior which can be explained by the ratio between values of parameters C, Δ_J , and H_J (as the analysis showed, resonance interactions can not be considered as a reason of discussed behavior of the ${}^PQ_5(J)$ transitions).



Figure 2.19. – Small part of the high resolution spectrum I (upper trace) of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the region of the Q-branch of the $\nu_1 + \nu_3$ band. The lower trace is the simulated spectrum (see text for details). Some sets of assigned ${}^QQ_{K_a}(J)$ transitions are marked in the simulated spectrum by dark and open triangles, dark and open stars and dark diamonds. Some unassigned lines, which are marked in the experimental spectrum by the dark squares, probably belong to the hot $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band of ${}^{32}S^{18}O_2$, or to the cold bands of other sulfur dioxide isotopic species.



Figure 2.20. – Small part of the high resolution spectrum I (upper trace) of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the region of the Q-branch of the $2\nu_1$ band. The lower trace is the simulated spectrum (see text for details). Two assigned subsets of the ${}^PQ_5(J)$ transitions are marked on the top part by open (odd values

of J) and dark (even values of J) circles. The odd J-values subset shows a normal «red» decreasing, but the even J-values subset demonstrates abnormal behavior (see text for details).



Figure 2.21. – Small part of the high resolution spectrum II (upper trace) of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the region of the Q-branch of the weak $2\nu_3$ band. The lower trace is the simulated spectrum. In this case, to provide at least qualitative correspondence between experimental and simulation transitions, three effective dipole moment parameters were used.

105

2.8.1. Estimation of spectroscopic parameters

In this Subsection we briefly discuss the problem of numerical estimations of spectroscopic parameters of six interacting vibrational states: $|1\rangle \equiv (040, A_1), |2\rangle \equiv (120, A_1), |3\rangle \equiv (200, A_1), |4\rangle \equiv (002, A_1), |5\rangle \equiv (021, B_1)$ and $|6\rangle \equiv (101, B_1)$. This is important because elimination of some parameters (first of all, high order centrifugal distortion coefficients) can lead to large differences between values of kept high order centrifugal distortion coefficients of ${}^{32}S^{18}O_2$ and values of corresponding parameters of ${}^{32}S^{16}O_2$. The last molecule is unsuitable from the physical point of view, if one remembers that the mass of ${}^{32}S^{18}O_2$ is changed only a few percent in comparison with the mass of the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule.

1. Estimations of values of the rotational and centrifugal distortion parameters of the $(v_1v_2v_3) = (200)$, (101), (002), (120) and (021) states were made in accordance with the simple formula:

$$P^{(v_1v_2v_3)} = P^{(0v_20)} + v_1 \left(P^{(100)} - P^{(000)} \right) + v_3 \left(P^{(001)} - P^{(000)} \right), \quad (2.23)$$

where $P^{(v_1v_2v_3)}$ are different rotational or centrifugal distortion parameters of the five mentioned vibrational states, $(v_1v_2v_3)$. The initial values of the parameters $P^{(000)}$, $P^{(020)}$, $P^{(100)}$ and $P^{(001)}$ have been taken from Ref. [77]. The values of parameters obtained from estimations are presented in columns 2, 4, 6, 8, 9 and 10 of Table 2.23.

- The initial values of the band centers were estimated on the basis of the statements and results of the isotopic substitution theory from Ref. [74]. They are also presented in columns 2, 4, 6, 8, 9 and 10 of Table 2.23.
- 3. To estimate the initial values of the main Coriolis interaction parameters, ${}^{v\tilde{v}}C^i$ (i = 1, 2), and Fermi interaction parameters, ${}^{v\tilde{v}}F_0$ and ${}^{v\tilde{v}}F_{xy}$, we used the fol-

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

Table 2.23. – Spectroscopic parameters of the (200), (101), (002), (021), (120), and (040) vibrational states of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)
lowing simple relations, which can be easily obtained on the basis of the general ro-vibrational theory [63]:

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

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

and

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

where ${}^{v\tilde{v}}F_{...}$ are ${}^{v\tilde{v}}F_0$ and/or ${}^{v\tilde{v}}F_{xy}$. The initial values of parameters ${}^{(100),(001)}C^1$, ${}^{(100),(001)}C^2$, ${}^{(100),(020)}F_0$ and ${}^{(100),(020)}F_{xy}$ have been taken from Ref. [77]. Results of estimations can be found in Table 2.24.

4. To estimate values of the parameters of the state (040), we used the following formula:

$$P^{(040)} = P^{(000)} + qv_2 + rv_2^2. (2.27)$$

The coefficients q and r in equation 2.27 have been determined with the values of the corresponding parameters of the states (000), (020) and (030) from Refs. [75; 77], and then the set of parameters $P^{(040)}$ was calculated. The results of numerical estimation are presented in column 10 of Table 2.23.

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

Table 2.24. – Resonance interaction parameters for the set of vibrational states of the $^{32}\rm{S}^{18}\rm{O}_2$ molecule (in $\rm{cm}^{-1})$

2.8.2. Assignment of transitions, ro-vibrational energies and determination of spectroscopic parameters

The assignment of the transitions was made on the basis of the Ground State Combination Differences method. Here, the ground state rotational energies have been calculated with the parameters from Ref. [77]. As the result, more than 2910, 2130, and 1390 transitions with the values of quantum numbers J^{max}/K_a^{max} equal to 67/26, 81/25 and 53/16 were assigned respectively to the bands $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ (for more details, see statistical information in Table 2.22).

From more than 6430 transitions assigned to the bands $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$, the 925, 1025 and 434 ro-vibrational energies of the (200), (101) and (002) vibrational states were determined. As an illustration, a small part of the obtained energy values is presented in Table 2.25 (columns 2, 5, and 8) together with their experimental uncertainties, Δ , which are shown in columns 3, 6 and 9 (in 10^{-4} cm⁻¹). Further the obtained results were used in the fit procedure with the Hamiltonian from Section 2.2. In accordance with the general ro-vibrational theory, the value of any physically suitable effective rotational or centrifugal distortion parameter of an excited vibrational state can differ from the value of the corresponding parameter of the ground vibrational state only for some 5-10%. At the same time (it can be estimated, for example, on the basis of the operator perturbation theory), values of many of resonance interaction coefficients in Eqs. (2.7)-(2.9) are comparable with values of even the largest centrifugal distortion parameters. For that reason, in our analysis we tried not to change centrifugal distortion coefficients, but varied different resonance interaction parameters which have the same impact on the calculated energy values as centrifugal coefficients. A set of 43 varied parameters is presented in columns 3, 5 and 7 of Table 2.23 together with their 1σ statistical confidence intervals (the last ones are shown in parentheses). Parameters which are presented in Table 2.23 without parentheses were not varied and were fixed to the theoretically estimated values. One can see good correspondence both between the values of fitted parameters and parameters of the other vibrational states which have been estimated theoretically and were not varied in the fit. Resonance interaction parameters, whose values have been estimated theoretically and are presented in Table 2.24, were not varied and constrained to their estimated values.

As the result, a set of 43 parameters obtained from the weighted fit reproduces the 2384 initial energy values of the (200), (101) and (002) vibrational states with the $d_{rms} = 1.74 \times 10^{-4}$ cm⁻¹ (for more details, see Table 2.22), which can be considered as a good confirmation of correctness of the used model. Also for illustration, columns 4, 7 and 10 of Table 2.25 present values of differences δ (in units of 10^{-4} cm⁻¹) between experimental and calculated values of line positions and ro-vibration energy values. As one more illustration of the correctness of the obtained results, the bottom parts of Figures 2.19–2.21 present small portions of the simulated spec-



Figure 2.22. – Observed-calculated energy values and fit statistics for the $(v_1 = 2)$, $(v_1 = v_3 = 1)$, and $(v_3 = 2)$ vibrational states of ${}^{32}S^{18}O_2$

tra of ${}^{32}S^{18}O_2$ in the regions of the Q-branches of the $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ and $2\nu_3$ bands. One can see more than satisfactory correspondence between the experimental and synthetic spectra. The line positions in the synthetic spectra were calculated with our parameters from Tables 2.23 and 2.24. The calculation scheme from Ref. [82] was used in the estimation of the line strengths (in this case, only one main effective dipole moment parameter for any of the $\nu_1 + \nu_3$ or $2\nu_1$ band and Doppler profile of the lines was used in the estimation of relative line strengths values). As to the very weak $2\nu_3$ band, even qualitative description needs, at least, three parameters: $\varphi_x = 1$, $\{i\varphi_y, J_z\} = 0.002$, and $\{i\varphi_z, J_y\} = -0.0012$. In order to give to the reader more possibility to evaluate the quality of the results, Figure 2.22 shows the fit residuals for ro-vibrational energies as a function of the quantum number J which demonstrates a good agreement between the experimental and calculated results.

	Stat	te	$(v_1 =$	2)		$(v_1 = v_3)$	= 1)	$(v_3 =$	2)	
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
	1		2	3	4	2	3	4	2	3	4
7 7 7	0 1 1	7 7 6	2212.1203	2	1	2422.7705 2425.0594	0	0	2643.6787	1	0
7	2	6 5	2217.6307	2	-1	2420 4220	1	ں م	2649.0636	2	-2
7	2 3	5	2225.8366	2	0	2429.4230	1	-2	2657.0538	2	0
7 7	$\frac{3}{4}$	$\frac{4}{4}$	2237.2733	1	1	2437.4178	1	1	2668.1872	2	0
7 7	$\frac{4}{5}$	3 3	2251.9700	1	0	2448.6983	1	-1	2682.4953	3	1
7	5	2	2260.0172	-	1	2463.1979	1	0	2600 0696	จ	- า
7	6	2	2209.9175	4	-1	2480.9048	1	0	2099.9080	Z	Δ
7 7	7 7	$\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array}$	2291.1046		1	2501.8084		0	2720.5966	4	0
8 8	0 1	8 8	2215.4392		0	2428 2015	1	0	2647.0511	1	1
8	1	$\frac{1}{7}$	2217.9640	2	0	0422 0041	0	0	2649.5424	2	0
8 8	$\frac{2}{2}$	6	2222.2988	1	0	2433.8241	0	0	2653.7494	4	-1
8 8	3 3	$\begin{array}{c} 6 \\ 5 \end{array}$	2230.3598	1	1	2441.9398	0	-1	2661.5893	3	0
8	$4 \\ 4$	$5 \\ 4$	2241 7891	1	0	2453.2202	2	0	2672 7155	4	2
8	5	4	0050 4045	1	0	2467.7184	1	-1	2012.1100	1	-
8 8	$\frac{5}{6}$	$\frac{3}{3}$	2256.4847	1	0	2485.4250	1	0	2687.0218	4	-1
8 8	$\frac{6}{7}$	$\frac{2}{2}$	2274.4319	1	1	2506.3288	1	1	2704.4946	2	-2
8	7	1 1	2295.6190	1	0	2530 4174		_1	2725.1229	4	-2
8	8	0	2320.0337	1	0	2000.4174	1	-1	2748.8951	0	-1
9 9	$\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array}$	9 9	2221.3066	0	0	2432.2022	1	0	2652.8861	2	0
9 9	$\frac{1}{2}$	8 8	2227.1890	2	0	2434.9703	1	0	2658.6457	3	1
9	2	7	9925 4409	1	0	2439.1554	1	0	2666 6020	จ	1
9 9	з З	6	2233.4402	T	U	2447.0409	1	-1	2000.0628	2	-1
9 9	4	$\begin{array}{c} 6 \\ 5 \end{array}$	2246.8710	1	0	2458.3086	1	0	2677.8103	3	-3
9 9	$5\\5$	$5\\4$	2261.5646	1	0	2472.8048	1	0	2692.1152	1	-1

Table 2.25. – Small part of experimental ro-vibrational term values for the $(v_1 = 2)$, $(v_1 = v_3 = 1)$, and $(v_3 = 2)$ vibrational states of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule (in cm⁻¹)

2.9. Study of the absorption characteristics of transitions in the «hot» $2\nu_2 - \nu_2$ band of the ³⁴S¹⁶O₂ molecule

The subject of this Section is the absorption spectrum of the ro-vibrational band formed by the transitions from the singly excited state ($v_2 = 1$, A_1) to the state ($v_2 = 2$, A_1) of the ³⁴S¹⁶O₂ molecule [83].



Figure 2.23. – Experimental spectra of the ${}^{34}S^{16}O_2$ in the region of the fundamental ν_2 band and of the «hot» $2\nu_2 - \nu_2$ band

The infrared spectrum of the ${}^{34}S^{16}O_2$ molecule in the range from 350 to 900 cm⁻¹ (see Figure 2.23) was recorded with a Bruker IFS-125 HR Fourier spectrometer. A Globar and a semiconductor cuprum-germanium (CuGe) detector were used as source and receiver of infrared radiation, respectively. A series of experiments was performed at different pressures. The temperature during measurements was maintained equal to 300 K. Experimental conditions are presented in Table 2.26.

$\frac{\rm Range}{\rm /cm^{-1}}$	Pressure /mbar	Path length $/{ m m}$	$\frac{\rm Resolution}{\rm /cm^{-1}}$	Number of scans	Temperature /K
350–900	0.10	400	0.00096	212	300

Table 2.26. – Experimental setup for the region 350–900 $\rm cm^{-1}$ of the infrared spectrum of ${}^{34}\rm S^{16}O_2$

To analyze the experimental data, a model of the effective ro-vibrational Hamiltonian obtained, based on the symmetry properties of the molecule, was used (see Section 2.2). In this case, the Hamiltonian model does not take into account the resonance interactions, since a perturbation of the energy structure by the levels of the ro-vibrational state ($v_2 = 1, A_1$) is observed for quantum numbers $K_a = 14-16$, for which no transitions were observed in the examined spectrum. The Hamiltonian for the examined states is used in the form of the Watson operator (2.6).

The spectrum was assigned based on the GSCD method using the energies of the singly excited state ($v_2 = 1, A_1$), from which the transitions are performed. The ro-vibrational structure of the lower state, as well as the structure of the excited state ($v_2 = 2, A_1$), was previously investigated in [12], where the parameters of the effective Hamiltonian were obtained. In order to analyze the «hot» band, the line positions were calculated based on the available information. The examined band was formed by the *b*-type transitions (see Section 2.1)

As a result of our analysis, about 750 transitions belonging to the examined «hot» $2\nu_2 - \nu_2$ band with quantum numbers J = 18 and $K_a = 6$ were assigned for the first time. In the present study, we used the Hartmann–Tran profile function [57]. Some of the ro-vibrational lines assigned by analysis of the experimental spectrum and experimental values of their intensities are presented in Table 2.27 as an

	Qua	antum	numbe	rs of		Line	Line
	excited	(') and	l groun	d state	$\mathbf{e}\mathbf{s}$	position,	intensity,*
J'	K'_a	K_c'	J	K_a	K_c	cm^{-1}	$10^{-22} \mathrm{cm}^{-1} / (\mathrm{mol.} \cdot \mathrm{cm}^{-2})$
			9	1	9	506.5077	1.640
8	0	8	8	1	7	510.0802	2.361
			7	1	7	516.8180	1.536
			11	1	11	505.5594	2.170
10	0	10	10	1	9	509.3520	2.256
			9	1	9	518.2644	1.829
			13	1	13	504.5750	2.381
12	0	12	12	1	11	508.4055	2.602
			11	1	11	519.6603	3.483
			15	1	15	503.5389	5.688*
14	0	14	14	1	13	507.2588	1.769
			13	1	13	520.9927	3.164
			17	1	17	502.4555	2.802
16	0	16	16	1	15	505.9575	1.557
			15	1	15	522.2650	3.653^{*}
			19	1	19	501.3308	3.848
18	0	18	18	1	17	504.5627	1.493
			17	1	17	523.4884	3.583
			13	5	9	490.0996	1.405
			12	5	7	498.3893	4.512*
12	4	8	11	5	7	506.0385	2.286
			12	3	9	525.2027	1.582
			11	3	9	532.9507	6.052^{*}
			15	5	11	488.8320	1.694
			14	5	9	498.4030	1.320
14	4	10	13	5	9	507.3326	1.251
			14	3	11	525.0720	2.013
			13	3	11	534.2219	1.539
			17	5	13	487.5785	2.108
			16	5	11	498.4332	3.109
16	4	12	15	5	11	508.6468	3.926
			16	3	13	524.8592	1.731
			15	3	13	535.5158	2.158

Table 2.27. – Experimental ro-vibrational transitions assigned to the $2\nu_2-\nu_2$ band of the $^{34}{\rm S}^{16}{\rm O}_2$ molecule

*) The lines covered by the transitions of the ν_2 band.

illustration. The obtained ro-vibrational line intensities will subsequently be used to determine the parameters of the effective dipole moment of the $2\nu_2 - \nu_2$ band. The current chapter deals with the first-ever infrared analysis of the inorganic compound ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (see [72; 79] and [84; 85]), which is the third most abundant isotopic impurity, 0.2%, in normal samples after ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{34}S^{16}O_2$ and, as a consequence, one can expect to observe it in the spectra of the atmospheres of the outer planetary bodies.

The asymmetric isotopologue is an asymmetrical-top molecule with the value of the asymmetry parameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0.945$ and with the symmetry group isomorphic to the C_s point symmetry group (see, e.g., Table 1.4). As the consequence,

- 1. all three vibrational coordinates, q_1 , q_2 , and q_3 , are symmetric, and all the vibrational states of the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecule are states of A' symmetry;
- 2. in the A-reduction and I^r representation, three components of the angular momentum operator, J_x , J_y , and J_z , and also the values k_{zx} , k_{zy} , k_{zz} , are transformed in accordance with irreducible representations A'', A', and A'', respectively;
- 3. as the consequence, any vibrational band of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ is the hybrid band and transitions of both the a-, and b-type are allowed by the symmetry of the molecule; selection rules in this case are: $\Delta J = 0, \pm 1$ and $\Delta K_a =$

 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ..., \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, ...$ for any vibrational band of ³²S¹⁶O¹⁸O.

It is also possible to show that the Coriolis resonance interactions between vibrational states are not neglectable for the set of polyads of interacting states of the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecule (see Sections 3.1 and 3.2). Therefore it should be taken into account for the analysis of the ro-vibrational structures of these vibrational states. On the other hand, interactions between stretching and bending excited states of the molecule are small and can be neglected. Thus, the theoretical analysis of experimental data is based on the effective Hamiltonian model, which was briefly discussed in Section 2.2.

3.1. The first IR analysis of the interacting fundamental bands ν_1 and ν_3 of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$

The high resolution infrared spectrum of the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecule was recorded for the first time with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform interferometer in the region of 930–1580 cm⁻¹ where the bands ν_1 and ν_3 are located (Figure 3.1 is reproduced from Section 2.6.2).



Figure 3.1. – Survey spectrum of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ in the region of the ν_1 (upper trace) and ν_3 (lower trace) bands. Corresponding ν_1 and ν_3 bands of ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{32}S^{18}O_2$ are also seen. Experimental conditions: sample pressure is 170 Pa, absorption path length is 0.23 m; room temperature; number of scans is 530.

The procedure of obtaining the samples used in the experiment was described in detail in Section 2.3. The ${}^{32}S^{18}O_2$ sample was treated by use of two optical stainless steel cells. The first cell (White type) was used with an optical path of 4 m and a sample gas pressure of 10 Pa (spectrum I), the second cell (single path) with 0.23 m optical path and a pressure of 170 Pa (spectrum II). At typical leak rates of such cells of about 10 Pa/day gaseous water from ambient penetrate into the cells so that a partial exchange of oxygen via the forming sulfurous acid takes place. In this way the portion of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ and later ${}^{32}S^{16}O_2$ increases during the measuring time of up to about 30 h. During the second halve of the recording period, the portion of the here favored ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ isotopologue appeared to be rather constant between 30 and 40% of the total sulfur dioxide so that it could be recorded over a few hours. A globar IR radiation source, a KBr beamsplitter, a mercury-cadmium-telluride (MCT) semiconductor detector and KBr windows have been used. We ran the spectrometer with maximum optical resolution at 0.0021 cm^{-1} , defined by $1/d_{MOPD}$ (d_{MOPD} = 486 cm here). In combination with the weak Norton-Beer apodization this leads to an instrumental resolution of 0.0017 cm^{-1} . As the Doppler broadening for ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ at 298.15 K was between 0.0016 cm⁻¹ (at 1050 cm⁻¹) and 0.0021 cm^{-1} (at 1400 cm⁻¹) and the pressure broadening was about 0.0006 cm⁻¹ (at 170 Pa), the total line width results between 0.0024 and 0.0028 $\rm cm^{-1}$ (root sum square approximation of convolution). The calibration of the spectral lines was performed with water lines and N_2O lines at a partial N_2O pressure of about 10 Pa. The total recording time was 19 h for 370 scans (4 m path) and 27 h for 530 scans (0.23 m path).

Centers of both bands are clearly pronounced near the 1124 cm^{-1} and 1343 cm^{-1} . To give the reader a better overview of the quality of the experimental spectrum, Figure 3.2 presents a small fragment of the high resolution spectrum in the region of the Q-branch of the ν_3 band. Assigned lines of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ are marked by green circles. Lines, which are marked by black and red triangles, belong to the ${}^{32}S^{16}O_2$ and ${}^{32}S^{18}O_2$ species, respectively. Index «d» in notations of transitions denotes «doublet», *i.e.*, the energy values of the ro-vibrational states $[JK_aK_c = J - K_a]$ and $[JK_aK_c = J - K_a + 1]$ coincide within 0.0001 cm⁻¹. Assignment of transitions



Figure 3.2. – Detail of the high resolution experimental spectrum of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ in the Q-branch region of the ν_3 band

was made on the basis of the GSCD method. In this case, the ground state rotational energies have been calculated with the parameters from Ref. [21] (for the convenience of the reader, parameters of the ground vibrational state from [21] are reproduced in column 2 of Table 3.1). As the result, more than 3000 and about 2400 transitions with the values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 58/23 and 68/23 were assigned to the bands ν_1 and ν_3 , respectively.

Parameter	$(000)^{a}$ $(100)^{b}$		$(001)^{b)}$	$(100)^{c}$	$(001)^{c}$	$(100)^{d}$
1	2 3		4	5	6	7
E		1123.930266(91)	1342.812057(94)	1124.008	1342.856	1123.93114
A	1.97140279376	1.97285823(97)	1.95147660(86)	1.97286307	1.95148564	1.9728646
B	0.32437916881	0.32283364(20)	0.32330228(21)	0.322835744	0.32330422	0.3228359
C Λ $\times 10^4$	0.27791093317	0.27672382(19)	0.27676014(21)	0.276591065	0.27689515	0.27659137
$\Delta_K \times 10^{-5}$	0.814873990	0.82070(21) 0.24657(88)	0.80220(13) 0.27042(82)	0.8209297	0.8120301	0.82800
$\Delta_{JK} \times 10^{\circ}$ $\Delta_{-} \times 10^{6}$	-0.301443662	-0.54057(88)	-0.37942(03)	-0.3441916	-0.400205	-0.55074
$\Delta J \times 10$ $\delta \to \times 10^6$	0.1909034	0.16396(90) 0.7886(61)	0.21101(69) 0.7741(76)	0.199927	0.18058	0.1907
$\delta_K \times 10^7$	0.7714084	0.7880(01) 0.5562(73)	0.7741(70) 0.4416(71)	0.8234944	0.489609	0.33334 0.49457
$H_{K} \times 10^7$	0.1092023	0.0002(10) 0.11221(94)	0.10686(19)	0.13283	0.19363	0.131
$H_{KI} \times 10^9$	-0.5606275	-0.5606275	-0.5549(94)	-0.71759	-1.1108	-0.708
$H_{IK} \times 10^{12}$	0.242	0.242	0.242	011100	111100	01100
$H_{I} \times 10^{12}$	0.30118	0.30118	0.30118	0.27272		
$h_K \times 10^9$	0.442889	0.442889	0.442889	0.439554		
$h_{JK} \times 10^{13}$	-0.3813	-0.3813	-0.3813			
$h_{J} \times 10^{12}$	0.149629	0.149629	0.149629	0.1457	0.21	
$L_{K} \times 10^{12}$	-0.54591	-1.00(12)	-0.54591			
$L_{KKJ} \times 10^{13}$	0.58154	0.58154	0.58154			
$L_{JK} \times 10^{14}$	-0.1410	-0.1410	-0.1410			
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.6878	-0.6878	-0.6878			
$L_J \times 10^{18}$	-0.325	-0.325	-0.325			
$P_K \times 10^{15}$	0.62209	0.62209	0.62209			
$P_{KKKJ} \times 10^{16}$	-0.50742	-0.50742	-0.50742			
$P_{KKKJJ} \times 10^{17}$	0.1331	0.1331	0.1331			

Table 3.1. Spectroscopic parameters of the (100) and (001) vibrational states of the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecule (in cm⁻¹)

^{a)} Vibrational ground state parameters of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ which are reproduced from Ref. [21]. ^{b)} Parameters of the states (100) and (001) obtained from the fit in the present study. Values in parentheses are 1σ confidence intervals (in last digits). Parameters presented without confidence intervals have been constrained to values of corresponding parameters from column 2.

c) Reproduced from Ref. [26].
d) Reproduced from Ref. [48].

From these transitions we obtained 1209 and 1481 upper ro-vibrational energies for the vibrational states (100) and (001). As an illustration, small fragments of the list of obtained energy values are presented in columns 2 and 6 of Table 3.2 together with their experimental uncertainties Δ , which are presented in columns 3 and 7.

The energy values obtained from the experimental infrared transitions were used then in the weighted fit of parameters of the Hamiltonian, Eqs. (2.5-2.9). In this case:

- 1. Parameters of the ground vibrational state from column 2 of Table 3.1 were used as the initial values for the rotational parameters and centrifugal distortion coefficients of both discussed vibrational states (100) and (001).
- 2. As the calculation on the basis of the parameters of the intramolecular potential function showed, see Ref. [43], the value of the main Fermi-type interaction parameter ${}^{12}F_0$ is small. On that reason we put the initial value of the ${}^{12}F_0$ parameter to be equal to zero.
- 3. The initial value of the main Coriolis interaction parameter ${}^{12}C^1$ was estimated on the basis of the formulas of the isotopic substitution theory, Ref. [33], and the «expanded» local mode model, Ref. [86].
- 4. As was mentioned above, the infrared spectra of the ³²S¹⁶O¹⁸O molecule have not been analyzed earlier. At the same time, extensive measurements of MW transitions in the vibrational states (100) and (001) have been published in Ref. [26]. On that reason, in the further weighted fit of parameters of the Hamiltonian, Eqs. (2.5–2.9), we used as the input data not only 2690 energy values obtained from analysis of our IR experimental data, but 51 MW transitions of the (100) vibrational state and 30 MW transitions of the (001) vibrational state as well (*e.g.*, column 2 of Table 3.3 presents the corresponding MW transitions which are reproduced from Ref. [26]).

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	Band	E	Δ	δ	Band
	1		2	3	4	5	6	7	8	9
10	0	10	1156.4489	1	0	ν_1	1375.3649	2	0	ν_3
10	1	10	1157.1968	1	-1	ν_1	1376.0931		1	ν_3
10	1	9	1159.7178	2	-1	ν_1	1378.6222	1	0	ν_3
10	2	9	1163.5214	1	-1	$ u_1 $	1382.3575	0	0	$ u_3$
10	2	8	1163.9684	3	0	$ u_1 $	1382.8128		1	$ u_3$
10	3	8	1172.0090	1	-1	$ u_1 $	1390.7390		0	$ u_3$
10	3	7	1172.0302	2	0	$ u_1 $	1390.7608	0	0	$ u_3$
10	4	7	1183.6906	3	1	$ u_1 $	1402.2685		2	$ u_3$
10	4	6	1183.6906	3	-3	$ u_1 $	1402.2685		-2	$ u_3$
10	5	6	1198.7090	2	1	$ u_1 $	1417.0918	1	1	$ u_3$
10	5	5	1198.7090	2	1	$ u_1 $	1417.0918	1	1	$ u_3$
10	6	5	1217.0549	2	0	$ u_1 $	1435.2001	1	0	$ u_3$
10	6	4	1217.0549	2	0	$ u_1 $	1435.2001	1	0	$ u_3$
10	7	4	1238.7148	0	0	$ u_1 $	1456.5801	1	1	$ u_3$
10	7	3	1238.7148	0	0	$ u_1 $	1456.5801	1	1	$ u_3$
10	8	3	1263.6749	1	0	$ u_1 $	1481.2180	2	-1	$ u_3$
10	8	2	1263.6749	1	0	$ u_1 $	1481.2180	2	-1	$ u_3$
10	9	2	1291.9203	3	1	$ u_1 $	1509.0998	1	0	$ u_3$
10	9	1	1291.9203	3	1	$ u_1 $	1509.0998	1	0	$ u_3$
10	10	1	1323.4345	1	0	ν_1	1540.2093		0	$ u_3$
10	10	0	1323.4345	1	0	$ u_1 $	1540.2093		0	$ u_3$
11	0	11	1162.8573	1	1	$ u_1 $	1381.7786	2	1	$ u_3$
11	1	11	1163.4920	2	3	$ u_1 $	1382.3946		1	$ u_3$
11	1	10	1166.5053	1	0	ν_1	1385.4178	2	1	$ u_3$
11	2	10	1170.0820	1	1	$ u_1 $	1388.9256	1	0	$ u_3$
11	2	9	1170.7127	1	0	$ u_1 $	1389.5679	2	1	$ u_3$
11	3	9	1178.6232	2	-1	$ u_1 $	1397.3620	2	1	$ u_3$
11	3	8	1178.6600	4	1	$ u_1 $	1397.3998		-1	$ u_3$
11	4	8	1190.3002	1	1	$ u_1 $	1408.8866		-1	$ u_3$
11	5	7	1205.3141	2	1	$ u_1 $	1423.7057	1	0	$ u_3$
11	5	6	1205.3141	2	1	$ u_1 $	1423.7057	1	0	$ u_3$
11	6	6	1223.6581	1	0	$ u_1 $	1441.8121	1	0	$ u_3$
11	6	5	1223.6581	1	0	$ u_1 $	1441.8121	1	0	$ u_3$
11	7	5	1245.3173	0	-1	ν_1	1463.1914	1	0	$ u_3$
11	7	4	1245.3173	0	-1	$ u_1 $	1463.1914	1	0	$ u_3$
11	8	4	1270.2775	1	0	$ u_1 $	1487.8296	1	0	$ u_3$
11	8	3	1270.2775	1	0	$ u_1 $	1487.8296	1	0	$ u_3$
11	9	3	1298.5233	2	-1	ν_1	1515.7120		0	$ u_3$
11	9	2	1298.5233	2	-1	ν_1	1515.7120		0	$ u_3$
11	10	2	1330.0386	1	0	$ u_1 $	1546.8226	2	1	$ u_3$
11	10	1	1330.0386	1	0	$ u_1 $	1546.8226	2	1	$ u_3$

^{a)} Δ is the experimental uncertainty of the energy value, equal to one standard error in units of 10^{-4} cm⁻¹; δ is the difference $|E^{exp.} - E^{calc.}|$, also in units of 10^{-4} cm⁻¹. When the Δ -value is absent, the corresponding energy level was determined from a single transition.

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

Table 3.3. – Microwave transitions of the (001) vibrational state of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (in MHz)

^{a)} The values $\delta = |\nu^{exp.} - \nu^{calc.}|$ are the differences between experimental, $\nu^{exp.}$, and calculated, $\nu^{calc.}$, values of transitions. In this case, the $\nu^{calc.}$ values have been calculated with parameters from Ref. [26] (see also column 6 of Table 3.1). The $\nu^{exp.}$ values are reproduced from Table 5 of Ref. [26].

^{b)} The $\nu^{calc.}$ values have been calculated with the parameters obtained in the present study (see columns 3, 4 of Table 3.1 and Table 3.4).

Results of the weighted fit are shown in Tables 3.1 and 3.4. Columns 3 and 4 of Table 3.1 present values of vibrational energies, rotational parameters and some of the centrifugal distortion coefficients of the states (100) and (001) which were determined from the fit. Values in parentheses are 1σ standard errors. Parameters presented without standard errors have been fixed to the values of the ground vibrational state from column 2. Analogously, Coriolis-type resonance interaction parameters are given in Table 3.4 together with their 1σ standard error. Parameter ${}^{12}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{(100),(001)}$ was not varied and was fixed to the theoretically estimated value (see text above). As the analysis showed, the Fermi-type interaction parameters are non-relevant for the description of the set of input data used in our study (attempts to vary Fermi-type parameters led to standard errors for varied parameters even larger than the values of the parameters themselves). For comparison, columns 5–7 of Table 3.1 present parameters of the (100) and (001) vibrational states from Refs. [25; 26].

The rotational and centrifugal distortion parameters of the states (100) and (001) obtained in the present study seem to be of good quality. In particular, all of them (with the exception of the parameter L_K of the (100) state) correlate very well with the parameters of the ground vibrational state. The value of the parameter L_K of the (100) state is two times larger in its absolute value than the value of the corresponding parameter of the ground vibrational state. It should be mentioned, that attempts to fix its value to the value of the L_K parameter of the ground vibrational state led to essential deterioration of the result. This means that variation of the L_K parameter in our fit is reasonable. In our opinion, one of the reasons of discrepancy between the values of parameter L_K for the ground and (100) vibrational states may lie in the following: six of the twenty-three parameters of the ground vibrational state of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ in Ref. [21] were not varied, but were fixed to the values of the corresponding parameters of the main, ${}^{32}S^{16}O_2$, species. Of course, the real values of these six parameters differ from the fixed values. In turn, it can lead to a discrepancy in the values of some varied parameters, in particular, in the value of the discussed L_K parameter of the (100) vibrational state.



Figure 3.3. – Plots of dependency of differences $\Delta_{K_a}(J) = E^{exp.}_{[JK_aK_c]} - E^{calc.}_{[JK_aK_c]}$ between experimental and calculated values of some sets of ro-vibrational energy levels of the states (100) and (001) on the value of quantum number J for $K_a = 0, 10$, and 20.

Obtained in the current study, 26 varied parameters (11 parameters of the (100) state, 11 parameters of the (001) state, and 4 resonance interaction parameters) reproduce the initial infrared data (1209 ro-vibrational energy values, $J^{max.}/K_a^{max.} = 58/23$ of the (100) state and 1481 ro-vibrational energy values, $J^{max.}/K_a^{max.} = 68/23$, of the (001) state, which have been obtained from more than 5400 infrared transitions) with the $d_{rms} = 1.8 \times 10^{-4}$ cm⁻¹. To illustrate the quality of the fit, Figure 3.3 presents plots of dependency of the value $\Delta_{K_a}(J) = E_{[JK_aK_c]}^{exp.} - E_{[JK_aK_c]}^{calc.}$ on the values of quantum number J for $K_a = 0, 10$, and 20. The upper and lower parts of Figure 3.3 show the Δ_{K_a} value for the states (100) and (001), respectively.

One can see rather good correspondence between the experimental and calculated values.

To compare the results of the current analysis with the results of preceding studies, we made a calculation of the same energy values with the parameters from Ref. [26] (they are reproduced from [26] in columns 5 and 6 of Table 3.1) which gives the $d_{rms} = 1313 \times 10^{-4}$ cm⁻¹. Parameters of the (100) state from Ref. [25] (they are represented in column 7 of Table 3.1) reproduce the same energy values of the (100) vibrational state with the $d_{rms} = 201 \times 10^{-4}$ cm⁻¹. As to the microwave data from Ref. [26] (see, *e.g.*, Table 3.3) which also were used in our fit, the set of parameters obtained in the present study reproduces the 81 mentioned microwave transitions with the $d_{rms} = 0.158$ MHz, that is comparable with the values of the $d_{rms} = 0.126$ MHz for the (100) state and $d_{rms} = 0.147$ MHz for the (001) state in the initial study, Ref. [26] (compare also values $\delta = |\nu^{exp.} - \nu^{calc.}|$ in columns 3 and 4 of Table 3.3).

Table 3.4. – Resonance interaction parameters for the set of (100) and (001) vibrational states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (in cm⁻¹)

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

^{a)} The value of the parameter $(2C\zeta^y)^{(100),(001)}$ was theoretically estimated (see text for details) and was not changed in the fit.

3.2. The first IR analysis of the rotational structure of doubly excited vibrational states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$

For ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, the present study is the first attempt to consider the polyad of interacting vibrational states (200), (101) and (002), which are located in the spectral region of 2100–2700 cm⁻¹.



Figure 3.4. – Survey spectra I and III of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ in the region of 2100–2700 cm⁻¹

The ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ sample was generated in two steps. In the first step the ${}^{32}S^{18}O_2$ sample gas was produced by controlled isochoric combustion of sulfur ${}^{32}S$ in ${}^{18}O_2$. The procedure was described in detail in Section 2.3.

In the spectral region between 1800 and 2800 cm⁻¹, four spectra have been recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform infrared spectrometer in combination with the described White cell (see Table 3.5). A globar radiation source (driven at 24 V, 3.8 A and about 1 Pa N₂ atmosphere), KBr windows, a CaF₂

Spectrum	Bango	Measuring	Num of	Opt path	Apert	Prossure
number	$/\mathrm{cm}^{-1}$	time/h	scans	length/m	/mm	/Pa
Ι	1800-2800	43	1080	4	1.00	10
II	1800-2800	11	280	16	1.00	52
III	1800-2800	23	580	24	1.15	280
IV	1800-2800	21	520	24	1.30	430

Table 3.5. – Experimental setup for the spectral region 1800–2800 $\rm cm^{-1}$ of the infrared spectrum of $\rm ^{32}S^{16}O^{18}O$

beamsplitter and an indium antimonide (InSb) semiconductor detector have been used for recording the spectra. The whole spectrometer was pumped by a turbomolecular pump to an average pressure below 0.1 Pa. The transmission spectrum was obtained by division of the highly resolved single-channel spectrum by a background spectrum with a lower resolution of 0.1 cm^{-1} (averaged by 200 scans). Using Norton-Beer weak apodization, the nominal optical resolution was 0.0025 cm^{-1} for all the spectra, defined by $0.9 \times 1/d_{MOPD}$ which leads to an instrumental linewidth of 0.002 cm⁻¹. The Doppler broadening for ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ at 298.15 K was between 0.0027 cm^{-1} (at 1800 cm⁻¹) and 0.0042 cm^{-1} (at 2800 cm⁻¹). The pressure broadening was between 0.00003 and 0.0014 $\rm cm^{-1}$ at the used pressure range between 10 and 430 Pa. This means that it has a minor but not neglectable contribution to the total line widths which result between 0.0034 and 0.0049 $\rm cm^{-1}$ (root sum square approximation of convolution) and which is in accordance with the experimental results. The measuring time was about 2.4 min per scan resulting in measuring times between 11 and 43 hours. The spectra were calibrated with N_2O lines at a partial N_2O pressure of about 10 Pa.

The survey spectra I and III (for the experimental conditions, see Table 3.5) in the region of 2100–2700 cm⁻¹ are shown in Figure 3.4 (reproduced from Section 2.8). Bands of three isotopic species, ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$ and ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, are seen in

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

Table 3.6. – Statistical information for the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_1$, and $2\nu_3$ absorption bands of the ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecule

^{a)} N_{tr} is the number of assigned transitions.

^{b)} N_l is the number of obtained upper-state energies.

^{c)} Here $m_i = n_i/N_l \times 100\%$ (i = 1, 2, 3); n_1, n_2 , and n_3 are the numbers of upper-state energies for which the differences $\delta = |E^{exp} - E^{calc}|$ satisfy the conditions $\delta \le 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} < \delta \le 3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\delta > 3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ^{d)} In 10^{-4} cm^{-1} .

both spectra. However, as one can see from comparison of spectra I and III, the abundance of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ in the sample III is higher than in sample I. So the $2\nu_1$ band of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (band center near 2240 cm⁻¹) is considerably better pronounced in spectrum III. In spectrum III, one can also recognize the $2\nu_3$ band with the band center near 2675 cm⁻¹ which is not visible in spectrum I. The $\nu_1 + \nu_3$ band is clearly pronounced in spectrum I and saturated in spectrum III. As an illustration, the second and third traces in Figure 3.5 show the $\nu_1 + \nu_3$ band with highly resolved parts of the experimental spectra in more detail. In the third trace of Figure 3.5 one can see clearly pronounced cluster structures of the Q-branch transitions in the band.

3.2.1. Estimation of spectroscopic parameters

The energy values obtained from experimental infrared transitions were used then in the weighted fit of parameters of the Hamiltonian, Eqs. (2.5-2.9). In this case, it looks reasonable to estimate the values of the main spectroscopic parameters of vibrational states considered here before a realization of the fit procedure. It is



Figure 3.5. – Low-resolution (second trace) and small part of the high-resolution (third trace) spectrum II in the region of the $\nu_1 + \nu_3$ band of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (for the experimental conditions, see Table 3.5). Some sets of transitions of the Q-branch are marked. The first and fourth traces show the simulated spectrum (see text for details of simulation).

reasonable because the presence of numerous correlations between different spectroscopic parameters may lead to physically unsuitable values of fitted parameters.

1. The initial values of rotational parameters and all of centrifugal distortion coefficients were estimated in accordance with a simple formula

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

Here $P^{(v_10v_3)}$ is any of the rotational, A, B, C, or centrifugal distortion, Δ_K , Δ_{JK} , Δ_J , *etc.*, parameters of the (v_10v_3) . The initial values of the $P^{(000)}$, $P^{(100)}$ and $P^{(001)}$ parameters have been taken from Ref. [84]. Results of estimations are presented in Table 3.8.

- 2. As the calculation on the basis of the parameters of the intramolecular potential function, Ref. [43], showed, the value of the main Darling-Dennison, ${}^{13}F_0$, and Fermi-type, ${}^{12}F_0$ and ${}^{23}F_0$, interaction parameters in Eq. (2.7) are small. On that reason we put the initial values of these parameters to be equal to zero.
- 3. The initial value of the main Coriolis interaction parameters, ${}^{12}C^1$ and ${}^{23}C^1$, have been estimated on the basis of the formulas of the isotopic substitution theory, Refs. [74], and of the operator perturbation theory and «expanded» local mode model, Refs. [86]. The estimated numerical values are shown in Table 3.8.

3.2.2. Assignment of transitions, ro-vibrational energies and determination of spectroscopic parameters

The assignment of the transitions was made on the basis of the GSCD method. In this case, the ground state rotational energies have been calculated with the parameters from Ref. [21] (for the convenience of the reader, parameters of the ground vibrational state from Ref. [21] are reproduced in column 2 of Table 3.8). As the result, about 3970, 2960 and 3450 transitions with values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 59/20, 68/25, and 43/18 were assigned to the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, and $2\nu_3$ bands, respectively (see also statistical information in Table 3.6).

On the basis of transitions assigned in the experimental spectra, we obtained 937, 1287 and 989 upper ro-vibrational energy values for the (200), (101) and (002) vibrational states, respectively. As an illustration, small fragments of the list of obtained energy values are presented in columns 2, 5 and 8 of Table 3.7 together with their experimental uncertainties Δ , which are presented in columns 3, 6 and 9.

The obtained energies were used then as the initial data in the weighted fit of parameters of the effective Hamiltonian, Eqs. (2.5-2.9). Results of the fit are presented in columns 3, 4 and 5 of Table 3.8 and in Table 3.9 (values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals). Parameters presented without confidence intervals have been constrained to the theoretically estimated values. One can see that the values of parameters in columns 3–5 Table 3.8 correlate more than satisfactory both between the states (200), (101), (002), and between these three states and the ground vibrational state from column 2. It should be mentioned that values of parameters δ_K , δ_J , H_K , H_{KJ} , and L_K of all three vibrational states were fitted being equal to each other. On that reason, the confidence intervals are presented only for the δ_K , δ_J , H_K , H_{KJ} , L_K parameters of the (101) vibrational state, and the values of corresponding parameters of the (200) and (002) states are equal to the value of the $\delta_K, \delta_J, H_K, H_{KJ}, L_K$ parameters of the (101) vibrational state. The set of parameters obtained from the fit and presented in Tables 3.8 and 3.9 reproduces the values of the initial 3213 ro-vibrational energies with the «rms»-deviation equal to 0.00024 $\rm cm^{-1}$ (for more details, see statistical information in Table 3.6). To illustrate the

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

Table 3.7. – Small part of experimental ro-vibrational term values for the (200), (101), and (002) vibrational states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (in cm⁻¹)^{*a*})

^{a)} Δ is the experimental uncertainty in the upper energy value in units of 10^{-4} cm⁻¹ (Δ is absent when the upper energy value was determined from a single transition); δ is the difference $|E^{exp.} - E^{calc.}|$ also in units of 10^{-4} cm⁻¹. ^{b)} Obtained from blended lines and were not used in the fit.

quality of the fit, columns 4, 7 and 10 of Table 3.7 show the values of differences δ (in units of 10^{-4} cm⁻¹) between experimental and calculated values of ro-vibrational energies or line positions. To give the reader the possibility to evaluate the quality of



Figure 3.6. – Observed-calculated energy values and fit statistics for the studied vibrational states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$

the results, Figure 3.6 shows the fit residuals for ro-vibrational energies as a function of the quantum number J for studied vibrational states which demonstrates a good agreement between the experimental and calculated results. The first and fourth traces of Figure 3.5 present the simulated spectra for the $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ bands. One can see more than satisfactory correspondence between the experimental and simulated spectra. In this case, the line positions in the simulated spectrum were calculated with parameters from columns 3, 4 and 5 of Table 3.8 and from Table 3.9. The calculation scheme from Ref. [78] was used in the estimation of the line strengths (in this case, only one main effective dipole moment parameter for any of the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, and $2\nu_3$ band and Doppler profile of the lines were used in the estimation of relative line strength values).

Parameter	$(000)^{a)}$	(200)	(101)	(002)
1	2	3	4	5
	1.97140279376	$2240.351232(28) \\ 1.9742528(11)$	$2454.025702(25) \\ 1.95281269(86)$	$2674.782845(29) \\ 1.93174999(94)$
$B \\ C \\ \Delta_K \times 10^4 \\ \Delta \times 10^5$	$\begin{array}{c} 0.32437916881\\ 0.27791093317\\ 0.814875996\\ 0.261442882\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.32129068(18) \\ 0.275551346(88) \\ 0.83648(11) \\ 0.2262(11) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.32175733(15) \\ 0.275536284(51) \\ 0.81428(18) \\ 0.2602(18) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.32221930(20) \\ 0.27561746(20) \\ 0.79196(14) \\ 0.2006(14) \end{array}$
$\Delta_{JK} \times 10^{6}$ $\Delta_{J} \times 10^{6}$ $\delta_{K} \times 10^{6}$ $\delta_{I} \times 10^{7}$	-0.301443882 0.1969054 0.7714684 0.49628003	0.19374(17) 0.7871 0.49411	$\begin{array}{c} -0.3092(18) \\ 0.19754(17) \\ 0.7871(93) \\ 0.49411(88) \end{array}$	$\begin{array}{c} -0.3990(14) \\ 0.20175(18) \\ 0.7871 \\ 0.49411 \end{array}$
$H_K \times 10^7$ $H_{KJ} \times 10^9$ $H_{JK} \times 10^{12}$	0.1092023 -0.5606275 0.242	0.10953 -0.5856 0.242	$\begin{array}{c} 0.10953(20) \\ -0.5856(86) \\ 0.242 \end{array}$	0.10953 -0.5856 0.242
$H_J \times 10^{12}$ $h_K \times 10^9$ $h_{JK} \times 10^{13}$	0.30118 0.442889 -0.3813	0.30118 0.442889 -0.3813	0.30118 0.442889 -0.3813	0.30118 0.442889 -0.3813
$h_J \times 10^{12}$ $L_K \times 10^{12}$ $L_{KKJ} \times 10^{13}$ $L_{W} \times 10^{14}$	0.149629 -0.54591 0.58154 -0.1410	0.149629 -0.482 0.58154 -0.1410	$0.149629 \\ -0.482(19) \\ 0.58154 \\ -0.1410$	0.149629 -0.482 0.58154 -0.1410
$L_{JJK} \times 10^{17}$ $L_{J} \times 10^{18}$ $P_K \times 10^{15}$ $P_K \times 10^{16}$	-0.6878 -0.325 0.62209	-0.6878 -0.325 0.62209	-0.6878 -0.325 0.62209	-0.6878 -0.325 0.62209
$P_{KKKJ} \times 10^{16}$ $P_{KKKJJ} \times 10^{17}$	-0.50742 0.1331	-0.50742 0.1331	-0.50742 0.1331	-0.50742 0.1331

Table 3.8. – Spectroscopic parameters of the (200), (101), and (002) vibrational states of the $^{32}\rm{S}^{16}O^{18}O$ molecule (in cm^{-1})

^{a)} Vibrational ground state parameters of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ which are reproduced from Ref. [21].

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

Table 3.9. – Resonance interaction parameters for the set of (200), (101), and (002) vibrational states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (in cm⁻¹)

^{a)} The values of the parameters $(2C\zeta^y)$ were theoretically estimated (see text for details) and were not changed in the fit.

Chapter 4. Determination of intramolecular potential function of sulfur dioxide

As it has been already mentioned, not only a quantitative, but also a qualitative description of the physical meaning depends on the correct choice of the initial Hamiltonian, which describes the state of a physical system (molecule) and is applied while solving molecular spectroscopy problems. At the same time, not only the kinetic part of the chosen initial Hamiltonian, but also its potential component, which in this case is an intramolecular potential function (IPF), plays an equally important role for the correct description of the internal dynamics of molecules.

Thus, this chapter presents a new improved analysis of quantitative data on the parameters of IPF in curvilinear coordinates for a sulfur dioxide molecule based on the use of high-resolution information about the ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ isotopologues, available in articles [12–13; 17; 43; 48; 70; 94–105] and also obtained in the present work.

4.1. Representation of the molecular Hamiltonian in R_i coordinates

As it was shown in Chapter 1, the initial molecular Hamiltonian operator can be represented depending on the normal vibrational coordinates (see formula (1.24)), where its kinetic part has a relatively simple form and as well as its potential component is correct for any polyatomic molecular system [63].

However, due to the divergence of different kinds of series while applying this type of Hamiltonian, there are various problems which arise when solving certain numerical spectroscopic problems. In addition, due to the corresponding stretching vibrations in normal molecules, the contributions of the parameters responsible for the anharmonic part of the potential increase significantly, which brings about serious complications. Moreover, for the analysis of all kinds of isotopologues, it is necessary to introduce special coordinates and parameters, due to the fact that normal vibrational coordinates are not suitable for solving this type of the problem, since they are isotopically non-invariant.

On the one hand, this problem can be solved by introducing the dependence of the potential on coordinates that would be isotopically invariant. This kind of coordinates has been repeatedly considered in the literature, in particular, Morse coordinates, which take into account valence bond transformations, $y_i = 1 - exp(-a\Delta r_i)$ (see Refs. [87; 88]), as well as the symmetrized coordinates ΔS_i [89] and the curvilinear coordinates Δr_i , $\Delta \alpha_{ij}$ [90]. However, on the other hand, the introduction of such coordinates leads to a complication of the kinetic part of the molecular Hamiltonian. In this connection, there is a need for the use of specially selected coordinates [91], which also imposes a limitation on the number of atoms in the studied molecules.

Thus, for all the above mentioned reasons, it is convenient to use the molecular Hamiltonian model for the «vibrational» problem formulated in [92] to find the IPF for XY₂ C_{2v} molecule. Namely, as it was already shown in Section 1.2, taking into account the Born-Oppenheimer approximation, the molecular Hamiltonian in the intramolecular coordinates can be written in the form (1.24), where V(Q) is responsible for the potential interaction and is a potential function of a ground electronic state of the studied molecule.

Based on formulas (1.24)-(1.26), it can be noted that, in contrast to the potential component (1.25), which can be represented as a function of any vibrational coordinates, the kinetic energy operator has a fairly simple expression. Based on the foregoing, it is more convenient to consider the initial molecular Hamiltonian operator in the form of the Morse Hamiltonian, which coordinates take into account the changes of valence bonds in the molecule. In order to obtain an operator of this kind, first of all, it is necessary that both parts of our molecular Hamiltonian, kinetic and potential, depend on the same coordinates. This can be performed in several ways: 1) represent the potential part as a function of Morse coordinates, $V(y_1, y_2, \Delta \alpha)$ ($y_N = 1 - exp(-a\Delta r_N)$, N = 1, 2), and then convert the kinetic part to the same coordinates $y_1, y_2, \Delta \alpha$; 2) or vice versa, first consider the kinetic part, depending on the coordinates Q_{λ} , and then make similar transformations in the potential component of the Hamiltonian.

In the present work the first way was chosen. The potential part of the Hamiltonian is represented as a function depending on the coordinates $y_1, y_2, \Delta \alpha$ with accuracy up to contributions proportional to the fourth powers of vibrational coordinates. Taking into account the symmetry of the molecule:

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

where $V_1(y_1, y_2)$ – the term responsible for changing the lengths of the valence bonds and is equal to

$$V_{1}(y_{1}, y_{2}) = D(y_{1}^{2} + y_{2}^{2}) + \frac{1}{6}a_{111}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3}) + \frac{1}{24}a_{1111}(y_{1}^{4} + y_{2}^{4}) + a_{13}y_{1}y_{2} + \frac{1}{2}a_{113}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2}) + \frac{1}{4}a_{1133}y_{1}^{2}y_{2}^{2} + \frac{1}{6}a_{1113}(y_{1}^{3}y_{2} + y_{1}y_{2}^{3}) + \dots,$$

$$(4.2)$$

and $V_2(Q_2)$ – the term responsible for changing the angle between the bonds has the following form

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

and the term $V_3(y_1, y_2, Q_2)$ is responsible for the interaction between the bending

and stretching vibrations

$$V_{3}(y_{1}, y_{2}, Q_{2}) = a_{12}(y_{1} + y_{2})Q_{2} + \frac{1}{2}a_{112}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{2} + \frac{1}{2}a_{122}(y_{1} + y_{2})Q_{2}^{2} + a_{123}y_{1}y_{2}Q_{2} + \frac{1}{6}a_{1112}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3})Q_{2} + \frac{1}{4}a_{1122}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{2}^{2} + \frac{1}{6}a_{1222}(y_{1} + y_{2})Q_{2}^{3} + \frac{1}{2}a_{1123}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2})Q_{2} + \frac{1}{2}a_{1223}y_{1}y_{2}Q_{2}^{2} + \dots$$

$$(4.4)$$

One can see that formula (4.2), which describes the vibrations associated with changes in the lengths of the valence bonds, contains a term that is responsible for the potential interaction of the system consisting of two Morse oscillators. Therefore, this problem can be put down to solving the problem about two isolated Morse oscillators and the problem of harmonic oscillator for deformation vibrations. Namely, the kinetic component of the molecular Hamiltonian (1.24) needs to be represented in Morse coordinates, $y_1, y_2, \Delta \alpha$, so that the main contribution written as the kinetic component of two isolated Morse oscillators, was isolated from the same kinetic component for deformation vibrations. So, in order to perform this, it is necessary to make the transition to inverse transformations for the general formulas reflecting the way the curvilinear coordinates of the molecule with the vibrational coordinates Q_{λ} are connected. This procedure was presented in [92]. Here one can see only the result of the transformations from [92]:

$$Q_{\lambda} = \sum_{i} d_{i}\xi_{i} + \frac{1}{2}\sum_{ij} d_{ij}\xi_{i}\xi_{j} + \frac{1}{6}\sum_{ijk} d_{ijk}\xi_{i}\xi_{j}\xi_{k} + \dots$$
(4.5)

here $\xi_1 = \Delta r_1$, $\xi_2 = \Delta r_2$, $\xi_3 = \Delta \alpha$; and i, j = 1, 2, 3. $P_{\lambda} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\lambda}}$ is the conjugate momentum to the coordinates Q_{λ} , which can be written in terms of the derivatives

with respect to the curvilinear coordinates Δr_1 , Δr_2 , $\Delta \alpha$:

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

Thus, if the formulas listed above (4.1)-(4.6) are applied with respect to the initial Hamiltonian (1.24), then one can obtain the «new» molecular Hamiltonian, which consists of two parts. One part of the obtained «new» Hamiltonian will be relatively small in comparison with the others, which will allow us to use the «traditional» perturbation theory. The second part of the Hamiltonian will have a form of the sum of a harmonic oscillator for deformation vibrations and two isolated Morse oscillators. In other words, the method presented above makes it possible to solve the problem of finding the intramolecular potential function for any polyatomic molecular system quite correctly. However, this method is not suitable for solving practical problems because of the massive form of the kinetic component. Therefore, to construct the molecular Hamiltonian, from the two ways described above, one will have to apply the second one. Thus, further we will try to find a set of vibrational coordinates that would make it possible to reduce the complex form of the kinetic and potential components of the molecular Hamiltonian to a more simpler one.

First of all, one can transform the coordinates to the following form

$$\widetilde{Q}_{\lambda} = \alpha_{\lambda} Q_{\lambda}, \tag{4.7}$$

where for valence vibrations (namely, when $\lambda = 1$ or 3) $\alpha_{\lambda} = \mu_X^{1/2} \equiv (m_Y m_X / (m_Y + m_X))^{1/2}$, and for deformation vibrations (namely, when $\lambda = 2$) $\alpha_{\lambda} = 1$. Due to this, the kinetic component of the molecular Hamiltonian (1.24) can be represented
as follows

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_Y} \left(\frac{\partial^2}{\partial \widetilde{Q}_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \widetilde{Q}_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \widetilde{Q}_2^2}\right). \tag{4.8}$$

At this stage one can notice that the first part of the given formula consists of the kinetic components of two isolated Morse oscillators [88] with vibrational coordinates \widetilde{Q}_1 and \widetilde{Q}_3 (in «cm») instead of the coordinates Δr . It means that the form of the full molecular Hamiltonian can be significantly simplified if we work with its potential part, namely, present it as a series in Morse variables (with variables in the exponential parts in the form of coordinates \widetilde{Q}_1 and \widetilde{Q}_3) and the vibrational coordinate coordinate Q_2 , which takes into account the deformation vibration. However, during the analysis, it was noticed that for practical purposes it would be more appropriate to use the coordinates R_1 and R_2 , which are associated with the coordinates \widetilde{Q}_1 and \widetilde{Q}_3 by the following relations:

$$R_1 = \widetilde{Q}_1 + \widetilde{Q}_3 \tag{4.9}$$

and

$$R_2 = \widetilde{Q}_1 - \widetilde{Q}_3. \tag{4.10}$$

The choice of these coordinates is explained by several factors: firstly, based on molecular symmetry and its properties, the introduction of such coordinates will be an appropriate and logical solution, and secondly, these coordinates are associated with transformations of valence bond lengths $X - Y_1$ and $X - Y_2$.

Thus, basing on well-known expressions concerning the molecular Hamiltonian, one needs to perform one more transition from the chosen coordinates R_1 and R_2 to the Morse coordinates:

$$R_{i} = \frac{1}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} y_{i}^{n}$$
(4.11)

with i = 1, 2 and $R_3 = Q_2$.

Since for the present work we initially chose a nonlinear molecule of the type XY₂ C_{2v} symmetry, during the operation σ_{xz} , which is the reflection in the perpendicular plane (see Section 1.4) and also because of the rotation C₂, two of the three coordinates, R_1 and R_2 , transform into each other and backwards. On the other hand, these coordinates are symmetric with respect to the operation σ_{yz} , which is the reflection in the plane of the molecule, and the identity element E. As for the third coordinate, R_3 , it remains unchanged under the influence of any of the four symmetry operations from the group C_{2v}. If one takes derivatives with respect to the new coordinates R_i , then the obtained operators can be transformed according to the same symmetry properties. Therefore, expressions with operators $(y_1^n y_3^m + y_1^m y_3^n)$ and/or $(y_1^n y_3^m \frac{\partial}{\partial R_1} + y_1^m y_3^n \frac{\partial}{\partial R_3})$ do not change (they are symmetric) with respect to any transformations from the group C_{2v}, as well as expressions with operators $(y_1^n y_3^m - y_1^m y_3^n)$ and/or $(y_1^n y_3^m \frac{\partial}{\partial R_1} - y_1^m y_3^n \frac{\partial}{\partial R_3})$ are transformed according to the antisymmetric representation of the group C_{2v}. Thus, the molecular potential in new coordinates can be written as:

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

where

$$V_{1}(y_{1}, y_{2}) = D(y_{1}^{2} + y_{2}^{2}) + \frac{1}{6}a_{111}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3}) + \frac{1}{24}a_{1111}(y_{1}^{4} + y_{2}^{4}) + a_{12}y_{1}y_{2} + \frac{1}{2}a_{112}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2}) + \frac{1}{4}a_{1122}y_{1}^{2}y_{2}^{2} + \frac{1}{6}a_{1112}(y_{1}^{3}y_{2} + y_{1}y_{2}^{3}) + \dots,$$

$$(4.13)$$

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

and

$$V_{3}(y_{1}, y_{2}, Q_{3}) = a_{13}(y_{1} + y_{2})Q_{3} + \frac{1}{2}a_{113}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{3} + \frac{1}{2}a_{133}(y_{1} + y_{2})Q_{3}^{2} + a_{123}y_{1}y_{2}Q_{3} + \frac{1}{6}a_{1113}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3})Q_{3} + \frac{1}{4}a_{1133}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{3}^{2} + \frac{1}{6}a_{1333}(y_{1} + y_{2})Q_{3}^{3} + \frac{1}{2}a_{1123}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2})Q_{3} + \frac{1}{2}a_{1233}y_{1}y_{2}Q_{3}^{2} + \dots$$

$$(4.15)$$

With regard to the kinetic energy operator, it has two components: the first expression consists of the sum of three separate unrelated terms and is exact. The form of the second component is determined by transformed $G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \zeta^{\alpha}_{\lambda\mu} Q_{\lambda} P_{\mu}$ (see Section 1.2) operator to the coordinates R_i .

To sum up everything above mentioned, one can see that 1) after insignificant transformations in the obtained molecular Hamiltonian, it can also be used for all kinds of isotopologues of any normal molecules; 2) if the molecule contains a small number of atoms, then the molecular Hamiltonian takes the form similar to the EKE (Exact Kinetic Energy) operators, however, its form is much more simpler, and therefore it is more suitable for the practical use (for polyatomic molecular systems, such EKE operators do not exist); 3) if R_3 is considered like normal coordinate, then the eigenfunctions of the corresponding part of zeroth-order operator are harmonic oscillator functions. Concerning to the zeroth-order operators associated with R_1 and R_2 coordinates, the corresponding eigenfunctions should be Morse functions. Therefore we can significantly simplify the procedure for constructing the matrix of the molecular Hamiltonian with respect to the coordinates R_i .

4.2. Hamiltonian of a polyatomic molecule in isotopically invariant coordinates

It should be noted, that the model introduced in the previous section cannot be applied for a simultaneous analysis of several isotopologues because the newly introduced coordinates are not isotopically invariant. Thus, it is necessary to modify this approach, particularly, *e.g.* to introduce curvilinear coordinates Δr_N (N =1,2), $\Delta \alpha$ or symmetrized coordinates ΔS_i to the intramolecular potential; both coordinates are invariant relatively to the isotope substitution. The curvilinear coordinates, which have been mentioned several times in the previous section, are considered. Since there is a transition to that type of coordinates, the approach suggested in Section 4.1 is slightly modified, and the intramolecular potential in curvilinear coordinates ξ_i ($\xi_1 = \Delta r_1$, $\xi_2 = \Delta r_2$, $\xi_3 = \Delta \alpha$) can be written as

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

As one can see, a relatively trivial coordinate transformation should be performed once more in order to put the solution with a new potential function down to the form presented in the previous section. That can be achieved based on relations between curvilinear and vibrational Q_{λ} coordinates of the molecule (see, for example, [92]), and by presenting the potential component of the molecular Hamiltonian (1.24) as a function depending on the coordinates Q_{λ} . Similarly, using the expressions (4.7), (4.9), (4.10) and (4.11), the derived expression for the intramolecular potential can be easily put down to the form (4.12)–(4.15). As for the kinetic component of the molecular Hamiltonian, its form remains (see Section 4.1). Therefore, one can refer to the solution of the problem analyzed in the previous section, with the difference in the form of the dependence of the coefficients $a_{i...j}$ (see the expressions (4.13)–(4.15)) on the parameters $f_{i...j}$ (see the formula (4.16)).

In the subsequent section of this chapter, the application of this method for determining intramolecular potential function of sulfur dioxide is described. Therefore, two goals of the current analysis can be formulated: 1) to perform research that is intended to confirm the correctness of the approach, developed for determination of intramolecular potential function of a polyatomic molecular system, based on the high-precision experimental information obtained both within the framework of this thesis and from various other sources about numerous sulfur dioxide isotopologues; 2) to solve a problem which has a serious individual value, as a large number of modern spectroscopic problems depend on the correct intramolecular potential function (in the present case for the sulfur dioxide molecule). It also should be mentioned, that most of the currently known IR information about sulfur dioxide isotopologues, in particular about the ${}^{32}S^{18}O_2$ and ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecules, was obtained within the current research.

4.3. IPF of the sulfur dioxide molecule

This section of the final chapter of the present work mainly focuses on results. In particular, the previously considered approach (see Sections 4.1 and 4.2) for finding the intramolecular potential function in the case of a polyatomic molecular system was appropriate with respect to the sulfur dioxide molecule [93]. Namely, to solve the «vibrational» problem, 79 centers of vibrational bands of the sulfur dioxide molecule and its three isotopologues were taken as the initial data. It is worth noting that for the asymmetric isotopologue ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, as well as the symmetrically substituted isotopic modification ${}^{32}S^{18}O_2$, major part of the used IR information (5 out of 10 states for ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, 7 out of 11 states for ${}^{32}S^{18}O_2$) was received as part of this dissertation (see Chapters 2 and 3). While in the previous analysis of the IPF of the ${}^{32}S^{16}O_2$ molecule, conducted in 2009 [43], only information about the vibrational centers of the parent molecule and its one symmetrically substituted modification ${}^{34}S^{16}O_2$ was used. In addition, the potential function of the sulfur dioxide molecule was obtained from *ab initio* calculations in 2014 by Schwenke [10].

Since the approach applied in the present study has been already described in the previous sections, the results of the problem solution will be considered further. As the analysis is based on IR data of four isotopologues, the intramolecular potential was used in the form (4.16).

It is worth noting that since the amount of experimental data has now significantly increased in comparison with 2009, it allowed us to determine the quadratic part, structural parameters, 6 cubic and 5 quartic parameters in the expansion of the IPF in curvilinear coordinates. Thus, in the process of weighted fit (in this case, this is determination of the parameters of the IPF and structure) the values of 18 parameters were obtained, which can be seen in Table 4.1. These parameters allow to reproduce the initial experimental data of the center positions of 79 bands for four sulfur dioxide isotopologues (namely, 42, 16, 11, 10 vibrational centers for ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ respectively) with a standard deviation of 0.02 cm⁻¹. The obtained values can be considered satisfactory if (1). all studies carried out during this dissertation are based on the Born-Oppenheimer approximation (see Section 1.1), and as a result of deviation from it in the case of sulfur dioxide, the corrections will be about 1 cm⁻¹; (2). in the analysis there were included polyads with respect to «high-excited» ro-vibrational states.

In addition to the vibrational part, the fitting procedure also involved information about ro-vibrational energy levels of the ground state, (100), (020) and (001) up to $J^{max} = 5$, $K_a^{max} = 5$. For the ro-vibrational energy levels $d_{rms} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

The quality of the obtained results, based on the correct IPF and obtained in the present work, can be seen in column 4 of Tables 4.2–4.3 and column 3 of Tables 4.4–4.5, where $\Delta = \nu_{exp.} - \nu_{calc.}$ is a difference between the experimental and calculated values. A comparative analysis was carried out in columns 4–6 of Tables 4.2–4.3. Comparing the results of this work from column 4 of Tables 4.2–4.3 with the results of the previous work [10; 13], presented in columns 5-6, one can notice a significant improvement of the present results, and, as a consequence, the IPF model. Concerning the data presented in column 3 of Tables 4.4–4.5 for the isotopologues ${}^{32}S^{16}O_{2}$ and ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, it should be noted that this information is unique and presented for the first time. The second column of Tables 4.2–4.5 demonstrates the experimentally obtained centers of ro-vibrational bands.

The novel result obtained in the present work is an additional verification of the correctness and effectiveness of the chosen model for determining the intramolecular potential function of polyatomic molecular systems.

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

Table 4.1. – Parameters of the intramolecular potential of sulfur dioxide

 $^{a)}$ Values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals.

Band	Center	From Ref.	Δ, tw^{a}	Δ , [43]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
ν_2	517.8726	$\mathrm{tw}^{a)}$	0.0032	0.0106	-0.0018
$2\nu_2$	1035.1536	[48]	0.0096	0.1174	-0.0143
$ u_1$	1151.6858	[48]	0.0052	0.04	-0.0015
$ u_3$	1362.0603	[48]	-0.0085	-0.0277	-0.0018
$3\nu_2$	1551.7294	$\mathrm{tw}^{a)}$	-0.0026		-0.0106
$ u_1 + u_2 $	1666.3348	[70]	0.0093	-0.1032	-0.0122
$ u_2 + u_3 $	1875.7975	[70]	-0.0075	0.0425	-0.0062
$4\nu_2$	2066.8700	[94]	-0.0065		
$\nu_1 + 2\nu_2$	2180.3312	[70]	0.0124		-0.0238
$2\nu_1$	2295.8083	[17]	0.0153	0.1473	0.0063
$2\nu_2 + \nu_3$	2388.9153	[70]	-0.0057	0.2485	0.0071
$ u_1 + u_3 $	2499.8712	[17]	-0.0138	-0.075	0.0206
$5\nu_2$	2581.3887	[94]	0.0191		
$\nu_1 + 3\nu_2$	2693.7278	[95]	0.0215	-0.2172	-0.0420
$2\nu_3$	2713.3821	[95]	-0.0021	-0.1044	0.0036
$2\nu_1 + \nu_2$	2807.1881	[95]	0.0031	-0.146	-0.0166
$ u_1 + \nu_2 + \nu_3 $	3010.3174	[96]	-0.0017	-0.2052	-0.0029
$\nu_1 + 4\nu_2$	3206.6520	[95]	0.0026		
$\nu_2 + 2\nu_3$	3222.9725	[95]	0.0013		-0.0215
$2\nu_1 + 2\nu_2$	3317.1700	[97]	0.0181		
$4\nu_2 + \nu_3$	3414.5900	[97]	-0.0205		
$3\nu_1$	3432.2877	[97]	-0.0102	0.3017	-0.0038
$2\nu_1 + \nu_3$	3629.7615	[98]	-0.0148	-0.0941	0.0255
$2\nu_2 + 2\nu_3$	3730.9341	[94]	-0.0173		
$\nu_1 + 2\nu_3$	3837.6564	[94]	-0.0183		
$3\nu_1 + \nu_2$	3939.9427	[94]	-0.0134		
$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	4029.3903	[98]	-0.0185	0.1433	-0.0160
$3\nu_3$	4054.0009	[98]	-0.0092	-0.0828	0.0231
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	4136.9341	[98]	-0.0158		-0.0183
$3\nu_2 + 2\nu_3$	4241.5745	[94]	-0.0129		
$2\nu_1 + 4\nu_2$	4342.7842	[94]	-0.0214		
$3\nu_1 + 2\nu_2$	4446.9193	[94]	-0.0188		
$\nu_2 + 3\nu_3$	4559.4340	[98]	-0.0223		-0.0315
$4\nu_1$	4560.1502	[94]	0.0303		
$3\nu_1 + \nu_3$	4751.7169	[43]	0.0595	-0.1831	-0.0172
$\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$	4848.1404	[94]	-0.0184		

Table 4.2. – Vibrational band centers of the molecule $^{32}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}_2$ (in $\mathrm{cm}^{-1})$

Band	Center	From Ref.	Δ, tw^{a}	Δ , [43]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
$3\nu_1 + 3\nu_2$	4958.0212	[94]	-0.0214		
$4\nu_1 + \nu_2$	5070.3031	[94]	-0.0226		
$\nu_1 + 3\nu_3$	5164.8508	[43]	0.0715	0.2077	-0.0137
$5\nu_2 + 2\nu_3$	5261.9138	[94]	-0.0205		
$3\nu_1 + 4\nu_2$	5465.6714	[94]	-0.0362		
$5\nu_1 + \nu_2$	6190.7362	[94]	-0.0243		

Table 4.2. – *continuation*

 $^{a)}$ This work.

Table 4.3. $-V$	ibrational band	l centers of	the molecule	${}^{34}S^{16}O_2 \text{ (in cm}^{-1)}$

	<u> </u>				
Band	Center	From Ref.	Δ, tw^{a}	Δ , [43]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
ν_2	513.538709	[12]	0.0094	-0.3713	0.0150
$2\nu_2$	1026.455469	[12]	0.0066	-0.4845	-0.0196
$ u_1$	1144.478633	[12]	0.0032	-0.4313	0.0095
$ u_3$	1345.094641	[12]	-0.0198	0.1646	-0.0119
$3\nu_2$	1538.720198	[13]	-0.0041	-0.7698	0.0070
$ u_1 + \nu_2 $	1654.708372	[99]	0.0047	-1.0509	-0.0118
$ u_2 + u_3 $	1854.611415	[99]	-0.0109	-0.2695	-0.0203
$4\nu_2$	2050.8600	[100]	-0.0216		
$ u_1 + 2\nu_2 $	2164.2775	[100]	0.0123		
$2\nu_1$	2281.389902	[100]	0.0091		
$2\nu_2 + \nu_3$	2363.546814	[99]	-0.0244		
$ u_1 + u_3 $	2475.787788	[13; 99]	-0.0138	-0.1519	0.0222
$2\nu_3$	2679.800919	[13]	-0.0179	0.3809	-0.0087
$ u_1 + \nu_2 + \nu_3 $	2981.989559	[100]	-0.0088	-0.6914	-0.0129
$3\nu_1$	3410.975420	[101]	-0.0064		
$2\nu_1 + \nu_3$	3598.773915	[13]	-0.0228	-0.7260	0.0487

 $^{a)}$ This work.

Band	Center	Δ , tw ^{a)}
1	2	3
ν_2	496.59988^{b}	0.0034
$ u_1$	$1101.136481^{a)}$	0.0051
$ u_3$	$1318.547997^{a)}$	0.0083
$\nu_1 + \nu_2$	$1594.6731325^{a)}$	-0.0075
$ u_2 + u_3 $	$1811.2609942^{a)}$	0.0069
$2\nu_1$	$2195.2545477^{a)}$	-0.0042
$2\nu_2 + \nu_3$	$2303.59198^{c)}$	-0.0109
$ u_1 + u_3 $	2407.0412884^{a}	0.0194
$3\nu_2$	2626.8803080^{a}	-0.0141
$2\nu_1 + \nu_2$	$2685.732971^{c)}$	-0.0187
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2896.650116^{c}	0.0224

Table 4.4. – Vibrational band centers of the molecule $^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2$ (in cm^-1)

 $^{a)}$ This work.

^{b)} Reproduced from Ref. [102]. ^{c)} Reproduced from Ref. [103].

Table 4.5. – Vibrational band centers of the molecule $^{32}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}^{18}\mathrm{O}$ (in cm^-1)

Band	Center	Δ , tw ^{a)}
1	2	3
ν_2	507.36541^{b}	0.0018
$ u_1$	$1123.930266^{a)}$	0.0029
$ u_3$	$1342.812057^{a)}$	0.0045
$\nu_1 + \nu_2$	1628.186942^{c}	-0.0095
$ u_2 + u_3 $	1846.149452^{c}	0.0106
$2\nu_1$	$2240.351232^{a)}$	-0.0052
$2\nu_2 + \nu_3$	2348.908770^{d}	-0.0129
$ u_1 + u_3 $	2454.025702^{a}	0.0267
$3\nu_2$	2674.782845^{a}	-0.0151
$ u_1 + \nu_2 + \nu_3 $	$2954.214264^{(d)}$	0.0213

^{a)} This work.
^{b)} Reproduced from Ref. [102].
^{c)} Reproduced from Ref. [104].
^{d)} Reproduced from Ref. [105].

Conclusion

In this thesis work, the spectral properties of the sulfur dioxide were studied. The ro-vibrational spectra of the parent molecule and its symmetrically and asymmetrically substituted isotopic modifications were analyzed. Thus, the main results of the thesis work can be summarized as follows:

- 1. The half-widths, self-pressure broadening coefficients and intensities of the ro-vibrational lines of the ν_2 fundamental band of the parent molecule were determined. Based on the multispectral fit, the values of 4 effective dipole moment parameters were also obtained ($d_{rms} = 5.7\%$).
- 2. The experimental FTIR spectra of the sulfur dioxide isotopologues, ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ and ³²S¹⁶O¹⁸O, were first recorded in the range of fundamental, «hot», combination and overtone bands in the Braunschweig Infrared Laboratory (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig). Due to the wide variability of the experimental conditions, the analysis made it possible to identify transitions belonging to previously unexplored ro-vibrational bands, such as 3ν₂, 3ν₂ ν₂, 2ν₂ ν₂ bands of ³²S¹⁶O₂; 2ν₂ ν₂ band of ³⁴S¹⁶O₂; ν₁ + ν₂, ν₂ + ν₃, ν₁ + ν₃, 2ν₁, 2ν₃ bands of ³²S¹⁸O₂; ν₁, ν₃, 2ν₁, ν₁ + ν₃, 2ν₃ bands of ³²S¹⁶O¹⁸O.
- 3. The research also provides the solution of the inverse spectroscopic problem for 15 ro-vibrational states, including «superweak» ones. The «rms»-deviation of the obtained sets of spectroscopic parameters is between $1.5 \times 10^{-4} 2.7 \times 10^{-4}$ cm⁻¹, and for «superweak» states -9×10^{-4} cm⁻¹. The data are comparable with the accuracy close to experimental uncertainty in determining the position of spectral lines. As a result of the analysis performed for the ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$ and ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ molecules, about 38 000 ro-vibrational transi-

tions belonging to 17 excited vibrational states were identified, most of which were registered for the first time.

4. The obtained highly accurate data on all sulfur dioxide isotopologues were used to correct the parameters of the IPF.

Regarding all the above mentioned results, in the future prospects it is planned to continue the work on the study of the IR spectra of the sulfur dioxide isotopologues, in particular:

- For ³²S¹⁸O₂ and ³²S¹⁶O¹⁸O molecules, to determine the quantitative absorption characteristics of all bands and obtain values of the effective dipole moment parameters, basing on the multispectral analysis.
- To continue the study of highly excited states of ${}^{M}S^{N}O^{K}O$ (M = 32, 33, 34, 36; N/K = 16, 17, 18).
- To calculate the IPF of the sulfur dioxide molecule based on high-resolution spectroscopic data for all isotopologues.

References

- P. Bani, C. Oppenheimer, J. C. Varekamp, T. Quinou, M. Lardy, S. Carn. Remarkable geochemical changes and degassing at Voui crater lake, Ambae volcano, Vanuatu. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 188(4):347–357, 2009.
- E. Venzk. Report on Ambae (Vanuatu): techreport. Bulletin of the Global Volcanism Network, Smithsonian Institution, 43(2), 2018.
- T. Shimonishi, T. Onaka, A. Kawamura, Yu. Aikawa. The detection of a hot molecular core in the Large Magellanic Cloud with ALMA. *The Astrophysical Journal*, 828(1):72, 2016.
- F. J. Lovas. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXII. Sulfur Dioxide (SO₂). Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14(2):395–488, 1985.
- 5. H. S. P. Muller and S. Brunken. Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide, SO₂, in its ground vibrational and first excited bending states, ν₂=0, 1, up to 2 THz. Journal of Molecular Spectroscopy, 232(2):213-222, 2005.
- L. Coudert, A. G. Maki, Wm. B. Olson. High-resolution measurements of the ν₂ and 2ν₂ - ν₂ bands of SO₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 124(2):437-442, 1987.
- J.-M. Flaud, A. Perrin, L. M. Salah, W. J. Lafferty, G. Guelachvili. A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of ³²S¹⁶O₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 160(1):272–278, 1993.
- B. Sumpf. Line intensity and self-broadening investigations in the 19 μm
 ν₂ band of SO₂. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 55(10):1931–1939, 1999.
- X. Huang, W. D. Schwenke, J. L. Timothy. Empirical infrared line lists for five SO₂ isotopologues: ^{32/33/34/36}S¹⁶O₂ and ³²S¹⁸O₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 311(2):19–24, 2015.

- 10. X. Huang, W. D. Schwenke, J. L. Timothy. Highly accurate potential energy surface, dipole moment surface, rovibrational energy levels, and infrared line list for ³²S¹⁶O₂ up to 8000 cm⁻¹. Journal of Molecular Spectroscopy, 140(11):114–117, 2014.
- J. Henningsen, A. Barbe, M.-R. D. Backer-Barilly. Revised molecular parameters for and from high resolution study of the infrared spectrum in the 7 8 μm wavelength region. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 109(15):2491–2510, 2008.
- W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, R. L. Sams, El Hadji Abib Ngom. High resolution analysis of the rotational levels of the (000), (010), (100), (001), (020), (110) and (011) vibrational states of ³⁴S¹⁶O₂. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 252(1):72–76, 2008.
- W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, El Hadji Abib Ngom, R. L. Sams. ³⁴S¹⁶O₂: 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. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 253(1):51–54, 2009.
- J.-M. Flaud, W. J. Lafferty, R. L. Sams. Line intensities for the ν₁, ν₃ and ν₁ + ν₃ bands of ³⁴SO₂. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 110(9/10):669–674, 2009.
- A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve, B. Duterage, N. Monnanteuil, J. Bellet. Spectre infrarouge haute résolution de la bande ν₁ + ν₃ de la molécule ³⁴S¹⁶O₂. Molecular Physics, 34(1):127–130, 1977.
- A. S. Pine, G. Dresselhaus, B. Palm, R. W. Davies, S. A. Clough. Analysis of the 4-μm ν₁+ν₃ combination band of SO₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 67(1-3):386-415, 1977.
- G. Guelachvili, O. Y. Naumenko, O. N. Ulenikov. Analysis of the SO₂ absorption Fourier spectrum in regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm⁻¹. Journal of Molecular Spectroscopy, 125(1):128–139, 1987.

- G. Guelachvili, O. Y. Naumenko, O. N. Ulenikov. On the analysis of some hyperweak absorption bands of SO₂ in the regions 1055 – 2000 and 2200 – 2550 cm⁻¹. Journal of Molecular Spectroscopy, 131(2):400–402, 1988.
- Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito, E. Hirota. Equilibrium structure and potential function of sulfur dioxide from the microwave spectrum in the excited vibrational state. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 13(1-4):95–118, 1964.
- R. van Riet. Contribution à l'étude du spectre de rotation des molécules SO₂ isotopes. Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 78:237–267, 1964.
- S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, I. N. Kozin, E. Klisch, G. Winnewisser, W. J. Lafferty, J.-M. Flaud. High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of SO₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 191(1):17–27, 1998.
- F. J. Lovas. Microwave spectral tables II. Triatomic molecules. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 7(4):1445–1750, 1978.
- 23. J. Lindenmayer, H. Jones, H. D. Rudolph. The ν₁ bands of ³²S¹⁸O₂ and ³⁴S¹⁸O₂ from infrared-microwave double resonance. Journal of Molecular Spectroscopy, 101(1):221–228, 1983.
- 24. J. Lindenmayer, H. Jones, T. Volker. Diode laser and IR-MW double resonance spectroscopy of the ν₁ band of ³²S¹⁸O₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 110(2):357–363, 1985.
- 25. J. Lindenmayer and H. Jones. Laser spectroscopy of sulfur dioxide: The ν_1 band of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ and the ν_3 band of ${}^{32}S^{18}O_2$. Journal of Molecular Spectroscopy, 126(1):58–62, 1987.
- 26. R. van Riet and G. Steenbeckeliers. Spectre de rotation de la molécule ³²S¹⁶O¹⁸O. Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 97(1):117–153, 1984.
- V. I. Minkin, B. Ya. Simkin, R. M. Minyaev. Theory of the structure of molecules. Feniks, Moscow, 1997. In Russian.
- M. Born, R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927.

- M. Born. Kopplung der Elektronen-und Kernbewegung in Molekeln und Kristallen. Nachr. Akad. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl. (IIa), 6:1–3, 1951.
- J. K. G. Watson. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian. *Molecular Physics*, 15(5):479–490, 1968.
- A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov. *Isotope Substitution in Polyatomic Molecules*. Nauka, Novosibirsk, 1985. In Russian.
- P. Bunker and P. Jensen. Molecular Symmetry and Spectroscopy. NRC Research Press, 1998.
- A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov. On isotope effects in polyatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 85(2):462–479, 1981.
- 34. L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Quantum Mechanics. Nauka, Moscow, 1974. In Russian.
- H. H. Nielsen. The Vibration-Rotation Energies of Molecules. Reviews of Modern Physics, 23(2):90–136, 1951.
- Yu. S. Makushkin, and O. N. Ulenikov. Isotopic relationships for polyatomic molecules. *Optics and Spectroscopy*, 39:629–636, 1975.
- G. Ya. Lubarskii. The Application of Group Theory in Physics. Physmathlit, M., 1958. In Russian.
- H. C. Longuet-Higgins. The symmetry groups of non-rigid molecules. *Molecular Physics*, 6(5):445–460, 1963.
- M. Quack. Detailed symmetry selection rules for reactive collisions. *Molecular Physics*, 34(2):477–504, 1977.
- J. K. G. Watson. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 46(5):1935–1949, 1967.
- 41. O. N. Ulenikov. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 119(1):144–152, 1986.
- 42. M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, B. Fridovich, K. Narahari Rao. Intensities

and Collision Broadening Parameters from Infrared Spectra. *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, 3:112, 1985.

- 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. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 257(2):137–156, 2009.
- 44. Iu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, A. I. Cheglokov. Symmetry and its applications to the problems of ro-vibrational molecular spectroscopy, volume 1. Tomsk State University, Tomsk, 1990. In Russian.
- G. Herzberg. Rotational and vibrational spectra of polyatomic molecules. IIL, Moscow, 1949. In Russian.
- L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krainov. Vibrational spectra of polyatomic molecules. Nauka, Moscow, 1970. In Russian.
- 47. L. M. Sverdlov. *Molecular vibrations*. Nauka, Moscow, 1972. In Russian.
- 48. O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, V.-M. Horneman. Re-analysis of the (100), (001), and (020) rotational structure of SO₂ on the basis of high resolution FTIR spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130:220–232, 2013.
- C. Camy-Peyret and J.-M. Flaud. The interacting states (030), (110), and (011) of H₂ ¹⁶O. Journal of Molecular Spectroscopy, 59(3):327–337, 1976.
- 50. N. Tasinato, P. Stoppa, A. P. Charmet, S. Giorgianni, A. Gambi. Modelling the anharmonic and Coriolis resonances within the six level polyad involving the ν₄ fundamental in the ro-vibrational spectrum of vinyl fluoride. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 113(11):1240–1249, 2012.
- 51. O. N. Ulenikov, R. N. Tolchenov, M. Koivusaari, S. Alanko, R. Anttila. High--Resolution Fourier Transform Spectra of CH₂D₂: Pentade of the Lowest Interacting Vibrational Bands ν₄(A₁), ν₇(B₁), ν₉(B₂), ν₅(A₂), and ν₃(A₁). Journal of Molecular Spectroscopy, 167(1):109–130, 1994.
- 52. A. G. Zyatkova, V. A. Zamotaeva, I. A. Konov. Study of the high resolution spectrum of the ν_2 band of sulfur dioxide. *Atmospheric and Oceanic Optics*,

3(4):263-267, 2018. In Russian.

- 53. V. A. Zamotaeva, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, C. Leroy, C. Sydow, S. Bauerecker. First detection of H₂³⁶S in the infrared region. In *The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts*, page 206, Bilbao, Spain, 2018.
- 54. V. A. Zamotaeva. High resolution FTIR spectrum of ³²S¹⁶O₂ in the region of the ν₂ and 2ν₂ - ν₂ bands: line intensities and half-widths. In XIX^e Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur. Book of Abstracts, page 59, Besançon, France, 2018.
- 55. S. Albert, K. K. Albert, M. Quack. Intensities and Collision Broadening Parameters from Infrared Spectra. *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, 2:965–1019, 2011.
- 56. J. A. Nwaboh, O. Werhahn, V. Ebert. Line strength and collisional broadening coefficients of H₂O at 2.7 μm for natural gas quality assurance applications. *Molecular Physics*, 112(18):2451–2461, 2014.
- H. Tran, N. H. Ngo, J. M. Hartmann. Erratum to «Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles». *Molecular Physics*, 134:104, 2013.
- 58. J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, H. Tran, N. F. Zobov, J. Buldyreva, C. D. Boone, M. D. De Vizia, L. Gianfrani, J.-M. Hartmann, R. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N. H. Ngo, O. L. Polyansky. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 86(12):1931–1943, 2014.
- S. Davis, M. C. Abrams, J. W. Brault. Fourier Transform Spectrometry, Academic Press, San Diego, 2001.
- H. M. Pickett. Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines. *The Journal of Chemical Physics*, 73(12):6090–6094, 1980.

- S. G. Rautian, T. T. Sobelman, J. M. Hartmann. The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines. *Soviet Physics Uspekhi*, 9(5):701–716, 1967.
- P. L. Varghese and R. K. Hanson. Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution. *Applied Optics*, 23(14):14, 1984.
- D. Papousek and H. R. Aliev. Molecular vibrational-rotational spectra. Elsevier Science Ltd, Prague, 1 edition, 1982.
- 64. J.-M. Flaud and C. Camy-Peyret. Vibration-Rotation Intensities in H₂O-Type Molecules Application to the 2ν₂, ν₁ and ν₃ Bands of H₂O. Journal of Molecular Spectroscopy, 55:278–310, 1975.
- 65. N. Tasinato, A. P. Charmet, P. Stoppa, S. Giorgianni, G. Buffa. N₂-, O₂and He-collision-induced broadening of sulfur dioxide ro-vibrational lines in the 9.2 μm atmospheric window. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 118:373–379, 2014.
- 66. L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. Mccann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 60(5):665–710, 1998.
- V. A. Zamotaeva, C. Leroy, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, S. I. Kuznetsov,
 O. N. Ulenikov, S. Bauerecker. Ro-vibrational study of the (030) state of sulfur dioxide. In 25th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts, page 277, Helsinki, Finland, 2017.
- 68. T. Ahonen, S. Alanko, V.-M. Horneman, M. Koivusaari, R. Paso, A.-M. Tolonen, R. Anttila. A long path cell for the Fourier spectrometer Bruker IFS 120 HR: application to the weak ν₁ + ν₂ and 3ν₂ bands of carbon disulfide. *Journal* of Molecular Spectroscopy, 181(2):279–286, 1997.

- O. N. Ulenikov, S.-M. Hu, E. S. Bekhtereva, G. A. Onopenko, S.-G. He, X.-H. Wang, J.-J. Zheng, Q.-S. Zhu. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of D₂O in the Region Near 0.97 μm. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210(1):18–27, 2001.
- 70. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, I. B. Bolotova, C. Leroy, V.-M. Horneman, S. Alanko. High resolution study of the ν₁ + 2ν₂ - ν₂ and 2ν₂ + ν₃ - ν₂ «hot» bands and ro-vibrational re-analysis of the ν₁ + ν₂ /ν₂ + ν₃/3ν₂ polyad of the ³²SO₂ molecule. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 112(3):486–512, 2011.
- 71. V. A. Zamotaeva, Yu. V. Krivchikova, S. A. Zhdanovich. High resolution analysis of S¹⁸O₂ spectrum: The ν₁ and ν₃ interacting bands. In *Abstracts* of XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy, page 25, Tomsk, Russia, 2015. Publishing House of IAO SB RAS.
- 72. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, V. A. Zamotaeva, S. Bauerecker, T. Buttersack, C. Sydow. High resolution analysis of S¹⁸O₂ and S¹⁶O¹⁸O spectrum: The ν₁ and ν₃ interacting bands. In 24th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Program and Abstracts, page 201, Dijon, France, 2015.
- 73. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, V. A. Zamotaeva, Yu. V. Krivchikova, I. A. Konov. Study of spectroscopic properties of XY₂ molecules on the basis of the high order operator perturbation theory. In 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts, page 258, Bologna, Italy, 2014.
- A. D. Bykov, S. Makushkin, O. N. Ulenikov. On the displacements of centers of vibration-rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 93(1):46–54, 1982.
- 75. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, V. A. Zamotaeva,
 S. I. Kuznetsov, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker. First high resolution analysis of the ν₁ + ν₂ and ν₂ + ν₃ bands of S¹⁸O₂. Journal of Quantitative

Spectroscopy and Radiative Transfer, 179:187–197, 2016.

- L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, C. E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, M. Rotger, M. Simeckova, M. A. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, J. V. Auwera. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9/10):533-572, 2009.
- 77. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, Yu. B. Morzhikova, T. Buttersack, C. Sydow, S. Bauerecker. High resolution analysis of ³²S¹⁸O₂ spectra: The ν₁ and ν₃ interacting bands. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 166:13–22, 2015.
- 78. V. N. Savchenko and O. N. Ulenikov. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of the irreducible tensorial set. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 20:67–83, 1987.
- 79. E. S. Bekhtereva, V. A. Zamotaeva, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, T. Buttersack, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker. High-resolution study of sulfur dioxide: ³²S¹⁸O₂ and ³²S¹⁶O¹⁸O in the region of 1800 - 2800 cm⁻¹. In 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts, page 60, Prague, Czech Republic, 2016.
- 80. V. A. Zamotaeva, Yu. S. Aslapovskaya, K. S. Vasil'ev, L. E. Fedotov, E. S. Bekhtereva, A. G. Ziatkova. Study of the high-resolution spectrum of the 2ν₃ band of the ³²S¹⁸O₂ molecule. *Russian Physics Journal*, 60(1):1–6, 2017.
- 81. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, V. A. Zamotaeva, E. A. Skl-

yarova, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker. First high resolution analysis of the $2\nu_1$, $2\nu_3$ and $\nu_1 + \nu_3$ bands of S¹⁸O₂. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 185:12–21, 2016.

- V. N. Saveliev and O. N. Ulenikov. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of irreducible tensorial sets. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 20(1):67–83, 1987.
- 83. V. A. Zamotaeva. Study of the absorption characteristics of transitions in the HOT 2ν₂ - ν₂ band of the ³⁴SO₂ molecule. *Russian Physics Journal*, 61(4):790–795, 2018.
- 84. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, V. A. Zamotaeva, T. Buttersack, C. Sydow, S. Bauerecker. Study of the high resolution spectrum of ³²S¹⁶O¹⁸O: The ν₁ and ν₃ band. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 168:29–39, 2016.
- 85. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, V. A. Zamotaeva, S. I. Kuznetsov, C. Sydow, S. Bauerecker. High resolution study of the rotational structure of doubly excited vibrational states of ³²S¹⁶O¹⁸O: The first analysis of the 2ν₁, ν₁+ν₃ and 2ν₃ bands. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 189:344–350, 2017.
- 86. O. N. Ulenikov, A. L. Fomchenko, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, C. Leroy. On the 'expanded local mode' approach applied to the methane molecule: isotopic substitution CH₂D₂←CH₄. *Molecular Physics*, 109(17-18):2111–2130, 2011.
- Y. S Efremov. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of Morse oscillators. Optics and Spectroscopy, 43:693–694, 1977.
- Y. S Efremov. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of the Sturm-Liouville equation for a Morse oscillato. Optics and Spectroscopy, 44:115–117, 1978.
- 89. T. J. Lee, J. M. L. Martin, P. R. Taylor. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for CH₄ and isotopomers. *The Journal of*

Chemical Physics, 102:254–261, 1995.

- 90. L. Halonen and T. Carrington. Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide. *The Journal of Chemical Physics*, 88:4171–4185, 1988.
- 91. J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns. The vibration-rotation problem in triatomic molecules allowing for a large-amplitude bending vibration. *Journal* of Molecular Spectroscopy, 34:136–172, 1970.
- 92. E. S. Bekhtereva. High resolution spectroscopy and internal dynamics of molecules : doctoral dissertation (phys.-math. sciences: 01.04.02). TSU, Tomsk, 2008. In Russian.
- 93. P. A. Glushkov, E. S. Bekhtereva, V. A. Zamotaeva, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker, C. Leroy. Sulfur dioxide intramolecular potential function: multi-isotopic calculations. In 26th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts, page 331, Dijon, France, 2019.
- 94. J. Zuniga, A. Bastida, A. Requena. Optimal generalized internal vibrational coordinates and potential energy surface for the ground electronic state of SO₂. The Journal of Chemical Physics, 115(1):254–261, 2001.
- 95. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, I. B. Bolotova, I. A. Konov, V.-M. Horneman, C. Leroy. High resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600–2900 cm⁻¹ region: 2ν₃, ν₂ + 2ν₃ - ν₂ and 2ν₁ - ν₂ bands. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 113(7):500–517, 2012.
- 96. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, A. S. Belova, S. Bauerecker, C. Maul, C. Sydow, V.-M. Horneman. High resolution analysis of the (111) vibrational state of SO₂. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 144:1–10, 2014.
- 97. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, V.-M. Horneman, S. Alanko, O. V. Gromova. High resolution study of the 3ν₁ band of SO₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 255(2):111–121, 2009.

- 98. 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. Molecular Physics, 108(10):1253–1261, 2010.
- 99. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, T. Buttersack, C. Sydow,
 S. Bauerecker. High resolution FTIR study of ³⁴S¹⁶O₂: Re-analysis of the bands ν₁ + ν₂, ν₂ + ν₃ and first analysis of the hot band 2ν₂ + ν₃ ν₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 319:17–25, 2016.
- 100. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, T. Buttersack, C. Sydow,
 S. Bauerecker. High resolution FTIR study of ³⁴S¹⁶O₂: The bands 2ν₁, ν₁+ν₃,
 ν₁ + ν₂ + ν₃ ν₂ and ν₁ + ν₂ + ν₃. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 169:49–57, 2016.
- O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, A. L. Fomchenko, C. Sydow,
 S. Bauerecker. First high resolution analysis of the 3ν₁ band of ³⁴S¹⁶O₂. Journal of Molecular Spectroscopy, 319:50–54, 2016.
- 102. F. Gueye, L. Manceron, A. Perrin, F. Kwabia Tchana, J. Demaison. First far-infrared high-resolution analysis of the ν_2 band of sulphur dioxide ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ and ${}^{32}S^{18}O_2$. *Molecular Physics*, 114(19):2769–2776, 2016.
- 103. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, Yu. B. Morzhikova, C. Maul,
 C. Sydow, S. Bauerecker. Study of highly excited ro-vibrational states of S¹⁸O₂ from «hot» transitions: The bands ν₁ + ν₂ + ν₃ ν₂, 2ν₁ + ν₂ ν₂, and
 2ν₂ + ν₃ ν₂. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 196:159–164, 2017.
- 104. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, V.-M. Horneman, C. Sydow, S. Bauerecker. High resolution FTIR spectroscopy of sulfur dioxide in the 1550–1950 cm⁻¹ region: First analysis of the ν₁+ν₂/ν₂+ν₃ bands of ³²S¹⁶O¹⁸O and experimental line intensities of ro-vibrational transitions in the ν₁+ν₂/ν₂+ ν₃ bands of ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ and ³²S¹⁶O¹⁸O. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 203:377–391, 2017.
- 105. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, A. G. Ziatkova, E. A. Skl-

170

yarova, S. I. Kuznetsov, C. Sydow, S. Bauerecker. First rotational analysis of the (111) and (021) vibrational state of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ from the «hot» $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 202:98–103, 2017.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Университет Бургундии — Франш-Конте

На правах рукописи

Замотаева Валерия Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ИЗОТОПОЛОГОВ ДИОКСИДА СЕРЫ

01.04.05 — Оптика

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,

профессор Уленеков Олег Николаевич

Habilitation à diriger des recherches, Professeur des Universités Леруа Клод

Томск — Дижон — 2019

Оглавление

Введен	ие	4
Глава	1. Некоторые сведения из физики молекул и колебательно-	-
вра	щательной теории	16
1.1.	Приближение Борна-Оппенгеймера	16
1.2.	Гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах	23
1.3.	Изотопический эффект при замещении тяжёлых атомов	29
1.4.	Элементы теории групп: C_s и C_{2v}	35
1.5.	Вращательная структура невырожденного колебательного состо-	
	яния молекулы	42
1.6.	Интенсивность линии	48
Глава 2	2. Исследование спектров симметричных изотопологов ди-	-
OKCI	ида серы: ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$	50
2.1.	Общие свойства молекулы диоксида серы	50
2.2.	Модель гамильтониана	55
2.3.	Экспериментальные детали	58
2.4.	ИК анализ фундаментальной полосы $ u_2$ материнской молекулы:	
	интенсивности, коэффициенты уширения и положения спектраль-	
	ных линий поглощения	60
2.5.	Исследование спектра материнской молекулы в районе второго	
	деформационного обертона	79
2.6.	Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фун-	
	даментальных полос $ u_1$ и $ u_3$ молекулы ${}^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2$	86
2.7.	Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих ком-	
	бинационных полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$	100
2.8.	Исследование колебательных полос $2\nu_1, 2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы	
	$^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2$	113

2.9.	Исследование спектра изотополога ${ m ^{34}S^{16}O_2}$ в районе «горячей»
	полосы $2\nu_2 - \nu_2$
Глава	3. Исследование спектров несимметричного изотополога
дио	ксида серы: ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O
3.1.	Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фун-
	даментальных полос ν_1 и ν_3 молекулы ${}^{32}S^{16}O^{18}O$
3.2.	Исследование вращательной структуры дважды возбуждённых
	колебательных состояний молекулы ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O
Глава	4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида
Глава сер	4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида ы
Глава сер 4.1.	4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида ы
Глава серя 4.1. 4.2.	 4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида ы
Глава сер 4.1. 4.2.	4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида ы 153 ы 153 Представление молекулярного гамильтониана в R_i координатах 153 Гамильтониан многоатомной молекулы в изотопически инвари- антных координатах 162
Глава сер 4.1. 4.2. 4.3.	4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида 153 ы 153 ы 153 Представление молекулярного гамильтониана в R_i координатах 153 Гамильтониан многоатомной молекулы в изотопически инвари- 162 ВПФ молекулы диоксида серы 164
Глава сер 4.1. 4.2. 4.3. Заклю	4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида 153 ы 153 Представление молекулярного гамильтониана в R_i координатах 153 Гамильтониан многоатомной молекулы в изотопически инвари- 162 ВПФ молекулы диоксида серы 164 чение 170

3

Введение

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

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

Интерес к изучению диоксида серы усиливается с каждым годом. Так из сообщения NASA Earth Observatory только за 2018 год за время своей активности вулкан Манаро Воуи (или Аоба) [1] выбросил в верхний слой тропосферы и стратосферу по крайней мере 400 тысяч тонн SO₂ в июле в наиболее активной фазе извержения и не менее 600 тысяч тонн всего за год — это в три раза больше, чем за все извержения 2017 года в совокупности [2]. Продолжая рассуждения об экологии, деятельность человека приводит к загрязнению серой окружающей среды в несколько раз превосходящей природное. По причине образования в огромных количествах в виде отходов (сжигание угольного горючего, нефти и природного газа; выплавка металлов и изготовление серной кислоты) диоксид серы является одним из ведущих газов, загрязняющих атмосферу. Он способствует образованию смога и представляет собой серьезную угрозу для здоровья дыхательной системы, возникновению онкологии органов пищеварения. SO₂, выбрасываемый в атмосферу, «живёт» недолго, но в процессе реакций превращается в сульфатные аэрозоли, H₂SO₄, что имеет положительный аспект, так как данное явление даёт охлаждающий эффект для климата, в виде уменьшения воздействия парниковых газов (метан, диоксид углерода) на рост атмосферной температуры. Со стороны планетологии изучение спектров диоксида серы очень важно, так как его содержание в атмосфере Венеры превосходит в миллион раз земное. В свою очередь, следы различных изотопологов двуокиси серы были зафиксированы за пределами Млечного пути, в частности, в галактике-спутнике «Большое Магелланово Облако» [3].

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

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

5

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

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

Степень разработанности темы исследования. Молекула ³²S¹⁶O₂. Чтобы не перечислять все публикации по этой молекуле, а их по сравнению с другими модификациями диоксида серы большинство, ниже будут рассмотрены работы, относящиеся к диапазону, где локализовано фундаментальное сотояние (010), которое также было изучено в данной работе. Вращательная структура колебательного состояния (010) обсуждалась ранее в статьях [4–7]. В статье [7] инфракрасные спектры были детально проанализированы более 25 лет назад на основе 639 экспериментальных уровней энергии, полученных из спектров, снятых с разрешением $0,005 \text{ см}^{-1}$. Высокоточное микроволновое/ субмиллиметровое волновое исследование было проделано Мюллером и Брюнкеном в 2005 году [5]. Анализ же интенсивностей и полуширин колебательно-вращательных переходов полосы ν_2 был осуществлён единожды в 1999 году [8]. Также должна быть упомянута относительно недавняя работа [9], где положения линий, в частности полосы ν_2 , были оценены по эмпирически переопределённой поверхности потенциальной энергии для молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$, Ames-1, [10]. Хотя спектроскопические исследования молекулы диоксида серы проводились в течение многих лет в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях, представленный в данной работе анализ очень слабого второго деформационного обертона, $3\nu_2$, был проведён впервые.

Молекула ³⁴S¹⁶O₂. Изотополог ³⁴S¹⁶O₂ занимает второе место по распространённости в природе после материнской молекулы, ³²S¹⁶O₂. Относительно недавно, инфракрасные спектры данной модификации были изучены в работах Хеннингсена и др. [11], также в ряде работ Лафферти и др. [12–14]. Ранее, 1970 – 1980 гг., некоторые аспекты спектров высокого разрешения молекулы ${}^{34}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$ также обсуждались в работах Барба и др. [15], Пинета и др. [16], и Гуэлечвили и др. [17; 18]. В работах [19–21] были рассмотрены микроволновые спектры. Очень слабая «горячая» полоса $2\nu_2 - \nu_2$, рассмотренная в данной работе, ло-кализующаяся в диапазоне 350–850 см⁻¹, была записана и проанализирована впервые.

Молекула ³²S¹⁸O₂. Спектры высокого разрешения данной модификации диоксида серы исследовались ранее в работах [22-25]. В работе [22] приведены микроволновые данные о 34 переходах основного колебательного состояния (000) и 18 переходах состояния (010), а также рассчитаны вращательные постоянные этих состояний. В рамках работы [23] методом спектроскопии двойного резонанса были зарегистрированы 11 микроволновых переходов (из них 5 переходов для основного колебательного состояния и 6 переходов для состояния (100)), 3 инфракрасных перехода для (100), а также 8 микроволновых переходов состояния (100) традиционным методом. Основываясь на данных о состоянии (100) (14 микроволновых и 3 инфракрасных перехода), в этой работе впервые были определены спектроскопические постоянные невысоких порядков данного состояния молекулы ³²S¹⁸O₂. В работе [24] Линденмайером и др. методом спектроскопии двойного резонанса были зарегистрированы 8 микроволновых переходов для основного колебательного состояния и 6 микроволновых переходов для состояния (100), а также 241 инфракрасный переход полосы ν_1 . Было проведено совместное решение обратной спектроскопической задачи (ОСЗ) для 241 инфракрасного перехода полосы ν_1 , 39 вращательных переходов основного состояния и 11 вращательных переходов состояния (100). Оказалось, что является необходимым учитывать влияние центробежных поправок более высоких порядков, чем это было сделано ранее в [23]. В работе [25] исследовалась полоса ν_3 молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$. Было зарегистрировано 112 инфракрасных переходов с точностью $\pm 0,001 \text{ см}^{-1}$. На этой основе были впервые определены спектроскопические постоянные полосы ν_3 молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$, а также равновесные параметры этой молекулы. Следует также отметить, что во всех вышеперечисленных работах не учитывалось резонансное взаимодействие между упомянутыми полосами. Это дает основание полагать, что ранее полученные в работах [24; 25] параметры могут быть соответствующим образом улучшены.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что до настоящего времени спектры высокого разрешения изотополога ³²S¹⁸O₂ были проанализированы только в нескольких публикациях. А комбинационные полосы $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ и дважды возбуждённые $2\nu_1$, $2\nu_3$ были изучены только для молекул ³²S¹⁶O₂ и ³⁴S¹⁶O₂ и в данной работе представлены впервые для ³²S¹⁸O₂.

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

именно, были определены более точные значения параметров вращательного и центробежного искажения. Однако, информация об исследовании изотополога ³²S¹⁶O¹⁸O в инфракрасной части спектра ранее не упоминается в научной литературе, что ещё раз говорит об уникальности и необходимости данного исследования.

Цели и задачи диссертационной работы:

Таким образом, **целью** данной диссертационной работы является исследование спектров высокого разрешения молекулы диоксида серы и её изотопологов и на этой основе определение фундаментальных характеристик молекулы SO₂.

Для реализации текущей цели были поставлены следующие задачи:

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

Методология и методы исследования. При выполнении данной работы были использованы некоторые основные задачи и методы квантовой механики, включающие теорию углового момента, результаты решения задачи об одномерном гармоническом осцилляторе и жестком ротаторе, теорию возмуще-
ний, а именно ее проекционная формулировка в операторной форме. Из математических приложений, необходимых для выполнения работы, использовалась теория групп. В основе численных расчетных схем лежат варационный метод и метод наименьших квадратов. Алгоритмы для выполнения количественных расчетов и аналитические выкладки осуществлялись на языке программирования FORTFAN и в математической аналитической среде MAPLE. Методы Фурье-спектроскопии были использованы для реализации экспериментальной части исследования.

Научные положения, выносимые на защиту:

- 1. Соотношение $P'_{ij} = (\alpha_A)^i (\alpha_C)^j P_{ij}$, полученное на основании изотопических свойств, где $\alpha_A = \frac{A'}{A}$, $\alpha_C = \frac{C'}{C}$, а A/C, A'/C' – вращательные постоянные изотополога и материнской молекулы соответственно, позволяет предсказывать спектроскопические параметры симметрично-замещённого изотополога с точностью не хуже 5–10 % для Δ - и H- параметров.
- 2. Описание колебательно-вращательной структуры первой гексады резонирующих колебательно-вращательных состояний в молекуле ${}^{32}S^{18}O_2$ со среднеквадратичным отклонением $1,74 \times 10^{-4}$ см⁻¹ возможно при условиях: 1) учёта в диагональных блоках гамильтониана Уотсона десятых степеней операторов J и J_z при описании переходов со значениями $J \leq 50$ и $K_a \leq 15; 2$) включении в модель главных вкладов резонансов типа Ферми, рассчитанных на основании потенциальной функции и фиксированных в процессе весовой подгонки.
- 3. Предложенный в работе подход, заключающийся в определённом выборе Морзе-подобных координат позволяет с точностью не хуже 0,02 см⁻¹ воспроизводить колебательную структуру всех известных на настоящий момент изотопологов диоксида серы.

Степень достоверности результатов подтверждается:

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

рии;

- В тех случаях, когда это было возможно, согласием результатов проведённых исследований с данными, полученными в работах других авторов.
 Научная новизна работы определяется следующим:
- Впервые с высоким разрешением зарегистрированы инфракрасные Фурьеспектры изотопологов диоксида серы, ³²S¹⁸O₂ и ³²S¹⁶O¹⁸O, в диапазоне комбинационных и обертонных полос;
- Впервые выполнен анализ тонкой структуры ряда колебательно-вращательных полос поглощения молекулы диоксида серы и её многообразных изотопических модификаций;
- Впервые получены параметры эффективных гамильтонианов полиад взаимодействующих состояний для молекул ³²S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ и ³²S¹⁶O¹⁸O, позволяющие восстановить с экспериментальной точностью колебательновращательную структуру исследуемых спектров;
- Впервые выполнен мульти-изотопический расчёт внутримолекулярной потенциальной функции диоксида серы, учитывающий колебательные центры и колебательно-вращательные уровни основного и возбужденных состояний как симметрично-замещённых модификаций ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂, так и несимметрично-замещённой модификации ³²S¹⁶O¹⁸O.

Практическая и теоретическая значимость работы. Результаты исследований колебательно-вращательных спектров молекул ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$ и ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ чрезвычайно востребованы астрофизическими лабораториями, изучающими динамику развития планет и газово-пылевых облаков в межзвездном пространстве. Также, получаемые количественные данные важны для прикладных задач атмосферной оптики и газоанализа. В международном сообществе существуют базы спектроскопических данных, такие, как HITRAN и GEISA, которые регулярно пополняются, в том числе информацией, полученной в ходе исследований, выполненных в диссертационной работе. Полученная в работе высокоточная информация может служить основой для верификации и корректировки параметров внутримолекулярного силового поля диоксида серы, определяемых как полуэмпирическими, так и квантово-химическими методами, например *ab initio*.

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

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

Апробация результатов работы. Основные сведения, включённые в диссертационную работу, обсуждались и докладывались на следующих международных научных коллоквиумах и конференциях: The 26^{th} International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 26-30, 2019); XIX^e Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur (Besançon, France, June 11–12, 2018); The 25^{th} International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Bilbao, Spain, September 3–7, 2018); The 25^{th} International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Helsinki, Finland, August 20-25, 2017); The 24^{th} International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, Czech Republic, August 30 – September 3, 2016); The 24^{th} Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 24–28, 2015); The XVIIIth Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Tomsk, Russia, June 30 – July 4, 2015).

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

Личный вклад автора.

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

Объём и структура диссертационной работы. Работа состоит из вве-

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

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

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

Во **второй главе** представлен анализ инфракрасных Фурье-спектров симметричных изотопологов диоксида серы, ³²S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ и ³⁴S¹⁶O₂, в области фундаментальных, комбинационных, обертонных и горячих полос, многие из которых изучались впервые.

14

В **третьей главе** представлен впервые проведённый анализ инфракрасных Фурье-спектров несимметричного изотополога диоксида серы ³²S¹⁶O¹⁸O. Для пяти колебательно-вращательных состояний, локализующихся в изучаемых спектральных областях, было обнаружено более 16 000 ИК переходов.

Четвертая глава диссертации посвящена рассмотрению задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции (ВПФ) диоксида серы на основе использования высокоточных данных об изотопологах ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{32}S^{16}O^{18}O_3$, как имеющихся в литературе, так и полученных в рамках данной работы.

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

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

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

1.1. Приближение Борна-Оппенгеймера

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 + \sum_{\beta=>-\infty}^{N} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i=->-j}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}},$$

$$(1.1)$$

где индексы α, β принадлежат атомным ядрам, а индексы i, j относятся к электронам, а также были введены обозначения $R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|$ и $R_{i\alpha} = |\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\alpha}|$ и $r_{ij} = |\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|$. Ввиду того, что гамильтониан молекулы (1.1) зависит не только от координат электронов, но и ядерных координат, полная волновая функция системы должна содержать как электронные, так и ядерные координаты $\Psi(r, R)$. Это значительно усложняет задачу математического поиска волновой функции. Поэтому в конкретных расчётах молекулярных характеристик стремятся обычно к раздельному рассмотрению движения ядер и электронов.

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

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

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

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

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

где

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

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

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
 - потенциальная энергия взаимодействия электронов. (1.6)

Введем обозначения:

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

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

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

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

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

Если учесть, что

$$\nabla_{\alpha}^{2}\Psi_{e}\Psi_{n} = \Psi_{e}\nabla_{\alpha}^{2}\Psi_{n} + 2\nabla_{\alpha}\Psi_{e}\nabla_{\alpha}\Psi_{n} + \Psi_{n}\nabla_{\alpha}^{2}\Psi_{e}; \qquad (1.10)$$

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

уравнение (1.3) можно переписать в виде:

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

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

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

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

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

$$(H_n + E_e)\Psi_n = E\Psi_n. \tag{1.14}$$

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

$$E = E_e + E_n. \tag{1.15}$$

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

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

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \tag{1.16}$$

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

$$\Psi(r,R) = \sum_{l} \Psi_l^n(R) \Psi_l^e(r,R), \qquad (1.17)$$

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

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

где интегрирование проводится по координатам всех электронов.

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

$$\sum_{l} \left\{ (H_{e} - E) \Psi_{l}^{n}(R) \Psi_{l}^{e}(r, R) + \Psi_{l}^{e}(r, R) \times \left(-\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} \Psi_{l}^{n}(R) - \hbar^{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} ([\nabla_{\alpha} \Psi_{l}^{n}(R)] [\nabla_{\alpha} \Psi_{l}^{e}(r, R)]) + \Psi_{l}^{n}(R) \left(-\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} \Psi_{l}^{e}(r, R) \right) \right) \right\} = 0 \quad (1.19)$$

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

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

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

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

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

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

Система уравнений (1.22) отличается от (1.14) на величину Λ_{ll} , и приближение, основанное на решении (1.22), называют *адиабатическим* в отличии от приближения Борна-Оппенгеймера. Таким образом, с точки зрения теории возмущения Шрёдингера, приближение Борна-Оппенгеймера является нулевым приближением к точному решению уравнения (1.20), учет адиабатической поправки Λ_{ll} отвечает учету возмущения первого порядка, а учет недиагональных элементов $\Lambda_{ll'}$, отвечающих взаимодействию различных электронных состояний, характеризует поправку более высокого порядка. Применение адиабатического приближения связано с малостью возмущающего вклада $\Lambda_{ll'}$. Для случая устойчивых многоатомных молекул существует простой критерий применимости адиабатического приближения:

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

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

1.2. Гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах

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

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

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

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

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

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

 $G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \zeta^{\alpha}_{\lambda\mu} Q_{\lambda} P_{\mu}$ - компоненты колебательного углового момета;

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

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

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

 J_{α} - компоненты оператора полного углового момента;

$$\mu_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^{\prime-1},\tag{1.27}$$

где

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I^{0}_{\gamma\delta}{}^{-1} I''_{\delta\beta}, \qquad (1.28)$$

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

$$I^{0}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} m_N \left| \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \right| \left(r^{0}_{N\gamma}{}^2 + r^{0}_{N\delta}{}^2 \right), \tag{1.30}$$

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

Молекула типа XY₂ является нелинейной трёхатомной молекулой, группа молекулярной симметрии которой состоит из четырёх элементов: 1) единичный элемент E; 2) перестановка одинаковых ядер (23); 3) инверсия E^* ; 4) перестановка ядер 2 и 3 с последующей инверсией (23)*. Очевидно, эта группа изоморфна точечной группе симметрии C_{2v}, имеющей также четыре операции симметрии: $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}$. Более подробно эта информация изложена в Разделе 1.4. Сами же константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ получаются аналитически [31] (см. Таблицу 1.1, где $0 \le A \le 1/2$ – произвольный параметр, который может быть определён из сравнения гармонических частот основной молекулы и какой-либо из её изотопных модификаций).



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

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

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

λ	α	Ν	$l_{Nlpha\lambda}$
1	Z	1	0
		2	$A^{1/2} = \cos \gamma / \sqrt{2}$
		-3	$-A^{1/2} = -\cos \gamma/\sqrt{2}$
			$\frac{1}{\left(2m\right)^{1/2}}$
1	х	1	$\left\{\frac{2m}{M+2m}(1-2A)\right\} = \sin\gamma\sin\delta$
		2	$(M(1 \circ A))^{1/2}$
		$\frac{2}{3}$	$-\left\{\frac{M(1-2A)}{2(M+2m)}\right\}^{\prime} = -\sin\gamma\cos\delta/\sqrt{2}$
2	Z	1	0
		2	$\left(\frac{1-2A}{2}\right)^{1/2} = \sin\gamma/\sqrt{2}$
		3	$-(\frac{1-2A}{2})^{1/2} = -\sin\gamma/\sqrt{2}$
2	X	1	$-\left(\frac{4Am}{M+2m}\right)^{1/2} = -\cos\gamma\sin\delta$
		2	$(\Lambda M \rightarrow 1/2$
		$\frac{2}{3}$	$\left(\frac{AM}{M+2m}\right) = \cos\gamma\cos\delta/\sqrt{2}$
3	Z	1	$\left(\frac{2m\mathrm{sin}^2\alpha_e}{M+2m\mathrm{sin}^2\alpha_e}\right)^{1/2} = \mathrm{sin}\gamma$
		2	$M_{circ}^2 = 1/2$
		- 3	$-\left(\frac{M\sin\alpha_e}{2M+4m\sin^2\alpha_e}\right) = -\cos\tau\sin\alpha_e/\sqrt{2}$
3	Х	1	0
		2	$\left(\frac{M\cos^2\alpha_e}{2M+4m\sin^2\alpha_e}\right)^{1/2} = \cos\tau\cos\alpha_e/\sqrt{2}$
		3	$-\left(\frac{M\cos^2\alpha_e}{2M+4m\sin^2\alpha_e}\right)^{1/2} = -\cos\tau\cos\alpha_e/\sqrt{2}$
λ	y	Ν	0

Таблица 1.1. – Константы форм колебани
й $l_{N\alpha\lambda}$ молекулы типа XY2 симметрии \mathbf{C}_{2v}

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

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

$$a_{1}^{xx} \equiv 2I_{x}^{0\frac{1}{2}} \cos \gamma;$$

$$a_{1}^{zz} \equiv 2I_{z}^{0\frac{1}{2}} \sin \gamma;$$

$$a_{1}^{yy} \equiv 2I_{y}^{0\frac{1}{2}} \xi_{23};$$

$$a_{2}^{xx} \equiv 2I_{x}^{0\frac{1}{2}} \sin \gamma;$$

$$a_{2}^{zz} \equiv -2I_{z}^{0\frac{1}{2}} \cos \gamma;$$

$$a_{2}^{yy} \equiv -2I_{y}^{0\frac{1}{2}} \xi_{13};$$

$$a_{3}^{xz} = a_{3}^{zx} \equiv -2(I_{x}^{0}I_{z}^{0}/I_{y}^{0})^{\frac{1}{2}}.$$
(1.34)

Потенциальная функция (1.25), как и любая составная часть гамильтониана (1.24), должна оставаться инвариантной при операциях из группы симметрии молекулы. Поскольку у молекулы типа XY₂ координаты q_1 и q_2 полносимметричные, а q_3 – антисимметричная, в сумме $\sum_{\lambda...\mu} k_{\lambda...\mu} q_{\lambda} \dots q_{\mu}$ могут присутствовать только такие слагаемые, в которых координата q_3 входит четное число раз (см. Рисунок 1.1). Координаты же q_1 и q_2 могут входить в слагаемые как четное, так и нечетное число раз. В итоге нетрудно определить все отличные от нуля ангармонические постоянные $k_{\lambda...\mu}$ (см. Таблица 1.2).

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

Таблица 1.2. – Отличные от нуля ангармонические постоянные

1.3. Изотопический эффект при замещении тяжёлых атомов

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

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

$$H^{is} = H + \Delta H, \tag{1.35}$$

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

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

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

$$\mu_N = \frac{m'_N - m_N}{m'_N},\tag{1.37}$$

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

ветственно.

Обозначим максимальное абсолютное значение μ_N через ϵ

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

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

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

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

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

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

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

Поскольку в данном случае рассматривается влияние изотопического замещения на сдвиг колебательно-вращательных полос, и в дальнейших уравнениях рассматривается только колебательная часть гамильтониана (1.35), таким образом, оператор H из (1.35) можно представить, как разложение по степеням малого параметра χ (см. [34])

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \chi^n H_n$$

$$\equiv \frac{1}{2} \sum_{\lambda} p_{\lambda}^2 + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} q_{\lambda}^2 + v_{anh} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} G_{\alpha} G_{\beta} - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}, \quad (1.41)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Уравнение (1.47) можно переписать в виде

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

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

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

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

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

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

резонанса Дарлинга–Деннисона в молекулах типа XY_2 симметри
и C_{2v}

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

и для резонанса Ферми такого же типа молекул

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

Как пример, из уравнения (1.50) можно получить сдвиг центра полосы $2\nu_1$ молекулы типа XY₂ симметрии C_{2v} (резонанс Дарлинга-Деннисона между состояниями (200) и (002)):

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

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

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

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

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

$$L = L_1 + L_2 + \dots + L_m, \tag{1.55}$$

каждое из которых преобразуется по некоторому неприводимому представлению группы *G*.

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

представлению T^v , то имеет место равенство

$$T = \sum_{v} a_{v} T^{(v)}, \qquad (1.56)$$

где суммирование идёт по всем неэквивалентным неприводимым представлениям группы *G*.

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

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

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

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

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

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

теореме ортогональности

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

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

 число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу классов сопряжённых элементов;

 сумма квадратов размерностей неэквивалентных неприводимых представлений группы равна порядку группы (*meopema Берсайда*). Поэтому если группа содержит *n* классов сопряжённых элементов, то

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

Группа симметрии таких молекул, как ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . Эта группа содержит четыре элемента – единичный E, поворот C_2 и две плоскости σ_{xz} и σ_{yz} , которые проходят через ось C_2 (ось Z). Каждый элемент группы образует класс, поэтому группа C_{2v} содержит четыре неприводимых представления. Из (1.61) следует, что

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

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

$$E\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \quad C_{2}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \quad (1.63)$$

$$\sigma_{xz}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \quad \sigma_{yz}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}.$$

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

По одному неприводимому представлению преобразуется одномерный полярный вектор *x*:

$$E \cdot (x) = 1 \cdot (x), \quad C_2 \cdot (x) = -1 \cdot (x), \quad \sigma_{xz} \cdot (x) = 1 \cdot (x),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (x) = -1 \cdot (x);$$

(1.64)

по другому – вектор y:

$$E \cdot (y) = 1 \cdot (y), \quad C_2 \cdot (y) = -1 \cdot (y), \quad \sigma_{xz} \cdot (y) = -1 \cdot (y),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (y) = 1 \cdot (y);$$

(1.65)

Предст.		C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	Базис
C_{2v}	M_{S4}	M_{S4}	E	(12)	E^{+}	$(1 2)^*$	
	1		2	3	4	5	6
A_1	A^+		1	1	1	1	z
A_2	A^{-}		1	1	-1	-1	R_z
B_1	B^{-}		1	-1	-1	1	x, R_y
B_2	B^+		1	-1	1	-1	y, R_x

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

по другому – вектор z:

$$E \cdot (z) = 1 \cdot (z), \quad C_2 \cdot (z) = 1 \cdot (z), \quad \sigma_{xz} \cdot (z) = 1 \cdot (z),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (z) = 1 \cdot (z);$$

(1.66)

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

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

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

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

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

$$E \cdot (R_z) = 1 \cdot (R_z), \quad C_2 \cdot (R_z) = 1 \cdot (R_z), \quad \sigma_{xz} \cdot (R_z) = -1 \cdot (R_z),$$

$$\sigma_{yz} \cdot (R_z) = -1 \cdot (R_z).$$
(1.68)

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

На Рисунке 1.2 можно видеть схематическое представление молекулы SO₂ с условным обозначением осей, использованным в настоящей работе. Символы без штрихов относятся к определениям осей для группы симметрии C_{2v}, используемой в классификации колебательных мод. Символы со штрихами (z =



Рисунок 1.2. – Схематическое представление SO₂ с условным обозначением осей, использованным в настоящей работе.

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

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

Предс	T. C_s	E	$\sigma_h \\ E^*$	Базис
$C_s \qquad C_s$	$C_s(M)$	Ŀ		
1		2	3	4
A'	$\begin{array}{c} A^+ \\ A^- \end{array}$	1 1	1 -1	x, y, R_z z, R_x, R_y

Таблица 1.4. – Таблица характеров группы C_s

1.5. Вращательная структура невырожденного колебательного состояния молекулы

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

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

$$\widehat{H}\psi_{\alpha} = E_{\alpha}\psi_{\alpha},\tag{1.69}$$

где ψ_{α} – вращательная волновая функция, \widehat{H} – гамильтониан [39; 40], имеющий

вид:

$$\begin{split} H_{vv} &= E^{v} + [A^{v} - \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})]J_{z}^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})J^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} - C^{v})J_{xy}^{2} \\ &- \Delta_{K}^{v}J_{z}^{4} - \Delta_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{2} - \Delta_{J}^{v}J^{4} - \delta_{K}^{v}[J_{z}^{2}, J_{xy}^{2}] - 2\delta_{J}^{v}J^{2}J_{xy}^{2} \\ &+ H_{K}^{v}J_{z}^{6} + H_{KJ}^{v}J_{z}^{4}J^{2} + H_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{4} + H_{J}^{v}J^{6} + [J_{xy}^{2}, h_{K}^{v}J_{z}^{4} + h_{JK}^{v}J^{2}J_{z}^{2} + h_{J}^{v}J^{4}] \\ &+ L_{K}^{v}J_{z}^{8} + L_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{2} + L_{JK}^{v}J_{z}^{4}J^{4} + L_{KJJ}^{v}J_{z}^{2}J^{6} + L_{J}^{v}J^{8} \\ &+ [J_{xy}^{2}, l_{K}^{v}J_{z}^{6} + l_{KJ}^{v}J^{2}J_{z}^{4} + l_{JK}^{v}J^{4}J_{z}^{2} + l_{J}^{v}J^{6}] + \dots, \\ &+ P_{K}^{v}J_{z}^{10} + P_{KKKJ}^{v}J_{z}^{8}J^{2} + P_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{4} + P_{JJK}^{v}J_{z}^{4}J^{6} \\ &+ S_{K}^{v}J_{z}^{12} + S_{KKKKJ}^{v}J_{z}^{10}J^{2} + \dots \end{split}$$

$$\tag{1.70}$$

В формуле (1.70):

$$J_{xy}^{2} = J_{x}^{2} - J_{y}^{2},$$

$$J^{2} = \sum_{\alpha} J_{\alpha}^{2};$$
(1.71)

Е – колебательная энергия;

A, B, C – вращательные постоянные;

 $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J, \delta_K, \delta_J$ – квартичные центробежные постоянные; $H_K, H_{KJ}, H_{JK}, H_J, h_K, h_J, h_{JK}$ – секстичные центробежные постоянные и т. д.; J^2 – оператор квадрата полного углового момента, а J_x, J_y, J_z - компоненты оператора полного углового момента, при этом, известно, что выполняется:

$$J^{2} |J, k\rangle = J(J+1) |J, k\rangle,$$

$$J_{z} |J, k\rangle = k |J, k\rangle,$$

$$(J_{x} \pm iJ_{y}) |J, k\rangle = \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)]} |J, k \pm 1\rangle.$$
(1.72)

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

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

$$|J, K, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|J, K\rangle + (-1)^{\gamma} |J, -K\rangle], K \neq 0$$

$$|J, 0, 0\rangle = |J0\rangle, \qquad (1.73)$$

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

функция.

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

$$J = 1 \quad J = 2 \quad J = 3 \quad \dots$$

$$J = 1 \quad W_{11} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$J = 2 \quad 0 \quad W_{22} \quad 0 \quad 0$$

$$J = 3 \quad 0 \quad 0 \quad W_{33} \quad 0$$

$$\dots \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \ddots$$

$$(1.74)$$

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

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

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

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

Таблица 1.5. – Симметризованный вращательный базис

где ψ_v – колебательная волновая функция.

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

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

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

$$\Delta J = 0,$$

$$\Delta K = 0, \pm 2,$$
(1.76)

$$\Delta \gamma = 0.$$

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

Если применить описанную выше теорию к группе симметрии \mathbf{C}_s , к ко-
7	Тип симм	иетрии	Вращ.	Размерность	$K_a K_c$	Порядок	
J			базис	вращ.базиса		подмат-	
						рицы	
	Колебвращ.	Колеб.	-				
	волновая	волновая					
	функция	функция					
	+ 0	B_1	O^-	J/2	0 e	$I/\mathfrak{H} \perp 1$	
	8	A_1	E^+	J/2 + 1	e e	J/2 + 1	
Чётное	- 0	B_1	E^-	J/2	e o	J/2	
	8	A_1	O^+	J/2	0 0		
	^+a	B_1	E^+	J/2 + 1	e e	J/2	
		A_1	O^-	J/2	0 e		
	$^{-a}$	B_1	O^+	J/2	00	J/2	
		A_1	E^-	J/2	e o		
	+ 0	B_1	O^+	(J+1)/2	o e	(J-1)/2	
		A_1	E^-	(J-1)/2	e e		
	- <u>e</u>	B_1	E^+	(J+1)/2	e o	$(I \pm 1)/2$	
Нечётное	3	A_1	0-	(J+1)/2	00	(J + 1)/2	
	+a	B_1	E^-	(J-1)/2	e e	$(I \perp 1)/2$	
	a	A_1	O^+	(J+1)/2	0 e	(J + 1)/2	
	- a	B_1	O^-	(J+1)/2	00	(I + 1)/9	
	u	A_1	0-	(J+1)/2	e o	$(J \pm 1)/2$	

Таблица 1.6. – Комбинации вращательного базиса с колебательной волновой функцией

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

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

1.6. Интенсивность линии

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

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

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

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

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

$$I(f \longleftarrow i) = \int_{Line} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

= $\frac{8\pi^3 N_A \tilde{\nu}_{if} \exp(-E''/kT) [1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{if}/kT)]}{(4\pi\epsilon_0) 3hcQ(T)} S(f \longleftarrow i), \quad (1.79)$

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

$$Q(T) = \sum_{w} g_{w} \exp(-E_{w}/kT).$$
 (1.80)

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

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

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

$$\mu_A = \sum_j e_j A_j \tag{1.82}$$

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

Глава 2. Исследование спектров симметричных изотопологов диоксида серы: ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$

2.1. Общие свойства молекулы диоксида серы

Молекула SO₂ – это молекула типа асимметричного волчка. На Рисунке 2.1 представлена ее равновесная структура. Группа симметрии этой молекулы изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} (см. Раздел 1.4).



Рисунок 2.1. – Равновесная геометрия молекулы SO₂.

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

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

Пусть ядра молекулы имеют следующие координаты: ядро S – x_0, y_0, z_0 , ядро O₁ – x_1, y_1, z_1 , ядро O₂ – x_2, y_2, z_2 . В пространстве 3N = 9 координат ($x_0, y_0, ..., z_2$) операциям группы C_{2v} соответствуют следующие матрицы:

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

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

– операции C_2 соответствует матрица

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{pmatrix};$$
(2.2)

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



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

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2. \tag{2.4}$$

По полному представлению Г преобразуются все 3N = 9 степеней свободы молекулы диоксида серы. Из этих 9 степеней 6 относятся к движению молекулы как целого (три трансляционные координаты центра масс молекулы и три угла, описывающие ориентацию молекулярной системы координат относительно лабораторной системы). Оставшиес
я3N-6степеней свободы описывают внутреннее движение молекулы, её колебания. Чтобы получить типы симметрии колебательных координат, необходимо из полного представления Г вычесть представления, по которым преобразуются трансляции Γ_{trans} и вращение Γ_{rot} молекулы как целого. Из таблицы характеров группы C_{2v} (см. Таблицу 1.3) следует, что трансляционные координаты x, y, z преобразуются по представлениям B_1, B_2 и A_1 соответственно, то есть $\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2$. Вращения вокруг осей x, y, z описываются аксиальными векторами R_x, R_y, R_z , которые принадлежат типам симметрии B_2 , B_1 и A_2 , то есть $\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2$. Следовательно, колебательное представление $\Gamma_{vibr} = \Gamma - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$ содержит типы симметрии $\Gamma_{vibr} = 2A_1 + B_1$. Поэтому в молекуле диоксида серы могут происходить следующие нормальные колебания: два колебания симметрии A_1 и одно колебание симметрии B_1 (Рисунок 2.2). Известно, что эти три нормальные колебания, $q_{\lambda} \in A_1$ для $\lambda = 1, 2,$ и $q_{\lambda} \in B_1$ для $\lambda = 3$, соответствуют центрам полос ν_{λ} (см. Рисунок 2.2 и Таблицу 2.1).



Рисунок 2.2. – Форма нормальных колебаний молекул типа XY₂.

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

Колебание	Центр полосы						
	$^{32}{ m S}^{18}{ m O_2}{}^a_{\lambda,\ { m cm}^{-1}}$	$^{32}{ m S}^{16}{ m O}_2$ $ u_{\lambda}, \ { m cm}^{-1}$	$^{34}{ m S}^{16}{ m O}_2{}^b{}_{ u_{\lambda},\ { m cm}^{-1}}$				
$q_1 \in A_1$	1101.136603	1151.68575415 ^c	1144.478633				
$q_2 \in A_1$	496.51	517.872568 a	513.538709				
$q_3 \in B_1$	1318.547997	1362.0603024 c	1345.094641				

Таблица 2.1. – Фундаментальные частоты молекул ³²S¹⁸O₂, ³²S¹⁶O₂ и ³⁴S¹⁶O₂

^а Данная работа

^b Значения взяты из [12]

^с Значения взяты из [47]

тельно операций C_2 и σ_{xz} .

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

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

а правила отбора для «разрешенных» переходов перпендикулярных полос:

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

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

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

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

И

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

Следует также упомянуть, что ввиду ядерной спиновой статистики, только вращательные состояния с четным значением суммы $(K'_a + K'_c)$ разрешены для молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ и её изотопологов ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$ в случае, если колебательное состояние имеет симметрию A_1 , и нечетным значением - в случае B_1 .

2.2. Модель гамильтониана

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

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

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

$$H_{vv} = E^{v} + [A^{v} - \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})]J_{z}^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} + C^{v})J^{2} + \frac{1}{2}(B^{v} - C^{v})J_{xy}^{2} - \Delta_{K}^{v}J_{z}^{4} - \Delta_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{2} - \Delta_{J}^{v}J^{4} - \delta_{K}^{v}[J_{z}^{2}, J_{xy}^{2}] - 2\delta_{J}^{v}J^{2}J_{xy}^{2} + H_{K}^{v}J_{z}^{6} + H_{KJ}^{v}J_{z}^{4}J^{2} + H_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{4} + H_{J}^{v}J^{6} + [J_{xy}^{2}, h_{K}^{v}J_{z}^{4} + h_{JK}^{v}J^{2}J_{z}^{2} + h_{J}^{v}J^{4}] + L_{K}^{v}J_{z}^{8} + L_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{2} + L_{JK}^{v}J_{z}^{4}J^{4} + L_{KJJ}^{v}J_{z}^{2}J^{6} + L_{J}^{v}J^{8} + [J_{xy}^{2}, l_{K}^{v}J_{z}^{6} + l_{KJ}^{v}J^{2}J_{z}^{4} + l_{JK}^{v}J_{z}^{4}J_{z}^{2} + l_{J}^{v}J^{6}] + \dots, + P_{K}^{v}J_{z}^{10} + P_{KKKJ}^{v}J_{z}^{8}J^{2} + P_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{4} + P_{JJK}^{v}J_{z}^{4}J^{6} + S_{K}^{v}J_{z}^{12} + S_{KKKKJ}^{v}J_{z}^{10}J^{2} + \dots$$

$$(2.6)$$

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

Можно выделить два типа связывающих операторов $H_{v\tilde{v}} = H_{v\tilde{v}}^F + H_{v\tilde{v}}^C$, $(v \neq \tilde{v})$, соответствующих двум различным типам резонансных взаимодействий, которые могут происходить в молекулах XY₂ симметрии C_{2v} типа асимметричного волчка. Если произведение $\Gamma = \Gamma^v \otimes \Gamma^{\tilde{v}}$ симметрии состояний vи \tilde{v} равно A_1 (т. е., $\Gamma^v = \Gamma^{\tilde{v}}$), то состояния v и \tilde{v} связаны ангармоническим резонансным взаимодействием Ферми, и соответствующий оператор взаимодействия имеет вид:

$$H_{v\tilde{v}}^{F} = {}^{v\tilde{v}}F_{0} + {}^{v\tilde{v}}F_{K}J_{z}^{2} + {}^{v\tilde{v}}F_{J}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}F_{KK}J_{z}^{4} + {}^{v\tilde{v}}F_{KJ}J_{z}^{2}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}F_{JJ}J^{4} + \dots$$

+ ${}^{v\tilde{v}}F_{xy}(J_{x}^{2} - J_{y}^{2}) + {}^{v\tilde{v}}F_{Kxy}\{J_{z}^{2}, (J_{x}^{2} - J_{y}^{2})\}_{+} + 2 {}^{v\tilde{v}}F_{Jxy}J^{2}(J_{x}^{2} - J_{y}^{2}) + \dots$
(2.7)

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

$$H_{v\tilde{v}}^{C} = iJ_{y}H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)}iJ_{y} + \{J_{x}, J_{z}\}_{+}H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)}\{J_{x}, J_{z}\}_{+} + \{iJ_{y}, (J_{x}^{2} - J_{y}^{2})\}_{+}H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)}\{iJ_{y}, (J_{x}^{2} - J_{y}^{2})\}_{+} + \dots,$$
(2.8)

где

$$H_{v\tilde{v}}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{K}J^{2}_{z} + \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{J}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KK}J^{4}_{z} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KJ}J^{2}_{z}J^{2} + \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{JJ}J^{4} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KKJ}J^{2}_{z}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KKJ}J^{4}_{z}J^{2} + {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{KJJ}J^{2}_{z}J^{4} + \frac{1}{2} {}^{v\tilde{v}}C^{i}_{JJJ}J^{6} + \dots$$
(2.9)

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

Во избежание путаницы в обозначении переменных, необходимо упомянуть, что ось симметрии молекулы XY₂ в данном случае не ось Z, а ось X. Это является последствием использования диагонального блока (2.6) гамильтониана (2.5) в форме оператора Уотсона в A-редукции и I^r -представлении. Однако, при обозначении нормальных мод точечной группы симметрии используются традиционные обозначения с осью $Z = C_2$. Более подробные рассуждения на эту тему можно найти в [50].

2.3. Экспериментальные детали

Экспериментальная часть данного исследования была проведена в лаборатории теоретической химии в Техническом Университете Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) под руководством профессора З. Бауэрэккера. Образцы $^{18}O_2$ были приобретены в компании Sigma-Aldrich по производству и продаже особо чистых химических веществ. Также часть образцов была приобретена в компании по производству промышленных газов Westfalen AG. Идентичность, химической и изотопной чистоты (99%) можно видеть из спектров. Чистая сера в естественном изотопном составе (99,999%) была приобретена в химической компании Carl Roth (Карлсруэ, Германия). Наличие примеси $^{16}O_2$ в образцах приводит к возможности детектирования молекул $^{32}S^{16}O^{18}O$ и $^{32}S^{16}O_2$ в спектрах.

На первом этапе эксперимента был получен образец $S^{18}O_2$ путем контролируемой реакции изохорного горения серы в естественном изотопном составе ¹⁸O₂. Подобно эксперименту Линденмайера и др. [23], основными продуктами реакции были ³²S¹⁸O₂ (около 93%), ³⁴S¹⁸O₂ (около 4%) и ³²S¹⁶O¹⁸O (около 1%). Реакция горения проводилась в круглодонной колбе объемом 500 мл, изготовленной из стекла Шотта-Дурана, спекание которого происходит при вакуумировании с помощью турбомолекулярного вакуумного насоса для удаления воды, адсорбированной на поверхности стекла. Провода из нержавеющей стали были зафиксированы с помощью вакуумного клея (Торр Сил), а после представлены в форме щищов с расстоянием между проводами около 5 мм и, в конечном счёте, соединены с пьезоэлектрическим инициатором. Была использована стехиометрическая горючая смесь из S и ¹⁸O₂ с избытком серы около 20%. С помощью теплового пистолета сера была предварительно нагрета и расплавлена до появления коричневатого цвета. Затем был запущен пьезоэлектрический инициатор, и начался процесс горения жидкой серы.

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

Из-за примесей воды происходит парциальная реакция обмена кислорода благодаря образовавшейся сернистой кислоте. В связи с этим часть соединений ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, а позже и ${}^{32}S^{16}O_2$ увеличилась в течение времени измерения, до 27 часов, после заполнения образца в измерительных ячейках. Далее в течение 27 часов измерение отношения ${}^{32}S^{18}O_2/{}^{32}S^{16}O^{18}O/{}^{32}S^{16}O_2$ развивается по следующему сценарию: 70/20/10 (примерно, первые 10 сканирований), 30/30/40 (примерно, 10 сканирований после 13,5 часов), 15/35/50 (примерно, 10 последних сканов). Как можно заметить, в течение второй половины периода регистрации доля изотополога ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ и материнской молекулы оказалась довольно постоянной между 30% и 40%, 40% и 50% общего содержания диоксида серы, так что их спектры могут быть записаны в течение нескольких часов.

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

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

Десять спектров молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ были зарегистрированы в спектральной области 350–900 см⁻¹ с помощью ИК спектрометра Bruker IFS 125 HR с преобразованием Фурье с максимальным значением разрешения 0,00096 см⁻¹. Две оптические ячейки из нержавеющей стали использовались при давлениях образца в интервале от 10 до 10000 Па: ячейка Уайта с оптической длиной пути 4 м, а также меньшая ячейка с длиной 0,0825 м. Так как целью исследования была полоса ν_2 молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ с центром около 518 см⁻¹, то для её регистрации был задействован жидкостно-гелиевый охлаждаемый германо-медный детектор (Ge:Cu), который имеет высокую чувствительность в этой области. Этот детектор был объединён с оптическим фильтром, таким образом, вся система подверглась процедуре охлаждения с целью оптимизации спектрального диапазона между 350 и 900 см⁻¹. Также в экспериментальной установке были задействованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – глобар, оптические окна из иодида цезия (CsI), КВг-светоделитель и «Mylar» 3,5 мкм светоделитель (см. Таблицу 2.2).

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

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

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

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

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

можно получить из закона Бугера-Ламберта-Бера через площадь единичной линии поглощения A_{Line} , парциальное давление P газообразных образцов $(^{32}S^{16}O_2)$, температуру T и оптическую длину пути L:

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

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

Три цикла «замораживание-откачка-оттаивание» показали, что в противоречие с заявленной производителем чистотой пробы (см. Раздел 2.3), были обнаружены примеси других газов в примерном количестве около трёх процентов от объёма (предположительно, азот), что учитывалось при анализе интенсивностей линий. Предполагалось, что при давлении ниже 200 гПа для образца будет применим закон, как в случае идеального газа. Для минимизации шума и избежания случая насыщения линий, и поскольку площадь линии поглощения A_{Line} высчитывалась из отдельных линий вне спектра, необходимо, чтобы коэффициент поглощения находился в диапазоне от 0,2 до 0,7. Погрешность в определении оптической длины пути используемой ячейки 82,5 мм была оценена в 0,2 мм (0,25%). Температура контролировалась с помощью термометра «Ahlborn Almemo 2590» с использованием РТ100-сопротивления (в четырехпроводниковой проводке) и поддерживалась в диапазоне 297,15±0,5 К при регистрации всех спектров. Давление измерялось с помощью трёх преобразователей абсолютного давления, а именно, датчиков «Баратрон MKS», с использованием ёмкостного метода (с сертифицированной калибровкой) и диапазонами давления до 100, 1000 и 10000 Па.

Доплеровское уширение линий для молекулы ${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$ при температуре 297,15 К колебалось от 0,00066 до 0,00105 см⁻¹ в смежных областях полосы ν_2 (около 430 и 680 см⁻¹). Уширение за счёт давления составило от 0,000035 до 0,00007 см⁻¹ при давлениях 100 и 200 Па, и таким образом, это внесло незначительный вклад в общую ширину линий, которая принимает значения от 0,0009 до 0,0016 см⁻¹ в наших спектрах. Для данных спектров мы использовали калибровку на основании спектральных линий соединений H₂O и CO₂, которые были включены в исследуемый образец. Для оптимизации регистрации данных, калибровки линий, анализа силы линий, а также их уширения, мы использовали методы и процедуры, описанные в следующих работах [54; 55].

2.4.1. Спектральный ИК анализ и определение параметров

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

Идентификация колебательно-вращательных переходов была выполнена на основе метода комбинационных разностей, а вращательная структура основного колебательного состояния была получена на основе параметров из работы [47]. В результате более 4200 и 2400 переходов со значениями квантовых чисел $J^{max} = 96/61$ и $K_a^{max} = 25/16$ были определены для полос ν_2 и $2\nu_2 - \nu_2$ молекулы ³²S¹⁶O₂, соответственно (см. статистическую информацию в Таблице На основании переходов, присвоенных в экспериментальных спектрах для полосы ν_2 , было получено 1295 колебательно-вращательных значений энергии колебатель-

Полоса	Центр/см $^{-1}$	J^{max}	K_a^{max}	$N_{tr}^{a)}$	N_l^{b}	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3^{c)}$	d_{rms}^{d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\nu_2, \mathrm{дp}^{e)}, \mathrm{ИK}$	517.8725691(77)	96	25	4232	1295	87.5	7.7	4.8	1.5
$ u_2, \mathrm{дp}^{e)}, \mathrm{CM}$				148		59.2	36.7	4.1	20.1
$ u_2$, из [7], ИК	517.872441	58	19		639	70.7	22.4	6.9	2.1
$ u_2, $ из [5], CM		80	21	148		59.4	31.7	8.9	24.0
$2\nu_2 - \nu_2, \mathrm{дp}^{e)}, \mathrm{ИK}$		61	16	2463	641				

Таблица 2.3. – Статистическая информация для полос ν_2 и $2\nu_2 - \nu_2$ молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$

^{*a*)} N_t – число проинтерпретированных переводов.

 $^{b)}$ N_l – число полученных энергий верхнего состояния.

 $|\lambda_{l}|^{-1}$ шено волу тенных эпертип перанего состоящия. ^{c)} Здесь $m_{i} = n_{i}/N \times 100 \%$ (i = 1, 2, 3); n_{1}, n_{2} , и n_{3} – число переходов, для которых разности $\delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$ удовлетворяют условиям $|\delta| \le 2, 0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}, 2, 0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < |\delta| \le 4, 0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и $|\delta| > 4, 0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для ИК данных; и $|\delta| = E^{exp} - E^{calc}$ удовлетворяют условиям $|\delta| \le 10 \text{ кГц}, 10 \text{ кГц}$ $< |\delta| \le 40 \text{ кГц},$ и $\delta > 40 \text{ кГц}$ для субмиллиметровых данных (CM). ^{d)} На 10^{-4} см^{-1} для ИК данных и в кГц для CM данных.

^{е)} Данная работа.



Рисунок 2.3. – Экспериментальный и синтетический спектры полосы ν_2 молекулы ${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$ ного состояния (010), которые использовались в процедуре весовой подгонки спектроскопических параметров эффективного гамильтониана (см. уравнение

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



Рисунок 2.4. – Часть спектра IV в районе Q- и R-ветви полосы ν_2 молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$. Переходы принадлежащие полосе ν_2 и «горячей» полосе $2\nu_2 - \nu_2$ отмечены кружками и звёздами, соответственно.

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

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

Таблица 2.4. – Спектроскопические параметры колебательного состояния (010) молекул
ы $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}_2~({\rm B~cm^{-1}})$

^{a)} Данная работа.
^{b)} Параметры из [7].
^{c)} Параметры из [5], пересчитанные из МГц в см⁻¹.



Рисунок 2.5. – Часть спектра IV в районе Q- и P-ветви полосы ν_2 молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$. Переходы принадлежащие полосе ν_2 и «горячей» полосе $2\nu_2 - \nu_2$ отмечены кружками и звёздами, соответственно.

ствие между всеми тремя наборами данных с точностью до параметров 6-го порядка. Корреляция наших параметров более высокого порядка (L—тип и выше) с соответствующими параметрами из работы [7] ухудшается, но продолжает оставаться удовлетворительной по сравнению с параметрами из работы [5] (за исключением параметров P_{KKJ} , P_{JJK} , и Q_K). Это можно объяснить следующим образом: с одной стороны, число начальных экспериментальных ИК колебательно-вращательных энергий (положений линий) значительно больше в нашей работе по сравнению с [7], а с другой стороны, высокоточные микроволновые данные из [5] были использованы в нашей новой процедуре весовой подгонки со значительно большими весами, чем ИК данные. Из сравнения данных в столбцах 2 и 4 также видно, что параметр Q_{KKKJ} отсутствует в нашей весовой подгонке, но представлен в работе [5]. В тоже время в столбце 2 есть три дополнительных значения (P_{KKJ} , P_{JJK} и Q_K) по сравнению с параметрами в столбце 4. Это может быть объяснено наличием многочисленных ИК данных, которые были задействованы в процедуре весовой подгонки в нашем случае, в то время как в работе [5] использовались только данные о микроволновых и субмиллиметровых переходах. Как показал анализ, исключение параметров P_{KKJ} , P_{JJK} и Q_K при решении обратной спектроскопической задачи приводит к увеличению d_{rms} в 1,2 раза.

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



Рисунок 2.6. – Значения невязок для ИК переходов (
а) и микроволновых (b) в зависимости от квантового числ
а ${\cal J}$

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

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

2.4.2. Анализ интенсивностей линий в полосе поглощения ν_2

Для анализа интенсивностей линий был использован спектр IV (подробности см. в Таблице 2.2). В качестве первого шага в настоящем анализе были определены величины абсолютных интенсивностей для приблизительно 300 переходов при помощи процедуры подгонки формы линий (аппроксимации), учитывая при этом содержание 3% молекулы N₂ в образце. В данной процедуре был задействован контур Хартманна-Тран [56; 57] и функция аподизации формы линии (Boxcar) [58]. Использование профиля Хартманна-Тран в нашем исследовании обосновано тем фактом, что эта модель обобщает многие из ранее использовавшихся профильных моделей (см., к примеру, профиль Фойгта [59]; профиль Раутиана [60]). Будучи единственной зависящей от скорости столкновения молекул моделью, профиль Хартманна-Тран позволяет правильно учитывать сужение из-за столкновения для каждой обособленной спектральной линии в случае давления меньше 100 Торр [61].

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



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

числа $\widetilde{\nu}$, где

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

В уравнении (2.12) L – оптическая длина пути; $F^{HT}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ – функция профиля Хартманна-Тран; и $I_{\tilde{\nu}_0} = (I_{\tilde{\nu}_0}^N \cdot N)$ (или $I(f \leftarrow i)$ в Разделе 1.6) – интенсивность отдельной линии, которая определяется в соответствии с известной формулой (1.79). На основании теории, изложенной в Разделе 1.6, и применяя её к нашему конкретному случаю, функция распределения Q(T) в формуле определения интенсивности (1.79) будет равняться следующему значению Q(297, 15) = 6380, 08для молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$. А член $S(f \leftarrow i)$, который по сути является квадратом матричного элемента оператора эффективного дипольного момента (см. формулу (1.81)), для нашего случая можно переписать в следующем виде:

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

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

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

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

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

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

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

$${}^{v}\mu_{z} = \sum_{j} {}^{v}\mu_{j}{}^{v}A_{j}, \qquad (2.16)$$

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

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

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

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

Таблица 2.5. – Параметры эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ (в дебаях)

^{*a*)} $\{A,B\} = AB + BA$,
и $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$.
^{*b*)} Значения в скобках – 1
 σ доверительные интервалы.

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



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

2.4.3. Анализ полуширин спектральных линий

Для того, чтобы провести анализ полуширин спектральных линий (полуширина на полувысоте, FWHM), были зарегистрированы пять дополнительных спектров для молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ при более высоких давлениях (до 100 мбар) в ячейке с длиной 8,25 см (информация об условиях эксперимента представлена в Таблице 2.2). Всего было проанализировано 132 изолированных ненасыщенных и не очень слабых линии (см. Таблицу 2.7). Была использована мультиспектральная подгонка линий профилем Хартманна-Тран, и коэффициенты уширения γ были получены путём варьирования полученных значений формы линий, зарегистрированных при различных давлениях (спектры VIa–VIe в Таблице 2.2). Значения коэффициентов самоуширения γ_{self} были оценены в соответствии с формулой [64]:

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

где γ_{self} и $\gamma_{(SO_2-N_2)}$ – коэффициенты самоуширения и коэффициенты стороннего (N₂) уширения, а P, P_{SO_2} и P_{N_2} – полное давление образца и парциальные давле-

ния молекул ³²S¹⁶O₂ и N₂ соответственно. Значения $\gamma_{(SO_2-N_2)}$ известны и равны 0,095–0,123 см⁻¹·атм⁻¹ [64]. В качестве оценки использовалось среднее значение, (0, 109 ± 0, 014) см⁻¹·атм⁻¹, которое (учитывая наличие 3 % N₂ в образце) приводит к среднему вкладу, благодаря второму слагаемому в уравнении (2.18), ограниченного до (0, 0033 ± 0, 0004) см⁻¹·атм⁻¹, то есть не превышающее 1–2 % от значения γ_{self} . Значения коэффициентов самоуширения γ_{self} , полученные из процедуры подгонки в соответствии с уравнением (2.18) для строк из Таблицы 2.7, показаны в последнем столбце этой Таблицы. На Рисунке 2.9 представлена зависимость полуширины линии от давления (при температуре 297 K) в полосе поглощения ν_2 молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$, что можно рассматривать как хорошую иллюстрацию, показывающую корректность полученных результатов. Также



Рисунок 2.9. – Зависимость полуширины линии от давления

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

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

$ u^{a)}$	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$\gamma_{self}{}^{b)\ c)}$	$\gamma_{self}{}^{c)}$	$I_{exp.}{}^{d)}$	$I_{calc.}{}^{d)}$	Отклонение ^{е)}	$I_{exp.}{}^{d)}$	$I_{HITRAN1996}^{d)}$
							данная работа	[8]	данная работа	данная работа		[8]	[65]
1		1	2			3	4	5	6	7	8	9	10
544.1444	44	1	43	43	2	42	0.335(32)	0.404	13.13	12.58	4.19	10.4	15.00
544.1870	49	8	42	49	7	43	0.47^{*}	0.449	2.71	2.18	19.56	1.47	3.100
544.1930	46	8	38	46	7	39	0.43^{*}	0.42	3.25	3.17	2.46	2.03	4.50
544.2079	27	4	24	26	3	23	0.398(73)	0.447	14.55	13.08	10.10	7.8	16.69
544.2214	46	0	46	45	1	45	0.326(41)	0.398	15.34	13.53	11.80	8.71	16.10
565.6422	12	11	1	11	10	2	0.275(14)	0.306	19.67	21.28	8.20	17.5	29.79
565.6706	25	9	17	24	8	16	0.326(24)	0.344	14.05	14.55	3.56	12.03	19.79
565.6833	52	13	39	52	12	40	0.25^{*}	0.23	0.50	0.61	22.00	0.45	
565.6858	39	7	33	38	6	32	0.32^{*}	0.364	5.05	4.89	3.17	4.0	6.389
574.1044	32	10	22	31	9	23	0.306(23)	0.322	8.06	8.32	3.23	7.02	11.20
574.1228	46	8	38	45	7	39	0.38*	0.364	2.11	2.29	8.53	1.84	2.709
574.2369	19	12	8	18	11	7	0.334(42)	0.316	13.83	15.23	10.12	11.90	21.09
574.2431	39	9	31	38	8	30	0.37^{*}	0.382	4.84	4.65	3.93	4.21	6.169
577.7873	38	10	28	37	9	29	0.338(71)	0.356	4.91	4.79	2.44	5.13	6.41
577.8029	18	13	5	17	12	6	0.267(23)	0.280	12.61	14.20	12.61	13.5	19.69
592.6522	28	15	13	27	14	14	0.246(23)	0.274	5.41	5.97	10.35	4.67	8.099
592.7702	35	14	22	34	13	21	0.318(66)	0.279	3.69	3.93	6.50	3.05	5.29
595.8910	40	14	26	39	13	27	0.256(25)	0.251	2.30	2.36	2.61	1.88	3.16
595.9294	47	13	35	46	12	34	0.24^{*}	0.267	1.06	1.18	11.32	1.28	1.56
609.3593	20	20	0	19	19	1	0.159(24)	0.186	2.85	3.64	27.72	2.19	
609.4203	27	19	9	26	18	8	0.231(50)	0.206	2.29	2.90	26.64	1.56	

Таблица 2.6. – Интенсивности и коэффициенты самоуширения некоторых линий в полосе ν_2 молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$

 $^{a)}$ B cm⁻¹.

 $^{(b)}$ Значения в скобках – 1 σ доверительные интервалы. Значения γ_{self} , которые представлены без доверительных интервалов и отмечены «звёздочкой», были получены из двух спектров наименьшего давления.

^{c)} Ha 10^{-3} cm⁻¹arm⁻¹.

^{d)} Ha 10^{-22} cm⁻¹/MoJ.⁻¹cm⁻².

^{e)} B %

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

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

2.5. Исследование спектра материнской молекулы в районе второго деформационного обертона

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



Рисунок 2.10. – Часть спектра I в районе R-ветви полосы $3\nu_2$ молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$

Три спектра молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ (см. Таблицу 2.8) в спектральных областях 600–1200 см⁻¹ и 1100–2000 см⁻¹ были зарегистрированы с помощью ИК спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 120HR с Фурье-преобразованием, оснащённого ячейкой Уайта из нержавеющей стали. Данная многоходовая ячейка была сконструирована Хорнеманом и др. [67], и имела базовую длину 2,4 м, и максимальную оптическую длину пути 200 м. В данном эксперименте она использовалась при оптической длине пути в 163,2 м. Для регистрации спектров были задействованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – Глобар, оптические окна и светоделитель из бромида калия (KBr) и полупроводниковый МСТ-детектор. Спектр пропускания был получен путём Таблица 2.8. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров в районе полос $3\nu_2$ и $3\nu_2 - \nu_2$ молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$

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

вычитания из одноканального спектра высокого разрешения фонового спектра с более низким разрешением 0,1 см⁻¹ (в среднем 200 сканирований). Детали эксперимента представлены в Таблице 2.8: оптическое разрешение составило 0,0021 см⁻¹ в нижнем и 0,0033 см⁻¹ в более высоком диапазонах, что привело к инструментальной ширине линии 0,0014 см⁻¹ и 0,0022 см⁻¹ в сочетании с само-аподизацией (Вохсаг). Спектр III использовался в качестве индикаторного спектра для проверки возможности детектирования каких-либо линий полосы $3\nu_2$, и не рассматривался в данном анализе. Доплеровское уширение для молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ при 298,15 К было в пределах 0,0015 см⁻¹ (при 950 см⁻¹) и 0,0026 см⁻¹ (при 1700 см⁻¹). Уширение спектральных линий посредством давления, которое составило от 0,0013 до 0,0027 см⁻¹ при давлениях 400 и 800 Па, вносит значительный вклад в общую ширину линии, которая находится в интервале от 0,0030 до 0,0044 см⁻¹. Линии N₂O при парциальном давлении N₂O около 10 Па использовались для калибровки спектральных линий [54]. Во время регистрации спектров в спектрометре практически полностью отсутствовала вода, так как она непрерывно откачивалась турбомолекулярным насосом, создающим давление ниже 10^{-2} Па.

Две небольшие части спектра I, экспериментально зарегистрированного в диапазоне 1100–2000 см⁻¹, представлены на Рисунках 2.10 и 2.11. В частности



Рисунок 2.11. – Небольшая часть спектра I в районе Q-ветви полосы $3\nu_2$ молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$

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

Интерпретация экспериментального спектра полосы $3\nu_2$ была проведена
на основе метода комбинационных разностей. Для этого энергетическая вращательная структура основного состояния была рассчитана с использованием параметров из статьи [5]. В результате интерпретации было определено около 1530 переходов с $J^{max} = 53$ и $K_a^{max} = 15$ (см. Таблицу 2.9). На этой основе

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

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

 $^{a)}$ N_t – число проинтерпретированных переводов.

 $^{b)}\ N_l$ – число энергий переходов верхнего колебательного состояния.

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

было получено 728 колебательно-вращательных энергий верхнего состояния. В качестве иллюстрации небольшая часть определённых переходов представлена в Таблице 2.10. Для сравнения, в столбце 10 Таблицы 2.10 показана разность значений в положениях линий между экспериментальными данными из столбца 1 Таблицы 2.10 и данными из работы [9], которые были получены с использованием эмпирически усовершенствованной поверхности потенциальной энергии для молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ [10]. Можно увидеть хорошую корреляцию обоих результатов. Разница в положениях линий между экспериментальными данными, полученных в рамках данного исследования, и данными из работы [9] составляет около 0,03 см⁻¹ для переходов с небольшими значениями квантового числа K_a ($K_a = 0, 1, 2$), и плавно увеличивается до 0,08 см⁻¹ для переходов со значением квантового числа $K_a = 15$. На следующем этапе работы на основе данных, полученных при исследовании полосы $3\nu_2$, была проанализирована «горячая»

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

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

^{*a*)} Разница между экспериментальным и расчётным значением (в 10⁻⁴ см⁻¹). ^{*b*)} Разница между экспериментальным значением и значением, взятым из статьи [9] (в см⁻¹).

полоса $3\nu_2 - \nu_2$ (нижние колебательно-вращательные энергии колебательного состояния (010) были рассчитаны с параметрами из работы [5]). В результате было определено 746 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max} = 36$ и $K_a^{max} = 18$ (см. Таблицу 2.9).

После процедуры интерпретации спектров был проведён теоретический анализ определённых экспериментальных переходов на основе модели эффективного гамильтониана, выбранного в виде гамильтониана Уотсона изолированного колебательного состояния в A-редукции и I^r представлении (см. Раздел 2.2). Изначальные значения вращательных параметров и коэффициентов центробежного искажения колебательного состояния (030) взяты из работы [68] (они представлены в столбце 2 Таблицы 2.11). В результате процедуры решения Таблица 2.11. – Спектроскопические параметры колебательного состояния (030) молекулы ³²S¹⁶O₂ (в см⁻¹)

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

а) Значения в скобках – 1σ доверительные интервалы. Параметры представленные без доверительных интервалов были фиксированы предсказанным значениям из колонки 2. обратной спектроскопической задачи были определены 9 параметров, которые представлены в столбце 3 Таблицы 2.11 вместе с их 1 σ статистическими доверительными интервалами (последние указаны в скобках). Данный набор параметров воспроизводит начальные экспериментальные данные (1530 переходов для полосы $3\nu_2$ и 746 переходов для полосы $3\nu_2 - \nu_2$) со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 9, 0 \times 10^{-4}$ см⁻⁴ и $d_{rms} = 9, 8 \times 10^{-4}$ см⁻⁴ (см. также статистическую информацию в Таблице 2.9), что близко по значению к экспериментальной точности. Можно заметить, что изученные в данном разделе полосы являются очень слабыми и как следствие, точность в положениях линий не очень высока. Чтобы проиллюстрировать качество результатов, в столбце 5 Таблицы 2.10 представлена разность между значениями экспериментальных переходов и соответствующими значениями, рассчитанными с помощью параметров из столбца 3 Таблицы 2.11. Если принять во внимание экспериментальные точности для очень слабых исследуемых полос, можно отметить более чем удовлетворительную корреляцию между экспериментальными и расчетными данными.

2.6. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих фундаментальных полос ν_1 и ν_3 молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$

Предметом исследования в данном параграфе является одна из изотопических модификаций диоксида серы, а именно молекула ${}^{32}S^{18}O_2$. Во всех работах по исследованию спектров данной молекулы опубликованных ранее (см. Введение) не было учтено резонансное взаимодействие между изучаемыми состояниями. Таким образом, данное исследование [70–72] посвящено новому анализу полос ν_1 и ν_3 молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$, а также – анализу основного колебательного состояния этого изотополога.

2.6.1. Оценка параметров эффективного оператора на основе теории изотопозамещения

В данном разделе кратко рассмотрена проблема численной оценки спектроскопических постоянных $S^{18}O_2$ на основе значений соответствующих параметров материнской молекулы $S^{16}O_2$, которые были определены с очень высокой точностью в [47]. Это является важным, поскольку количество исходной экспериментальной информации в данном случае значительно меньше, чем в [47]. Следовательно, с одной стороны, для решения обратной спектроскопической задачи требуется меньшее число параметров, с другой стороны, исключение некоторых параметров (в первую очередь параметров центробежного искажения высоких порядков) может привести к сильному отклонению задействованных параметров центробежного искажения от значений соответствующих параметров $S^{16}O_2$. Последнее, в свою очередь, является физически не обоснованным, если вспомнить, что масса молекулы $S^{18}O_2$ изменяется не намного по сравнению с $S^{16}O_2$. Численная оценка спектроскопических параметров $S^{18}O_2$ может быть проведена на основе общих результатов теории изотопозамещения (см., например, [32; 35; 73]). В данных работах было показано, что в случае симметричного замещения ядер в молекулах типа XY₂ симметрии C_{2v} , где отношение $\frac{m'-m}{m'}$ достаточно мало, коэффициенты центробежного искажения P и P' основного колебательного состояния основной и замещенной модификаций можно связать следующим простым соотношением:

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

В (2.19) α_A и α_C – отношения значений вращательных постоянных A' и C' основного колебательного состояния молекулы S¹⁸O₂ к соответствующим параметрам S¹⁶O₂ (A и C)

$$\alpha_A = \frac{A'}{A}, \qquad \qquad \alpha_C = \frac{C'}{C}. \tag{2.20}$$

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

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

Параметр	${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O_2}{}^a$	${}^{32}\mathrm{S}{}^{18}\mathrm{O}_2{}^b$	${}^{32}\mathrm{S}{}^{18}\mathrm{O_2}{}^c$	$[24] \ ^d$
1	2	3	4	5
A	2.02735420407	1.914	1.91415659(30)	1.9141567
В	0.344173882136	0.306	0.305895171(51)	0.30589526
C	0.293526503766	0.263	0.263167850(48)	0.26316794
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.770	0.76864(12)	0.769766
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.330	-0.33776(12)	-0.33937
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.177	0.176670(36)	0.17615
$\delta_K \times 10^6$	0.846291509	0.716	0.7036(17)	0.69847
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.456	0.43585(20)	0.43547
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.104	0.1061(15)	0.115
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.64960685	-0.519	-0.5309(88)	-0.564
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.0881	0.735
$H_J \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.270	0.50
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.454	0.57
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.184	-0.23
$h_J \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.132	0.18
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.207	
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.136	
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.0786	
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.99508	-0.677	-0.677	
$L_J \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.0713	
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.241	
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.182	
$l_J \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.393	
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	0.438	
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.291	
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.422	
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	0.417	
$S_{K} \times 10^{18}$	-0.088587	-0.0628	-0.0628	
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	0.548	

Таблица 2.12. – Спектроскопические постоянные основного колебательного состояния молекулы ³²S¹⁸O₂ (в см⁻¹)

^{*a*} Параметры основного колебательного состояния молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ (из [47]). ^{*b*} Параметры ${}^{32}S^{18}O_2$ теоретически предсказанные на основании формулы (2.19).

^{*d*} Параметры ³²S¹⁸O₂ из [24], пересчитанные из "ГГц"в "см⁻¹".

^с Параметры ³²S¹⁸O₂ полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи в рамках данной работы. Значения в скобках - 1σ доверительные интервалы. Параметры, представленные без доверительных интервалов были фиксированы в соответствии с теоретическими предсказаниями (см. колонку 2).

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

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



Рисунок 2.12. – Обзорные спектры полос ν_1 и ν_3 молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$.

увидеть не только полосы, принадлежащие ${}^{32}S^{18}O_2$, но ${}^{32}S^{16}O_2$ и $S^{16}O^{18}O$. Однако, полосы, принадлежащие трём различным модификациям, чётко отделены друг от друга, и это обстоятельство не влияет на интерпретацию переходов молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$. В качестве иллюстрации качества экспериментально зарегистрированных спектров, на Рисунке 2.13 представлена некоторая часть спектра высокого разрешения *P*-ветви полосы ν_3 .



Рисунок 2.13. – Часть спектра P-ветви полосы ν_3 молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$.

По результатам анализа зарегистрированного спектра было проинтерпретировано большое число переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max.} = 65$ и $K_a^{max.} = 22$. Для интерпретации спектра использовался традиционный метод комбинационных разностей основного колебательного состояния (GSCD). Вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из [24]. Для проверки корректности проведённой интерпретации были сконструированы «экспериментальные» инфракрасные комбинационные разности основного колебательного состояния. Оказалось, что начиная с J = 34 - 38 разности между экспериментальными значениями волнового числа перехода и расчётными значениями (последние получены с помощью параметров из работы [24]) резко возрастают вместе с увеличением значения квантового числа J даже для серии переходов с $K_a = 0$. В следствии этого, в процессе настоящего исследования был выполнен новый анализ энергетической вращательной структуры основного колебательного состояния изотополога ${}^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2$ на основании комбинационных разностей, определённых при выполнении анализа имеющихся инфракрасных экспериментальных данных (были использованы 305 ИК комбинационных разностей основного колебательного состояния с максимальным значением $J^{max.} = 52$ и $K_a^{max.} = 16$). Также, к исходным данным при решении обратной спектроскопической задачи для параметров основного колебательного состояния были добавлены 40 микроволновых переходов из [22–24] (они приведены в колонке 2 Таблицы 2.13). Значения параметров, полученных в результате решения ОСЗ представлены в колонке 4 Таблицы 2.12. Значения в скобках – это 1σ статистические доверительные интервалы. Параметры в колонке 4, представленные без доверительных интервалов, были фиксированы в соответствии с теоретическими предсказаниями (см. предыдущий раздел). К примеру, колонка 5 Таблицы 2.12 демонстрирует параметры основного колебательного состояния, взятые из [24] (пересчитанные из $\Gamma\Gamma\mu$ в см⁻¹). Можно увидеть, что в своём большинстве параметры весьма удовлетворительно соотносятся друг с другом. Однако, начиная с H_{JK} значения параметров в колонке 5 становятся некорректными с физической точки зрения. В частности, значение параметра H_{JK} в [24] в 6,5 раз больше, чем значение соответствующего параметра молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$. Значения остальных параметров, стоящих в 5 колонке после H_{JK} , сравнимы с соответствующими значениями параметров молекулы ³²S¹⁶O₂ (см. колонку 2 Таблицы 2.12), что в свою очередь представляется физически неоправданным.

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

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

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

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

$J K_a K_c \leftarrow J' K'_a K'_c$	Частота, эксп. в МГц	$\Delta ($ рассч. $),^{d)}$ в МГц	$\Delta ($ рассч. $),^{e)}$ в МГц
$24 5 19 \leftarrow 25 4 22$	4546.70 ^{c)}	-0.10	0.13
$12 \ 2 \ 10 \ \leftarrow \ 13 \ 1 \ 13$	9250.50^{-c}	-0.15	0.12
$14 \ 2 \ 12 \ \leftarrow \ 15 \ 1 \ 15$	$11364.95^{\ a)}$	0.13	-0.16
$7 2 6 \leftarrow 8 1 7$	$12073.40^{\ a)}$	-0.09	-0.03
$40 8 32 \leftarrow 41 7 35$	$12741.40^{\ a)}$	-0.16	0.07
$23 5 19 \leftarrow 24 4 20$	$13043.10^{\ a)}$	0.14	-0.09
$20 \ 4 \ 16 \ \leftarrow \ 21 \ 3 \ 19$	$14007.70^{\ a)}$	-0.02	-0.02
$1 \ 1 \ 1 \ \leftarrow \ 2 \ 0 \ 2$	$14118.00^{\ b)}$	0.41	-0.40
$10 \ 2 \ 8 \ \leftarrow \ 11 \ 1 \ 11$	$15055.11^{\ a)}$	0.05	-0.06
$36 7 29 \leftarrow 37 6 32$	$15905.00^{-a)}$	-0.04	-0.02
$16 \ 3 \ 13 \ \leftarrow \ 17 \ 2 \ 16$	$16232.35^{\ a)}$	0.04	0.02
$18 \ 4 \ 14 \ \leftarrow \ 19 \ 3 \ 17$	$17201.25^{\ a)}$	0.10	-0.05
$17 \ 4 \ 14 \ \leftarrow \ 18 \ 3 \ 15$	$17853.90^{\ a)}$	0.11	0.01
$34 \ 7 \ 27 \ \leftarrow \ 35 \ 6 \ 30$	$21269.40^{\ a)}$	-0.04	-0.01
$16\ 2\ 14\ \leftarrow\ 17\ 1\ 17$	$21542.10^{\ a)}$	-0.05	0.04
$11 3 9 \leftarrow 12 2 10$	$22553.50^{-c)}$	0.24	-0.12
$45 \hspace{0.15cm}9 \hspace{0.15cm}37 \hspace{0.15cm} \leftarrow \hspace{0.15cm}46 \hspace{0.15cm}8 \hspace{0.15cm}38$	$22790.00^{-a)}$	-0.32	0.04
$3 1 3 \leftarrow 4 0 4$	$22866.10^{\ b)}$	0.04	0.06
$13 \hspace{0.15cm} 3 \hspace{0.15cm} 11 \hspace{0.15cm} \leftarrow \hspace{0.15cm} 14 \hspace{0.15cm} 2 \hspace{0.15cm} 12$	$22889.20^{\ a)}$	-0.03	0.06
$42 \hspace{0.15cm} 8 \hspace{0.15cm} 34 \hspace{0.15cm} \leftarrow \hspace{0.15cm} 43 \hspace{0.15cm} 7 \hspace{0.15cm} 37$	$24731.60^{\ a)}$	-0.32	-0.12
$19 \ 4 \ 16 \ \leftarrow \ 20 \ 3 \ 17$	$26479.60^{\ a)}$	-0.12	-0.08
$8 2 6 \leftarrow 9 1 9$	$28101.88^{\ a)}$	0.02	-0.01
$25 5 21 \leftarrow 26 4 22$	$29185.90^{\ a)}$	-0.04	-0.13
$26 5 21 \leftarrow 27 4 24$	$29907.00^{\ a)}$	-0.14	-0.13
$28 \hspace{0.1in} 6 \hspace{0.1in} 22 \hspace{0.1in} \leftarrow \hspace{0.1in} 29 \hspace{0.1in} 5 \hspace{0.1in} 25$	30190.20 $^{a)}$	0.15	-0.10
$39 \hspace{0.1in} 8 \hspace{0.1in} 32 \hspace{0.1in} \leftarrow \hspace{0.1in} 40 \hspace{0.1in} 7 \hspace{0.1in} 33$	$30711.70^{\ a)}$	-0.28	0.02
$5 2 4 \leftarrow 6 1 5$	$31050.60^{-a)}$	-0.17	0.24
$12 3 9 \leftarrow 13 2 12$	$31919.30 {}^{c)}$	-0.11	0.16
$18 \ 3 \ 15 \ \leftarrow \ 19 \ 2 \ 18$	$32533.10^{\ a)}$	-0.05	-0.05
$31 6 26 \leftarrow 32 5 27$	$33376.50~^{a)}$	0.44	0.21
$33 \ 7 \ 27 \ \leftarrow \ 34 \ 6 \ 28$	$38475.00^{\ a)}$	0.05	-0.15
$22 5 17 \leftarrow 23 4 20$	$39724.40^{\ a)}$	-0.48	0.59
$32 6 26 \leftarrow 33 5 29$	$42671.00^{\ c)}$	0.09	0.14
$27 \ 6 \ 22 \ \leftarrow \ 28 \ 5 \ 23$	$45907.30^{\ c)}$	-0.01	0.08
$2 1 1 \leftarrow 2 0 2$	$50799.70^{\ b)}$	0.06	-0.06
$4 \ 1 \ 3 \ \leftarrow \ 4 \ 0 \ 4$	$55568.22^{\ a)}$	0.00	-0.01
$10 \ 3 \ 7 \ \leftarrow \ 11 \ 2 \ 10$	$61228.20^{\ c)}$	-0.07	0.17
$9 1 9 \leftarrow 10 0 10$	$140506.64^{\ a)}$	-0.16	-0.07
$4 \ 1 \ 3 \ \leftarrow \ 4 \ 2 \ 2$	$140557.39^{\ a)}$	0.18	0.16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$144636.10^{\ b)}$	0.11	0.07

Таблица 2.13. – Высокоточные микроволновые переходы состояния (000) молекулы ³²S¹⁸O₂

Значения частот взяты из [22], [23] и [24] для ^{*a*}), ^{*b*}), ^{*c*}), соответственно. ^{*d*}) Значения $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитано с параметрами из колонки 3 Таблицы III [24]. ^{*e*}) Значения $\Delta = \nu^{exp.} - \nu^{calc.}$, где $\nu^{calc.}$ рассчитано с параметрами, полученными в рамках данной работы.

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

Перехе	ЭД	Частота, эксп.	Δ (рассч.), ^{<i>a</i>})	Δ (рассч.), ^{b)}
1		2	3	4
$24 5 19 \leftarrow$	25 4 22	7477.90 ^{c)}	0.00	0.32
$14\ 2\ 12 \leftarrow$	$15 \ 1 \ 15$	$12102.60^{\ d}$	0.00	0.28
$1 \ 1 \ 1 \ \leftarrow$	$2 \ 0 \ 2$	$14383.00^{\ d}$	-0.07	0.01
$17\ 2\ 16$ \leftarrow	$16 \ 3 \ 13$	$14717.10^{\ c)}$	-0.04	-0.41
$10\ 2\ 8\ \leftarrow$	11 1 11	$15900.25 \ ^{c)}$	-0.01	0.17
$14\ 2\ 12$ \leftarrow	$13 \ 3 \ 11$	$20999.30^{\ d)}$	-0.13	-0.16
$4 \ 0 \ 4 \leftarrow$	$3\ 1\ 3$	$22429.50^{\ d}$	0.12	0.07
$20 \ 3 \ 17 \leftarrow$	$19\ 4\ 16$	$23807.30^{\ d)}$	-0.48	0.09
$11 \ 3 \ 9 \leftarrow$	$12\ 2\ 10$	$24191.70^{\ d}$	-0.11	0.07
$8\ 2\ 6\ \leftarrow$	$9\ 1\ 9$	$28927.70^{\ c)}$	0.12	-0.05
$12 \ 3 \ 9 \leftarrow$	$13\ 2\ 12$	$33356.70^{\ d)}$	-0.67	0.58
$18\ 2\ 16$ \leftarrow	$19\ 1\ 19$	39951.00^{-d}	0.32	-0.07
$6\ 2\ 4\ \leftarrow$	$7\ 1\ 7$	$48051.90^{\ d}$	1.07	-1.07
$27 \ 6 \ 22 \leftarrow$	28 5 23	$49412.80^{\ d}$	2.03	-0.25
$2 \ 1 \ 1 \leftarrow$	$2 \ 0 \ 2$	50892.90^{-d}	-0.15	-0.07
$4\ 1\ 3 \leftarrow$	$4 \ 0 \ 4$	55637.70^{-d}	0.08	0.13
$10 \ 1 \ 9 \leftarrow$	928	55916.60 $^{c)}$	0.14	-0.03
$6 \ 0 \ 6 \leftarrow$	$5\ 1\ 5$	$60920.00^{\ d})$	0.46	0.42
$3\ 1\ 3\ \leftarrow$	$2 \ 0 \ 2$	$96080.80^{\ d}$	0.09	0.24
rms	1		0.58	0.34

Таблица 2.14. – Микроволновые переходы колебательного состояния (100) молекулы ³²S¹⁸O₂

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

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

^{c)} из работы [24]

^{*d*}) из работы [23]

При проведении подгонки использовалась модель гамильтониана, описан-

ная в Разделе 2.2. В этом случае первоначальные значения параметров были

определены следующим образом. Из общих соображений, которые подтверждаются расчетами теории изотопозамещения, разница между вращательными постоянными, параметрами центробежного искажения первых возбуждённых колебательных состояний молекул ${}^{32}S^{18}O_2$ и ${}^{32}S^{16}O_2$, должна быть близка к разнице между соответствующими параметрами основных колебательных состояний этих молекул. Для проведения такого рода оценки были использованы параметры состояний (100) и (001) молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ из [47] (они представлены в колонке 4 и 7 Таблицы 2.15) и параметры основного колебательного состояния обоих изотопических модификаций из колонок 2 и 4 Таблицы 2.12 данной диссертации (для наглядности они также представлены в Таблице 2.15, см. колонки 2 и 3).

В соответствии с работой [47], также было принято во внимание взаимодействие рассматриваемых состояний (100) и (001) с колебательным состоянием (020), которое было учтено как «тёмное». Оценка вращательных постоянных и параметров центробежного искажения этого состояния проводилась исходя из тех же соображений, что (100) и (001) (см. выше) и не менялась при проведении подгонки. Значение колебательной энергии $E^{(020)}$ было оценено на основе параметров поверхности потенциальной энергии из работы [42] и также не менялось (значения исходных параметров молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ и теоретически оцененные значения параметров молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$ представлены в колонках 10 и 11 Таблицы 2.15, соответственно). За первоначальные значения параметров резонансного взаимодействия были приняты значения соответствующих параметров молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ из работы [47].

Результаты решения ОСЗ, которая осуществлялась с использованием гамильтониана (2.5–2.9), представлены в колонках 5 и 8 Таблицы 2.15 и Таблицы 2.16 (значения в скобках – 1 σ доверительные интервалы). Параметры, представленные без доверительных интервалов были фиксированы в соответствии с первоначальной оценкой, процедура которой была описана выше. Для сравнения результатов, полученных в рамках данной работы, с уже известными на данный момент, в колонках 6 и 9 представлены значения спектроскопических параметров из работ [24; 25]. Можно увидеть хорошее согласие между вращательными постоянными и наибольшими из параметров центробежного искажения. Однако, параметры, полученные в рамках данной работы, с более высокой точностью описывают инфракрасные данные. В частности, среднеквадратичное отклонение 2838 колебательно-вращательных переходов, интерпретация которых проводилась в данном исследовании, из имеющихся экспериментальных данных, при расчете с новыми параметрами из колонок 5, 8 и 11 Таблицы 2.15 составляет $d_{rms} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а для аналогичных расчетов с параметрами из [24; 25] $d_{rms} = 230 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, в то время как точность экспериментальных данных составляет ~ $(1-2) \times 10^{-4}$ см⁻¹. Это объясняется тем фактом, что ранее учитывались переходы с меньшими значениями J^{max} . и K_a^{max} , не учитывались резонансные взаимодействия, а точность эксперимента составляла 0,001 ${\rm CM}^{-1}$.

Параметр	(000), [47]	(000), др ^b	(100), [47]	(100), др ^b	(100), [24]	(001), [47]	(001), др ^b	(001), [25]	(020), [47]	(020), др ^b
1	<u>S-*O2</u>	S02	S-*02	5-502	S-=02	<u>S02</u>	<u>SO2</u>	S02	S-*O2	S-=02
1	2	3	4	5	0	(0	9	10	11
E			1151.68575415	1101.136603(21)	1101.16692	1362.06030242	1318.547997(19)	1318.55067	1035.1535902	992.58
A	2.02735420407	1.91415659	2.0284219524	1.91621938(79)	1.9162445	2.006648486	1.89476649(47)	1.8947590	2.107666447	1.99446883
B	0.344173882136	0.305895171	0.3425072831	0.30445535(11)	0.30446045	0.3430035682	0.304893436(60)	0.3048968	0.3443180685	0.30603936
C	0.293526503766	0.263167850	0.2922516577	0.262063456(62)	0.26193084	0.2922918154	0.262091268(71)	0.26222358	0.2924639658	0.26210531
$\Delta_K \times 10^4$	0.864015421	0.76864	0.87785264	0.781770(89)	0.78331	0.8487019	0.754600(27)	0.756280	1.0631021	0.96773
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0.390123832	-0.33776	-0.3905198	-0.341267(33)	-0.3300	-0.3921223	-0.336423(34)	-0.350873	-0.4255028	-0.37314
$\Delta_J \times 10^6$	0.220539487	0.176670	0.2193355	0.175629(34)	0.1754	0.2234330	0.178944(33)	0.17868	0.2216133	0.177744
$\delta_K \times 10^6$	0.846291509	0.7036	0.846291509	0.6925(27)	0.7362	0.8542019	0.7278(10)	0.66396	1.23853	1.0958
$\delta_J \times 10^7$	0.567423257	0.43585	0.5676407	0.43670(20)	0.43303	0.5719439	0.438658(91)	0.44217	0.574481	0.44291
$H_K \times 10^7$	0.12360428	0.1061	0.1272614	0.10683(26)	0.115	0.1202984	0.103513(38)	0.115	0.182918	0.1654
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.64960685	-0.5309	-0.656738	-0.5380	-0.564	-0.651555	-0.5394(14)	-0.564	-0.8644971	-0.7458
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.1160311	0.0881	0.1160311	0.0881	0.73	0.1160311	0.0881	0.73	0.79840	0.7705
$H_{J} \times 10^{12}$	0.3746170	0.270	0.371073	0.266	0.50	0.383059	0.2560(70)	0.50	0.373265	0.269
$h_K \times 10^9$	0.5679872	0.454	0.5679872	0.454	0.63	0.577289	0.463	0.63	0.954963	0.841
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.243030	-0.184	-5.0	-0.243030	-0.184	-5.0	-1.3097	-1.251
$h_{J} \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.184502	0.133	0.090	0.184898	0.134	0.090	0.183500	0.132
$L_{K} \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.271360	-0.217		-0.24940	-0.196		-0.478860	-0.425
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.1868310	0.142		0.175030	0.130		0.29657	0.252
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.110391	-0.0793		-0.1097261	-0.0786		-0.1993	-0.1682
$L_{JJK} \times 10^{17}$	-0.99508	-0.677	-0.99508	-0.677		-0.99508	-0.677		-0.7190	-0.401
$L_{J} \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.110360	-0.0713		-0.10166	-0.0626		-0.0957	-0.0566
$l_{K} \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.324991	-0.247		-0.315084	-0.237		-0.5895	-0.511
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.284853	0.212		0.254416	0.182		0.273	0.201
$l_{JK} \times 10^{17}$									-0.24	-0.24
$l_{J} \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.607568	-0.393		-0.607568	-0.393		-0.69185	-0.477
$P_{K} \times 10^{15}$	0.584163	0.438	0.599887	0.454		0.55386	0.408		1.443	1.297
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.408713	-0.291		-0.408713	-0.291		-0.78360	-0.666
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.623763	-0.422		-0.623763	-0.422		-1.286	-1.084
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	0.649369	0.417		0.649369	0.417		1.666	1.434
$S_{K} \times 10^{19}$	-0.88587	-0.628	-0.88587	-0.628		-0.88587	-0.628		-3.30	-3.04
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	0.81536	0.548		0.81536	0.548		1.615	1.348

Таблица 2.15. – Спектроскопические параметры полос колебательных состояний (100), (001) и (020) молекулы $S^{18}O_2$ (в см⁻¹)^a

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

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

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

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



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

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

В качестве иллюстрации преимущества полученного набора параметров, на Рисунке 2.14 изображены две поверхности, соответствующие зависимости разности между экспериментальным значением волнового числа перехода и расчетным значением (с новым набором параметров – синяя поверхность, с набором из [24; 25] – красная), от квантовых чисел J и K_a верхнего уровня, для состояния (001).

2.7. Анализ спектра высокого разрешения взаимодействующих комбинационных полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$

Предметом исследования в данном параграфе являются две комбинационные полосы $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$, которые расположены в диапазоне 1580–1850 см⁻¹ (см. Рисунок 2.15). Данный диапазон исследовался ранее только для молекул ³²S¹⁶O₂ и ³⁴S¹⁶O₂, таким образом, настоящий анализ проведён впервые [74].



Рисунок 2.15. – Обзорный и синтетический спектры полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$

Три спектра в диапазоне 1580–1850 см⁻¹ были зарегистрированы с использованием инфракрасного спектрометра Bruker IFS 120 HR с Фурье-преобразованием и ячейки Уайта из нержавеющей стали с базовой длиной, равной один метр, настроенной на оптического путь в 24 м. Для регистрации спектров также использовался источник ИК излучения – глобар, оптические окна и светоделитель из бромида калия (KBr) и полупроводниковый МСТ-детектор. Спектр пропускания был получен путём вычитания из одноканального спектра с высокой разрешающей способностью фонового спектра с более низким разрешением 0,1 см⁻¹ (в среднем по 200 сканирований). Оптическое разрешение составляло $0,0025 \text{ см}^{-1}$ для всех спектров, определяемое как $0,9 \times 1/d_{MOPD}$ (максимальная разность хода). В сочетании со слабой аподизацией Нортона-Бира, это привело к инструментальной ширине линии в $0,002 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне 1580–1850 см⁻¹. Доплеровское уширение для ${}^{32}S^{18}O_2$ при 298,15 К было в пределах 0,0024 см⁻¹ (при 1580 см⁻¹) и 0,0028 см⁻¹ (при 1850 см⁻¹). Уширение линии по средством давления составляло от 0,0012 до 0,0015 см⁻¹ при используемых давлениях в 360 и 450 Па, что говорит о том, что оно было на грани увеличения значения оптической плотности. Таким образом, общая ширина спектральной линий составила от 0,0033 до 0,0037 см⁻¹, что соответствует экспериментальным результатам. Спектральные линии образца N₂O, при парциальном давлении N₂O около 10 Па, и линии воды использовались для калибровки спектральных линий [75]. Общее время записи составило 23 и 34 часа (550 и 810 сканирований) для спектров, зарегистрированных при 450 Па, и 29 часов (690 сканирований) для спектра, зарегистрированного при 360 Па. По сравнению с аналогичными экспериментами для основной модификации ³²S¹⁶O₂ ячейка Уайта с длиной пути 200 м не была использована (хотя она имелась в наличии) из-за ограниченного количества материала исследуемого образца ${}^{32}S^{18}O_2$ и, следовательно, соответствующее спектральное качество не было достигнуто. Во время измерения небольшое количество воды попадало в ячейку Уайта, которое в дальнейшем использовалось в качестве калибровки. В противовес, в самом спектрометре вода практически отсутствовала во время регистрации спектров, так как она непрерывно выкачивалась турбомолекулярным насосом, создающим давление меньше 10^{-2} Па.

Исследование спектров (см. Рисунок 2.15), проводилось в области 1580–1850 см⁻¹, где расположены полосы $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$. Из Рисунка 2.15 можно оценить относительную интенсивность анализируемых полос. В частности, явно выражены *P*-, *Q*- и *R*-ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$. Что касается P-ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$, то здесь ситуация повторяется аналогично полосам $\nu_1 + \nu_2$ образцов ${}^{32}S^{16}O_2$ и ${}^{34}S^{16}O_2$, она очень плохо прослеживается. Для лучшего представления качества экспериментального спектра, на Рисунках 2.16 и 2.17 продемонстрированы небольшие части ИК спектра высокого разрешения в областях *R*-ветви полосы $\nu_1 + \nu_2$ и *Q*-ветви полос $\nu_2 + \nu_3$ соответственно.



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

2.7.1. Оценка спектроскопических параметров

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



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

относительно низких возбуждённых колебательных состояний (здесь это колебательные состояния (110), (011) и (030)) молекул ${}^{32}S^{18}O_2$ и ${}^{32}S^{16}O_2$ должно быть близко к разнице между соответствующими параметрами их основных колебательных состояний. В данном случае значения вращательных параметров и параметров центробежного искажения основных колебательных состояний молекул ${}^{32}S^{16}O_2$ и ${}^{32}S^{18}O_2$ были взяты из работ [47; 76] (они воспроизведены в столбцах 2 и 3 Таблицы 2.17). Начальные значения параметров колебательных состояний (110), (011) и (030) основной модификации были оценены из следующих соображений: для оценки вращательных параметров и параметров центробежного искажения вращательных параметров и параметров центробежного искази в защительных параметров и параметров центров колебательных состояний (110), (011) и (030) основной модификации были оценены из следующих соображений: для оценки вращательных параметров и параметров центробежного искажения была использована формула

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

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

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

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

Оценка начальных значений невозмущённых колебательных энергий состояний (110), (011) и (030) была проделана на основе параметров поверхности потенциальной энергии из работы [42]. В этом случае колебательная энергия $E^{(020)}$ была фиксирована первоначальному предсказанному значению и не участвовала в последующей подгонке. Начальные значения параметров резонансного взаимодействия были приняты равными значениям соответствующих параметров молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$ из [69].

Параметр	$S^{16}O_2, (000)^{b}$	$S^{18}O_2, (000)^{c}$	$S^{16}O_2, (110)^{d}$	$S^{16}O_2, (011)^{d}$	$S^{16}O_2, (030)^{d}$
			Расчёт	Расчёт	Расчёт
1	2	3	4	5	6
	0.00725 400 407	1.01415650	0.0070500700	0.0450046106	0 1505005590
A D	2.02/30420407	1.91410009	2.0070300790	2.0400040120	2.1000020002
D C	0.344173082130	0.303093171	0.34236479004	0.34306106114	0.34437390208
A v 104	0.295520505700	0.203107630	0.2917250012	0.2917052169	0.2919240769
$\Delta_K \times 10$	0.804013421	0.70004	0.97194094	0.94279520	1.17699000
$\Delta_{JK} \times 10^{\circ}$	-0.390123632	-0.33770	-0.40732703	-0.40912933	-0.44020099
$\Delta J \times 10^{\circ}$	0.220539487	0.170070	0.2198100	0.2239141	0.2223170
$\delta_K \times 10^7$	0.840291309	0.7030	1.050270	1.045165	1.400000
$0_J \times 10^7$	0.307423237	0.45565	0.37090300	0.37320080	0.07000000
$H_K \times 10^9$	0.12300428	0.1001	0.130991	0.100026	0.212500
$H_{KJ} \times 10^{\circ}$	-0.04900080	-0.0009	-0.7040008	-0.1000110	-0.9723091
$H_{JK} \times 10^{12}$	0.1100511	0.0001	0.43726	0.40720	1.13939
$H_J \times 10^{}$	0.3740170	0.270	0.371035	0.383021	0.370073
$n_K \times 10^{\circ}$	0.0079872	0.454	0.701000	0.770308	1.149808
$n_{JK} \times 10^{12}$	-0.243030	-0.184	-0.77103	-0.77103	-1.85904
$h_J \times 10^{12}$	0.18300674	0.132	0.184720	0.185116	0.183832
$L_K \times 10^{11}$	-0.2608919	-0.207	-0.382622	-0.360662	-0.581010
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.1807804	0.136	0.24435	0.23255	0.35560
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1097261	-0.0786	-0.1550	-0.1543	0.2447
$L_{JJK} \times 10^{10}$	-0.99508	-0.677	-0.404	-0.404	-1.045
$L_J \times 10^{17}$	-0.110360	-0.0713	-0.1060	-0.0973	-0.0795
$l_K \times 10^{12}$	-0.319192	-0.241	-0.4588	-0.4489	0.7288
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.254416	0.182	0.304	0.274	-0.251
$l_{JK} \times 10^{17}$			-0.24	-0.24	
$l_{J} \times 10^{18}$	-0.607568	-0.393	-0.64438	-0.64438	-0.74998
$P_K \times 10^{15}$	0.584163	0.438	1.0620	1.0157	1.7752
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.408713	-0.291	-0.58867	-0.58867	-0.99350
$P_{KJ} \times 10^{18}$	-0.623763	-0.422	-0.9947	-0.9947	-1.4977
$P_{JK} \times 10^{19}$	0.649369	0.417	1.222	1.222	1.981
$S_K \times 10^{19}$	-0.88587	-0.628	-2.26	-2.26	-4.01
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.81536	0.548	1.156	1.156	2.192

Таблица 2.17. – Спектроскопические параметры колебательных состояний (110), (011) и (030) молекулы $^{32}{\rm S^{18}O_2}~({\rm B~cm^{-1}})^{a)}$

Параметр	$S^{18}O_2, (110)^{d}$	$S^{18}O_2, (011)^{d}$	$S^{18}O_2, (030)^{d}$	$S^{18}O_2, (110)^{e}$	$S^{18}O_2, (011)^{e}$	$S^{18}O_2, (030)^{e}$
	Расчёт	Расчёт	Расчёт	OC3	OC3	OC3
1	7	8	9	10	11	12
	1-0-0	1010.0	1.40 -			1.40 - 0
E	1595.2	1810.9	1487.9	1594.6731325(42)	1811.2609942(25)	1487.9
A	1.9544604650	1.9326869986	2.0373849392	1.9495952(87)	1.929189998(76)	2.0373849392
B	0.30430608504	0.30480237014	0.30609519168	0.30455399(12)	0.304968818(10)	0.30609519168
<i>C</i>	0.2613644072	0.2614045649	0.2615660249	0.26168238(18)	0.261648281(12)	0.2615660249
$\Delta_K \times 10^4$	0.87657052	0.84741978	1.08362014	0.96010(90)	0.4293489(76)	1.08362014
$\Delta_{JK} \times 10^{5}$	-0.35516322	-0.35676572	-0.39287516	-0.35516321600	-0.380242(28)	-0.39287516
$\Delta_J \times 10^6$	0.1759471	0.1800446	0.1784481	0.178061(26)	0.1789220(69)	0.1784481
$\delta_K \times 10^6$	0.892583	0.900494	1.313365	0.89258349100	0.90319(28)	1.313365
$\delta_J \times 10^{\prime}$	0.43939041	0.44369361	0.44705704	0.426990(66)	0.443743(22)	0.44705704
$H_K \times 10^7$	0.139487	0.132524	0.194852	0.13110(23)	0.1282362(96)	0.194852
$H_{KJ} \times 10^{9}$	-0.6453540	-0.6401710	-0.8536022	-0.6453540	-0.6401710	-0.8536022
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.42935	0.42935	1.11146	0.42935	0.42935	1.11146
$H_J \times 10^{12}$	0.266418	0.278404	0.266058	0.266418	0.2697(18)	0.266058
$h_K \times 10^9$	0.647019	0.656321	1.03587	0.647019	0.656321	1.03587
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.71201	-0.71201	-1.80001	-0.71201	-0.71201	-1.80001
$h_J \times 10^{12}$	0.133714	0.134110	0.132825	0.133714	0.134110	0.132825
$L_K \times 10^{11}$	-0.328730	-0.306770	-0.527118	-0.328730	-0.306770	-0.527118
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.19957	0.18777	0.31082	0.19957	0.18777	0.31082
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.1238	-0.1232	0.2136	-0.1238	-0.1232	0.2136
$L_{JJK} \times 10^{16}$	-0.372	-0.372	-1.013	-0.372	-0.372	-1.013
$L_J \times 10^{17}$	-0.0669	-0.0582	-0.0404	-0.0669	-0.0582	-0.0404
$l_K \times 10^{12}$	-0.3806	-0.3707	0.6506	-0.3806	-0.3707	0.6506
$l_{KJ} \times 10^{14}$	0.232	0.202	-0.179	0.232	0.202	-0.179
$l_{JK} \times 10^{17}$	-0.24	-0.24		-0.24	-0.24	
$l_{J} \times 10^{18}$	-0.42981	-0.42981	-0.53541	-0.42981	-0.42981	-0.53541
$P_{K} \times 10^{15}$	0.9156	0.8695	1.6290	0.9156	0.8695	1.6290
$P_{KK,I} \times 10^{16}$	-0.47096	-0.47096	-0.87579	-0.47096	-0.47096	-0.87579
$P_{K,I} \times 10^{18}$	-0.7929	-0.7929	-1.2959	-0.7929	-0.7929	-1.2959
$P_{IK} \times 10^{19}$	0.990	0.990	1.749	0.990	0.990	1.749
$S_{K} \times 10^{19}$	-2.00	-2.00	-3.75	-2.00	-2.00	-3.75
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.889	0.889	1.925	0.889	0.889	1.925
$\mathbf{d}_{rms}^{f)}$, данная работа	1.8×10^{-4}					

Таблица 2.17. – продолжение

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

^{b)} Из работы [47].

^{c)} Из работы [76].

- ^{d)} Оценены теоретически (см. текст для более подробной информации).
- ^{е)} Получены из решения обратной спектроскопической задачи (ОСЗ).

 $f) B cm^{-1}$.

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

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

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

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	1	11	1632.2407	2	-1	15	1	15	1661.3715		0	18	6	12	1751.6663		5
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	2	10	1638.7054	3	-1	15	2	14	1669.0495	4	0	18	7	11	1773.2429		-1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	3	9	1647.2002	1	-2	15	3	13	1677.8745	1	-1	18	8	10	1798.1206	1	1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	5	7	1673.8178		-2	15	4	12	1689.5085	0	-1	18	9	9	1826.2780	3	-4
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	6	6	1692.1087	2	-2	15	6	10	1722.7290	2	-2	18	10	8	1857.6979		3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	7	5	1713.7041	3	3	15	7	9	1744.3182	2	2	18	11	7	1892.3585		1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	8	4	1738.5876	2	-2	15	8	8	1769.2003	4	-2	18	12	6	1930.2398		1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	9	3	1766.7456		2	15	9	7	1797.3599		3	18	14	4	2015.5753		5
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11	11	1	1832.8125		4	15	10	6	1828.7772		-1	18	15	3	2062.9804		0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	0	12	1638.1536	1	0	15	11	5	1863.4351		4	18	16	2	2113.5107		0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	1	11	1642.0302	3	0	15	12	4	1901.3112		0	18	17	1	2167.1384	0	-1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	2	10	1646.2153	2	1	15	13	3	1942.3853		2	18	18	0	2223.8354		-3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	3	9	1654.0641	4	0	15	14	$\tilde{2}$	1986.6337		6	19	1	19	1698.9702	1	1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	4	8	1665.6574		4	16	0	16	1669.7170		-1	19	2	18	1708.1918	1	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	5	7	1680.6232	2	1	16	1	15	1675.5691	3	-2	19	3	17	1717.6410	1	-1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	6	6	1698.9117	1	-1	16	2	14	1680.0180	3	2	19	5	15	1744.2073	1	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	7	5	1720.5055	1	-3	16	3	13	1687.2204	3	-2	19	6	14	1762.4505	0	1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	8	4	1745.3902	_	3	16	4	12	1698.6145	3	-1	19	7	13	1784.0219	2	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	9	3	1773.5476		-5	16	5	11	1713.5353	0	0	19	8	12	1808.8965	1	Õ
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	10	2	1804 9636		3	16	6	10	1731 8051		-4	19	ğ	11	1837 0537	2	2
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	11	1	1839 6173		4	16	7	9	1753 3911	2	-2	19	10	10	1868 4728	2	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	12	0	1877 4891		4	16	8	8	1778 2728	2	2	19	11	9	1903 1343	-	-1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	1	13	1645 7431		_2	16	ğ	7	1806 4318	4	2	10	13	7	1982 0997		3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	2	10	1652 7703	2	0	16	10	6	1837 8499	2	-1	10	14	6	2026 3571		1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	3	11	1661 3990	2	2	16	11	5	1872 5087	1	2	19	15	5	2023.3671		1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	4	10	1673 0361	2	2	16	12	4	1910 3868	1	1	19	16	4	2124 2994		5
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	5	9	1687 9968	2	-1	16	12	3	1951 4625	3	0	10	17	3	2124.2004		2
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	6	8	1706 2830		3	16	14	2	1995 7132	1	3	10	18	2	2224 6313	2	2
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	7	7	1727 8756		2	16	15	1	2043 1131	1	0	10	19	1	2204.0010 2204.3727	1	1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	8	6	1752 7590	3	_2	16	16	0	2040.1101	2	3	20	10	20	1709 5795	1	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	10	4	1812 3342	0	1	17	10	17	1679 1161	2	_3	20	1	10	1717 8/17	2	-1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	11	3	1846 0801	3	2	17	3	15	1696 6241	3	-0 _2	20	2	18	1723 2005	4	-1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	12	2	1884 8624	0	2	17	4	14	1708 2679	2	-1	20	3	17	1729.8573	3	-1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13	13	1	1925 9323	3	0	17	5	13	1723 1879	2	0	20	4	16	1740 7722	1	0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	10	14	1652 8068	2	1	17	7	11	1763 0327	2	_2	20	5	15	1755 5776	1	0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	1	19	1657 6861	2	_1	17	8	10	1787 0126	2	-2	20	6	14	1773 8054	2	2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	2	10	1661 9229	2	-1	17	9	0	1816.0710	2	_2	20	7	19	1705 3702	4	2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	2	11	1669 4713	2	_4	17	10	8	1847 4902	2	-2	20	8	10	1820 2400	Ο	-1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	4	10	1680 0013	3	-4	17	11	7	1882 1406	ວ າ	1	20	0	12	1848 2062	1	-1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	5	10	1605 0308	5	ວ າ	17	10	6	1020 0207	2	-1	20	9 10	10	1840.3902	1	-2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	6	9	1714 2215		-2	17	12	5	1920.0297		1	20	10	10	1014 4783	4 2	2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	7	7	1735 8196		-2 _1	17	14	1	2005 2602		-1	20	11	9 8	1959 2697	5	2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	0	I B	1760 6061		-1	17	14	4 9	2003.3002		1	20	12 19	07	1002.3021		∠ 1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	0	U E	1788 8540		บ จ	17	10	ა 1	2002.7001		1	20	15	l B	1993.4400 2027 7069		1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	9 10	Э 4	1820 2722	9	-2	10	11	10	2100.9148 1688 6100		1	20	14	U E	2037.7008 2085 1199		1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	10	4 9	1040.4744	ა ი	⊿ ົ	10	1	10 17	1605 6262	1	1	20	10 16	Э 4	2000.1102		1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	11	ა ი	1004.9279	∠ ∧	-2 1	10	1	1 <i>1</i> 1 <i>2</i>	1090.0002	1	1 9	20	10	4	2100.0048 0100.0007		1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	12	2 1	1092.8032	4	1	10	2	10	1707 2205	2	-3 1	20	11	ა ი	2109.2091 2245 004C		1
	14	10 14	1	1078 1910		1	18	3 1	14	1718 5274	ა ი	-1	20	10	∠ 1	2240.9940 2205 7200		∠ _1

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

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

Таблица 2.19. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательного состояния (011) молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$ (в см $^{-1})^{a}$).

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

^{а)} См. примечание к Таблице 2.18.

учитывалось взаимодействие с колебательным состоянием (030).

На основании теории колебательно-вращательной спектроскопии (см., например, [39]) различие значений параметров гамильтониана диагонального блока от таких же параметров основного состояния не должно превышать 5–10%. Соответственно, вначале была проведёна процедура весовой подгонки лишь для значений центров полос и вращательных постоянных. С целью получения удовлетворительного согласия между теоретическими и экспериментальными данными, количество разного рода резонансных постоянных было больше, чем как правило используется в подобных процедурах весовой подгонки. Далее в процесс весовой подгонки были включены лишь несколько параметров центробежного искажения более высокого порядка, что позволило уменьшить количество используемых резонансных постоянных. В этом случае, если варьируемое значение параметра центробежного искажения было меньше или даже сопоставимо с его доверительным статистическим интервалом 1σ, такой параметр был фиксирован значению соответствующего параметра основного колебательного состояния.

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

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

110

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

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

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$ \begin{array}{c} ^{(110),(030)}F_{0} \\ ^{(110),(030)}F_{KK}\times 10^{4} \\ ^{(110),(030)}F_{Kxy}\times 10^{6} \end{array} $	3.08 0.12141(64) -0.4046(63)	$^{(110),(030)}_{(110),(030)}F_K\times 10\\^{(110),(030)}F_{JK}\times 10^8$	$\begin{array}{c} 0.31245(94) \\ 0.4908(26) \end{array}$	$^{(110),(030)}_{(110),(030)}F_J\times 10^3_{F_{xy}}\times 10^3_{F_{xy}}$	-0.4468(24) 0.16591(89)
$(2C\zeta^y)^{(110),(011)}$	-0.17	$^{(110),(011)}C^1_K\times 10^3$	0.10922(22)		

В качестве ещё одной иллюстрации правильности результатов, полученных в настоящем исследовании, были смоделированы синтетические спектры полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$. Данный анализ был проведён в соответствии с аналогичным анализом основной модификации ³²S¹⁶O₂ (см. [69]). Положения линий в синтетических спектрах были рассчитаны на основе параметров из столбцов 10–12 Таблицы 2.17 и из Таблицы 2.20. Расчётные схемы из работы [77] были использованы при оценке силы линий. В этом случае рассчитывались только относительные интенсивности линий, а для полосы $\nu_2 + \nu_3$ при расчёте использовался только один основной параметр эффективного дипольного момента. В то же время было обнаружено, что использование только одного основного параметра эффективного дипольного момента для полосы $\nu_1 + \nu_2$ не позволяет нам воспроизвести форму полосы с достаточным качеством. Только добавление констант интенсивности более высокого порядка (эффект Германа-Уоллиса) позволило нам правильно смоделировать спектр полосы $\nu_1 + \nu_2$. Три эффективных параметра дипольного момента были использованы для моделирования синтетического спектра полосы $\nu_1 + \nu_2$, и их относительные значения были приняты как $\varphi_x = 1$, $\{i\varphi_y, J_z\} = 0,040$, и $\{\varphi_z, iJ_y\} = -0,024$. Чтобы воспроизвести относительные интенсивности, значение единственного параметра эффективного дипольного момента полосы $\nu_2 + \nu_3$ было принято равным 3. При расчёте использовался Доплеровский профиль линии. Полученные смоделированные синтетические спектры представлены на нижнем уровне Рисунков 2.15, 2.16 и 2.17. Можно заметить весьма удовлетворительное согласие между экспериментальным и теоретически синтезированным спектрами.

2.8. Исследование колебательных полос $2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$

Настоящее исследование посвящено ИК спектроскопическому анализу изотополога диоксида серы ${}^{32}S^{18}O_2$ в области полос поглощения $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ [78–80] (см. Рисунок 2.18). На данный момент информация о спектрах высокого разрешения молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$ в литературе представлена в недостаточном количестве. А именно, в то время как полосы $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ обсуждались в 14 исследованиях для таких молекул как ${}^{32}S^{16}O_2$ и ${}^{34}S^{16}O_2$ (подробности см. в Разделе Введение), ИК анализ этого же диапазона для изотополога ${}^{32}S^{18}O_2$ вообще не проводился.



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

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

Спектр Диапазон Число Опт. длина Апертура Давление $/\mathrm{cm}^{-1}$ пути/м /Па /MM сканов 1800-2800 Ι 1080 4 1.010 Π 1800 - 280058024 1.15280

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

с базовой длиной 1 метр, которая была настроена на оптические пути в 4 и 24 м. Также для регистрации спектров были использованы: источник ИК излучения – Глобар (работающий при 24 В; 3,8 А и N₂ при давлении 1 Па), светоделитель и оптические окна из бромида калия (KBr), полупроводниковый детектор на основе ртути, кадмия и теллура (МСТ). По средством использования турбомолекулярного насоса, во всем спектрометре давление держалось в среднем ниже 0,1 Па. Спектр пропускания был получен путем вычитания из одноканального спектра высокого разрешения фонового спектра с более низким разрешением в 0,1 см⁻¹ (200 сканирований). При использовании слабой аподизации Нортона-Бира номинальное оптическое разрешение составило $0,0025 \text{ см}^{-1}$ для обоих спектров, и определялось как 0,9 х 1/d_{MOPD}, что привело к инструментальной ширине линии в 0,002 см⁻¹. Доплеровское уширение для ³²S¹⁸O₂ при 298,15 К было в диапазоне 0,0027 см⁻¹ (при 1800 см⁻¹) и 0,0042 см⁻¹ (при 2800 см⁻¹). Уширение в следствии давления составляло 0,00003 и 0,0005 см⁻¹ при используемых давлениях 10 и 150 Па. Под этим подразумевается незначительный вклад в общую ширину линии, которая составляет от 0,0034 до 0,0047 см⁻¹ и соответствует экспериментальным результатам. Спектры калибровались по линиям N₂O при парциальном давлении N₂O около 10 Па.

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

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



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

полосы расположен около 2627 см⁻¹) видна только в спектре II. Из Рисунка 2.18 можно также получить представление об относительных интенсивностях полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$. Чтобы проиллюстрировать качество экспериментальных результатов, в верхних частях Рисунков 2.19–2.21 показаны небольшие фрагменты спектров высокого разрешения в области *Q*-ветвей полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$. Как видно, структуры Q-ветвей чётко выражены, и также стоит обратить внимание на Рисунок 2.20, где показаны два набора переходов ${}^{P}Q_{5}(J)$ полосы $2\nu_{1}$. Серия с нечётными значениями квантового числа J демонстрирует традиционное поведение и распространяется в «красную» сторону. Серия же с чётными значениями квантового числа J демонстрирует аномальное поведение, которое можно объяснить соотношением между значениями параметров C, Δ_{J} , и H_{J} (как показал анализ, резонансные взаимодействия не могут рассматриваться как причина, вызывающая такое аномальное поведение переходов ${}^{P}Q_{5}(J)$).



Рисунок 2.20. – Небольшая часть спектра I (верхний уровень) в район
еQ-ветви полосы $2\nu_1$ молекул
ы ${}^{32}{\rm S}^{18}{\rm O}_2$

2.8.1. Оценка спектроскопических параметров

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



Рисунок 2.21. – Небольшая часть спектра II (верхний уровень) в район
еQ-ветви слабой полосы $2\nu_3$ молекул
ы ${}^{32}{\rm S}^{18}{\rm O}_2$

Как уже обсуждалось в Подразделе 2.6.1, масса ³²S¹⁸O₂ изменяется всего на несколько процентов по сравнению с массой молекулы ³²S¹⁶O₂.

Таким образом, оценка значений параметров вращательного и центробежного искажения состояний (v₁v₂v₃) = (200), (101), (002), (120) и (021) проводилась по простой формуле:

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

где $P^{(\nu_1\nu_2\nu_3)}$ – любой вращательный параметр или параметр центробежного искажения пяти упомянутых колебательных состояний, $(\nu_1\nu_2\nu_3)$. Исходные значения параметров $P^{(000)}$, $P^{(020)}$, $P^{(100)}$ и $P^{(001)}$ взяты из работы [76]. Оценённые значения параметров представлены в колонках 2, 4, 6, 8, 9 и 10 Таблицы 2.22.
- Начальные значения центров полос были оценены на основе утверждений и результатов теории изотопозамещения [73]. Они также представлены в столбцах 2, 4, 6, 8, 9 и 10 Таблицы 2.22.
- 3. Для оценки начальных значений в главные вклады в параметры резонансного взаимодействия по типу Кориолиса, ^{ν ν Ci}, (i = 1, 2), и Ферми, ^{ν ν V F₀} и ^{ν ν V F_{xy}} были применены следующие тривиальные соотношения, которые довольно несложно можно получить исходя из теории колебательно-вращательной спектроскопии [62]:

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

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

И

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

где ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_{...}$ – это есть ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_0$ и/или ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_{xy}$. Начальные значения параметров ${}^{(100),(001)}C^1$, ${}^{(100),(001)}C^2$, ${}^{(100),(020)}F_0$ и ${}^{(100),(020)}F_{xy}$ были взяты из работы [76]. Результаты оценки данных параметров представлены в Таблице 2.23.

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

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

Коэффициенты q и r в формуле 2.27 были определены со значениями

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

Таблица 2.22. – Спектроскопические параметры колебательных состояний (200), (101), (002), (021), (120) и (040) молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$ (в см⁻¹).

Параметр		(200)		(101)		(002)	(021)	(120)	(040)
	Расчёт	OC3	Расчёт	OC3	Расчёт	OC3	Расчёт	Расчёт	Расчёт
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E	2196.19	2195.2545477(18)	2407.53	2407.0412884(17)	2626.58	2626.8803080(41)	2303.09	2088.86	1982.53
A	1.91829	1.918276092(55)	1.89683	1.896626230(56)	1.87538	1.87562375(14)	1.97508	1.99654	2.08214
B	0.30302	0.303018678(12)	0.30345	0.3034493460(71)	0.30389	0.303890445(28)	0.30504	0.30460	0.30614
C	0.26096	0.2609717921(79)	0.26099	0.2609502060(50)	0.26101	0.261023609(19)	0.26103	0.26100	0.26102
$\Delta_K \times 10^4$	0.7959	0.7958513(43)	0.7682	0.7681026(48)	0.7406	0.741684(13)	0.9537	0.9813	1.2104
$\Delta_{KJ} \times 10^5$	-0.3448	-0.3397197(46)	-0.3399	-0.3407457(34)	-0.3351	-0.340444(18)	-0.3718	-0.3766	-0.4140
$\Delta_J \times 10^6$	0.1749	0.1754948(42)	0.1780	0.1779435(21)	0.1812	0.180429(19)	0.1800	0.1768	0.1793
$\delta_K \times 10^6$	0.6916	0.71759(13)	0.7218	0.711430(51)	0.7520	0.71356(12)	1.1200	1.0898	1.5452
$\delta_J \times 10^7$	0.4386	0.432856(32)	0.4400	0.439441(15)	0.4415	0.44839(12)	0.4457	0.4443	0.4516
$H_K \times 10^7$	0.1101	0.112064(11)	0.1055	0.106624(14)	0.1009	0.101984(35)	0.1628	0.1674	0.2241
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.5451	-0.57147(28)	-0.5465	-0.53986(23)	-0.5479	-0.5413(11)	-0.7543	-0.7529	-0.9620
$H_{JK} \times 10^{11}$	0.0881	0.0881	0.0881	0.0881	0.0881	0.0881	0.7705	0.7705	1.4523
$H_J \times 10^{12}$	0.2620	0.26099(88)	0.2520	0.26002(34)	0.2420	0.2519(71)	0.2550	0.2650	0.2615
$h_K \times 10^9$	0.4412	0.4412	0.4566	0.4566	0.4720	0.4720	0.8500	0.8346	1.2320
$h_{JK} \times 10^{12}$	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-1.251	-1.251	-2.359
$h_{J} \times 10^{12}$	0.134	0.13725(64)	0.135	0.13404(23)	0.136	0.1777(44)	0.134	0.134	0.134
$L_{K} \times 10^{11}$	-0.227	-0.218040(83)	-0.206	-0.20693(12)	-0.185	-0.185	-0.414	-0.435	-0.625
$L_{KKJ} \times 10^{12}$	0.148	0.14997(43)	0.136	0.14806(41)	0.124	0.124	0.246	0.258	0.370
$L_{JK} \times 10^{13}$	-0.080	-0.080	-0.079	-0.079	-0.079	-0.079	-0.168	-0.169	-0.259
$L_{IJK} \times 10^{17}$	-0.677	-0.677	-0.677	-0.677	-0.677	-0.677	-4.010	-4.010	-18.907
$L_{J} \times 10^{17}$	-0.071	-0.071	-0.062	-0.062	-0.054	-0.054	-0.048	-0.057	-0.018
$l_{K} \times 10^{12}$	-0.253	-0.253	-0.243	-0.243	-0.233	-0.233	-0.507	-0.517	-0.793
$l_{K,I} \times 10^{14}$	0.242	0.242	0.212	0.212	0.182	0.182	0.201	0.231	0.136
$l_{JK} \times 10^{17}$									
$l_{J} \times 10^{18}$	-0.393	-0.393	-0.393	-0.393	-0.393	-0.393	-0.477	-0.477	-0.605
$\dot{P}_K \times 10^{15}$	0.470	0.470	0.424	0.424	0.378	0.378	1.267	1.313	1.896
$P_{KKJ} \times 10^{16}$	-0.291	-0.291	-0.291	-0.291	-0.291	-0.291	-0.666	-0.666	-1.100
$P_{K,I} \times 10^{18}$	-0.422	-0.422	-0.422	-0.422	-0.422	-0.422	-1.084	-1.084	-1.428
$P_{IK} \times 10^{19}$	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	1.434	1.434	1.935
$S_{K} \times 10^{19}$	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-3.040	-3.040	-4.129
$S_{KKJ} \times 10^{20}$	0.550	0.550	0.550	0.550	0.550	0.550	1.350	1.350	2.620

Параметр Значение Параметр Значение $(101),(021)F_0$ $^{(101),(021)}F_{xy} \times 10^7 \quad 0.714$ 1.78 $^{(200),(120)}F_{xy} \times 10^6$ (200),(120) F_0 2.520.101 (120),(040) Fo 4.36 $(2C\zeta^y)^{(101),(002)}$ $^{(101),(002)}C^2 \times 10^2$ -0.240.295 $^{(120),(021)}C^2 \times 10^2$ $(2C\zeta^y)^{(120),(021)}$ -0.170.208 $^{(200),(101)}C^2 \times 10^2$ $(2C\zeta^y)^{(200),(101)}$ -0.240.295

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

2.8.2. Анализ спектров и определение спектроскопических параметров

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

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

Полоса	Центр/см $^{-1}$	J^{max}	K_a^{max}	$N_{tr}{}^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1{}^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_{3}{}^{c)}$	d_{rms}^{d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2\nu_1$	2195.3143	67	26	2910	925	72.7	19.8	7.5	1.75
$ u_1 + \nu_3 $	2407.0713	81	25	2130	1025	77.5	15.2	7.3	1.52
$2\nu_3$	2626.8803	53	16	1390	434	62.5	29.5	8.0	1.84
Всего		81	26	6430	2384	73.6	19.0	7.4	1.74

Таблица 2.24. – Статистическая информация для $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ полос поглощения молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$

 $^{a)}$ N_{tr} – число проинтерпретированных переводов.

^{b)} N_l – число варьируемых энергий.

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

часть полученных значений энергии представлена в Таблице 2.25 (столбцы 2, 5) и 8) вместе с их экспериментальными неопределённостями Δ , которые показаны в столбцах 3, 6 и 9 (на 10⁻⁴ см⁻¹). В последствии, полученные результаты были использованы в процедуре решения ОСЗ с гамильтонианом из Раздела 2.2. В частности, в соответствии с общей колебательно-вращательной теорией, значение любого физически корректного эффективного вращательного параметра или параметра центробежного искажения возбуждённого колебательного состояния может отличаться от значения соответствующего параметра основного колебательного состояния только на 5–10 %. В то же время (это можно оценить, например, исходя из операторной теории возмущений), значения многих коэффициентов резонансного взаимодействия в уравнениях (2.7)–(2.9) сравнимы со значениями даже самых больших параметров центробежного искажения. По этой причине в нашем анализе мы старались не изменять коэффициенты центробежного искажения, а варьировали различные параметры резонансного взаимодействия, которые оказывают такое же влияние на расчётные значения энергии, что и центробежные коэффициенты. Набор из 43 параметров, участвовавших в процедуре весовой подгонки, представлен в столбцах 3, 5 и 7 Таблицы 2.22 вместе с их 1 σ -статистически доверительными интервалами (последние показаны в скобках). Параметры, которые представлены в Таблице 2.22 без скобок, не варьировались и были фиксированы теоретически оценённым значениям. Можно видеть хорошее соответствие как между значениями варьируемых параметров, так и между параметрами других колебательных состояний, которые были оценены теоретически и не участвовали в процедуре весовой подгонки. Параметры резонансного взаимодействия, значения которых были оценены теоретически и представлены в Таблице 2.23, также не варьировались и были фиксированы их оценочными значениями.

В результате набор из 43 параметров, полученных в процессе процедуры весовой подгонки, воспроизводит 2384 начальных значения энергии колебательных состояний (200), (101) и (002) с $d_{rms} = 1,74 \times 10^{-4}$ см⁻¹ (см. Таблицу 2.24), что может рассматриваться как хорошее подтверждение корректности использованной модели. Также в качестве иллюстрации в столбцах 4, 7 и 10 Таблицы 2.25 представлены значения разностей δ (в единицах 10^{-4} см⁻¹) между экспериментальными и расчётными значениями колебательно-вращательных энергий. Ещё одна иллюстрация корректности полученных результатов – нижняя часть Рисунков 2.19–2.21, на которой представлены небольшие участки синтетически смоделированных спектров ${}^{32}S^{18}O_2$ в области Q-ветви для полос $\nu_1 + \nu_3, 2\nu_1$ и $2\nu_3$. Видно более чем удовлетворительное соответствие между экспериментальным и синтетическим спектрами. Положения линий в синтетических спектрах были рассчитаны с нашими параметрами из Таблиц 2.22 и 2.23. Схема расчёта из работы [81] использовалась при оценке значений относительных интенсивностей линий (в этом случае учитывался только главный вклад параметра эффективного дипольного момента для любой из полос $\nu_1 + \nu_3$ или $2\nu_1$ и доплеровский

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



Рисунок 2.22. – Разницы между экспериментальными и расчётными значениями энергий состояний (200), (101) и (002) молекулы ³²S¹⁸O₂

Сс	стоя	ние	$(v_1 =$	2)		$(v_1 = v_3)$	= 1)	$(v_3 =$	2)	
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
	1		2	3	4	2	3	4	2	3	4
7 7	01	7 7	2212.1203	2	1	2422.7705	0	0	2643.6787	1	0
7 7	$\frac{1}{2}$	6 6	2217.6307	2	-1	2425.0594	0	0	2649.0636	2	-2
7	2	5	0007 0000	-	0	2429.4230	1	-2	0017 0190	-	-
$\frac{7}{7}$	э З	$\frac{5}{4}$	2223.8300	Ζ	0	2437.4178	1	1	2007.0008	Ζ	0
7 7	4 4	$\frac{4}{3}$	2237.2733	1	1	2448.6983	1	-1	2668.1872	2	0
7	5 5	3 2	2251.9700	1	0	2463 1070	1	0	2682.4953	3	1
7	6	2	2269.9173	4	-1	2405.1979	1	0	2699.9686	2	2
7 7	$\frac{6}{7}$	1 1	2291.1046		1	2480.9048	1	0	2720.5966	4	0
$\frac{7}{8}$	$7 \\ 0$	$\begin{array}{c} 0\\ 8\end{array}$	2215 4392		0	2501.8084		0	$2647\ 0511$	1	1
8	1	8	2210.1002	0	0	2428.2015	1	0	201110011	-	0
8 8	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{7}$	2217.9040	2	0	2433.8241	0	0	2049.5424	2	0
8 8	$\frac{2}{3}$		2222.2988	1	0	2441.9398	0	-1	2653.7494	4	-1
8	3	5	2230.3598	1	1	2452 2202	- - -	0	2661.5893	3	0
8	4	4	2241.7891	1	0	2400.2202	2	0	2672.7155	4	2
8 8	$5\\5$	$\frac{4}{3}$	2256.4847	1	0	2467.7184	1	-1	2687.0218	4	-1
8 8	6 6	$\frac{3}{2}$	2274 4319	1	1	2485.4250	1	0	2704 4946	2	-2
8	7	2	2271.1010	1	-	2506.3288	1	1	0705 1000	-	2
8 8	7 8	1 1	2295.0190	1	0	2530.4174		-1	2725.1229	4	-2
$\frac{8}{9}$	8 0	$\begin{array}{c} 0\\ 9\end{array}$	2320.0337	1	0	2432.2022	1	0	2748.8951	0	-1
9 0	1	9 8	2221.3066	0	0	2424 0702	1	0	2652.8861	2	0
9 9	2	8	2227.1890	2	0	2404.9700	1	U	2658.6457	3	1
$\frac{9}{9}$	$\frac{2}{3}$	7 7	2235.4402	1	0	2439.1554	1	0	2666.6828	2	-1
9 9	$\frac{3}{4}$	6 6	2246 8710	1	Ο	2447.0409	1	-1	2677 8103	3	-3
9	4	5		1	0	2458.3086	1	0	2011.0103	J 1	-U -
9 9	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{4}$	2261.5646	1	0	2472.8048	1	0	2692.1152	1	-1

Таблица 2.25. – Значения колебательно-вращательных уровней энергии для колебательных состояния $(v_1 = 2), (v_1 = v_3 = 1)$ и $(v_3 = 2)$ молекулы ${}^{32}S^{18}O_2$ (в см⁻¹).

2.9. Исследование спектра изотополога ${}^{34}S^{16}O_2$ в районе «горячей» полосы $2\nu_2 - \nu_2$

Объектом исследования в данном разделе является спектр поглощения колебательно-вращательной полосы, образованной переходами с уровней однократно возбужденного состояния ($\nu_2 = 1, A_1$) на уровни состояния ($\nu_2 = 2, A_1$) молекулы ³⁴S¹⁶O₂ [82] (см. Рисунок 2.23).



Рисунок 2.23. – Экспериментальный спектр молекулы ${}^{34}S^{16}O_2$ в районе колебательно-вращательной полосы поглощения ν_2 , а также «горячей» полосы $2\nu_2 - \nu_2$.

Инфракрасный спектр молекулы ${}^{34}S^{16}O_2$ был зарегистрирован в диапазоне 350–900 см⁻¹ с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. В качестве источника инфракрасного излучения использован глобар, приёмник – полупроводниковый медно-германиевый детектор (GeCu). Серия экспериментов была выполнена при различных давлениях. Температура в ходе измерений поддерживалась равной 300 К. В Таблице 2.26 приведены экспериментальные

условия.

Таблица 2.26. – Экспериментальные условия регистрации ИК колебательно-вращательных спектров молекул
ы ${\rm ^{34}S^{16}O_2}$

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

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

Интерпретация спектра проводилась на основе метода комбинационных разностей с использованием энергий однократно возбужденного состояния $(\nu_2 = 1, A_1)$, с которого реализуются переходы. Колебательно-вращательная структура нижнего состояния, также как и возбужденного $(\nu_2 = 2, A_1)$, ранее исследовалась в работе [12], в которой были получены параметры эффективного гамильтониана. Для целей выполнения анализа «горячей» полосы был выполнен расчёт положений линий на основании имеющейся информации. Исследуемая полоса образована переходами *b*-типа (см. Раздел 2.1). В результате выполненного анализа впервые проинтерпретировано около 750 переходов, принадлежащих исследуемой «горячей» полосе $2\nu_2 - \nu_2$, до значений квантовых чисел J = 18 и $K_a = 6$. В данном исследовании форма контура была задана функцией Хартманна – Тран [56]. В Таблице 2.27 в качестве иллюстрации приведены некоторые из колебательно-вращательных линий, определённых из анализа экспериментального спектра, а также экспериментальные значения интенсивностей. Полученные значения интенсивностей колебательновращательных линий в дальнейшем будут использоваться для определения параметров эффективного дипольного момента полосы $2\nu_2 - \nu_2$.

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

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

*) Линии, накрытые переходами полосы
 $\nu_2.$

Глава 3. Исследование спектров несимметричного изотополога диоксида серы: ³²S¹⁶O¹⁸O

В текущей главе пойдёт речь о впервые проведённом инфракрасном анализе (см. [71; 78] и [83; 84]) редко встречающегося в природе (всего 0,2%) неорганического соединения ³²S¹⁶O¹⁸O. Данный несимметричный изотополог диоксида серы является молекулой типа асимметричного волчка, с группой симметрии, изоморфной точечной группе С_s (см. Раздел 1.4) и параметром асимметричности $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0,945$. Как следствие, 1) все три колебательные координаты, q_1 , q_2 и q_3 являются симметричными, а все колебательные состояния имеют A' симметрию; 2) в A-редукции и I^r представлении три компоненты оператора углового момента J_x , J_y и J_z , а также значения k_{zx} , k_{zy} , k_{zz} преобразуются в соответствии с неприводимыми представлениями A'', A' и A'', соответственно; 3) в силу того, что данный изотополог диоксида серы обладает более низкой симметрией (см. Таблицу 1.4), в сравнении с молекулами, изученными в прошлой главе, инфракрасные колебательные полосы будут образовываться за счёт наложения полос других типов (в данном случае это *a*-и *b*-тип), и носить название гибридных, с соответствующими правилами отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ..., \Delta K_c = \pm 1, \pm 3,$ Также для полиад взаимодействующих колебательных состояний, о которых далее пойдёт речь, не возможно пренебречь резонансными взаимодействиями Кориолиса и, следовательно, они должны учитываться при анализе колебательно-вращательных структур этих колебательных состояний. С другой стороны, взаимодействия между валентными и деформационными возбуждёнными состояниями данного изотополога пренебрежимо малы. Таким образом, в основе анализа, описанного ниже (см. Разделы 3.1 и 3.2) лежит модель эффективного гамильтониана,

кратко приведённая в Разделе 2.2.

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

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



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

Процедура получения образцов, использованных в эксперименте, подробно описана в разделе 2.3. Образец ³²S¹⁸O₂ был зарегистрирован с использованием двух оптических ячеек из нержавеющей стали. Первая ячейка (ячейка Уайта)

использовалась при оптической длине пути 4 м и давлении образца газа 10 Па (спектр I), вторая ячейка – при оптической длине пути 0,23 м и давлении в 170 Па (спектр II). При типичных скоростях утечки у таких ячеек, равных примерно 10 Па/день, водные пары из окружающей среды проникают в ячейки таким образом, что происходит частичный обмен кислорода посредством образования сернистой кислоты. В результате, часть соединений ³²S¹⁶O¹⁸O, а затем и ³²S¹⁶O₂, увеличивается в течение измерения, составляющего примерно 30 часов. Во второй половине периода регистрации спектров доля изотополога $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}^{18}{\rm O}$ не выходила за пределы 30–40 % от общего содержания диоксида серы, таким образом, данный изотополог может быть зарегистрирован в течение нескольких часов. В исследовании были задействованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – Глобар; изготовленные из бромида калия (KBr) оптические окна и светоделитель; полупроводниковый детектор на основе ртути, кадмия и теллура (MCT). Спектрометр был запущен при максимальном оптическом разрешении, равном $0,0021 \text{ см}^{-1}$, определяемом как 1/d_{MOPD} (d_{MOPD} =486 см). В сочетании со слабой аподизацией Нортона-Бира (Norton - Beer) это приводит к инструментальному разрешению 0,0017 см⁻¹. Поскольку доплеровское уширение для ³²S¹⁶O¹⁸O при 298,15 К было в пределах 0,0016 см⁻¹ (при 1050 см⁻¹) и 0,0021 см⁻¹(при 1400 см⁻¹), и уширение по средством давления составило около 0,0006 см⁻¹ (при 170 Pa), то в результате общая ширина линии оказалась в интервале от 0.0024 до 0.0028 см⁻¹. Калибровка спектральных линий проводилась с помощью линий воды и линий N₂O, при парциальном давлении N₂O около 10 Па. Общее время записи составило 19 ч для 370 сканирований (оптический путь 4 м) и 27 ч для 530 сканов (оптический путь 0,23 м).

Центры обеих полос выделяются явным образом около 1124 см⁻¹ и 1343

см⁻¹. Для демонстрации качества экспериментального спектра, на Рисунке 3.2 изображен небольшой фрагмент спектра высокого разрешения в области Q-ветви полосы ν_3 . Проинтерпретированные переходы для молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O отмечены зелёными кружками. Линии, отмеченные чёрным и красным треугольниками, относятся к соединениям ³²S¹⁶O₂ и ³²S¹⁸O₂, соответственно. Индекс «d» в обозначениях переходов обозначает «дублет», то есть значения энергий колебательно-вращательных состояний [$JK_aK_c = J - K_a$] и [$JK_aK_c = J - K_a + 1$], которые совпадают друг с другом в пределах 0,0001 см⁻¹. Интерпретация пере-



Рисунок 3.2. – Часть спектра с высоким разрешением в район
еQ-ветви полосы ν_3 молекул
ы $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}^{18}{\rm O}.$

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

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

Таблица 3.1. – Спектроскопические параметры полос колебательных состояний (100) и (001) молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O (в см⁻¹)

a) Параметры основного колебательного состояния молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O из [21].
b) Данная работа.
c) Из работы [26].
d) Из работы [47].

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

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

- 1. Параметры основного колебательного состояния из столбца 2 Таблицы 3.1 были использованы как начальные значения для вращательных параметров и коэффициентов центробежного искажения состояний (100) и (001).
- 2. Расчёт на основе параметров внутримолекулярной потенциальной функции показал [42], что значение параметра основного резонансного взаимодействия по типу Ферми ¹²F₀ является малой величиной. По этой причине мы приняли начальное значение параметра ¹²F₀ равным нулю.
- Начальное значение параметра главного вклада резонансного взаимодействия по типу Кориолиса ¹²C¹ было оценено на основе формул теории изотопозамещения [32] и «расширенной» модели локальных мод [85].
- 4. Как было упомянуто выше, инфракрасный спектр молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O не был изучен. В то же время, обширные измерения микроволновых переходов для колебательных состояний (100) и (001) были проделаны в [26]. По этой причине, при дальнейшей процедуре варьирования спектроскопических параметров эффективного гамильтониана (см. уравнения (2.5–2.9)) в качестве входных данных мы использовали не только 2690 значений энергий, полученных из анализа наших ИК экспериментальных данных, но

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

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

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

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	Полоса	E	Δ	δ	Полоса
	1		2	3	4	5	6	7	8	9
10	0	10	1156.4489	1	0	ν_1	1375.3649	2	0	ν_3
10	1	10	1157.1968	1	-1	$ u_1$	1376.0931		1	$ u_3$
10	1	9	1159.7178	2	-1	$ u_1$	1378.6222	1	0	$ u_3$
10	2	9	1163.5214	1	-1	$ u_1 $	1382.3575	0	0	$ u_3$
10	2	8	1163.9684	3	0	$ u_1 $	1382.8128		1	$ u_3$
10	3	8	1172.0090	1	-1	$ u_1 $	1390.7390		0	$ u_3$
10	3	7	1172.0302	2	0	$ u_1 $	1390.7608	0	0	$ u_3$
10	4	7	1183.6906	3	1	$ u_1 $	1402.2685		2	$ u_3$
10	4	6	1183.6906	3	-3	$ u_1 $	1402.2685		-2	$ u_3$
10	5	6	1198.7090	2	1	$ u_1 $	1417.0918	1	1	$ u_3$
10	5	5	1198.7090	2	1	$ u_1 $	1417.0918	1	1	$ u_3$
10	6	5	1217.0549	2	0	$ u_1 $	1435.2001	1	0	$ u_3$
10	6	4	1217.0549	2	0	$ u_1 $	1435.2001	1	0	$ u_3$
10	7	4	1238.7148	0	0	$ u_1 $	1456.5801	1	1	$ u_3$
10	7	3	1238.7148	0	0	$ u_1 $	1456.5801	1	1	$ u_3$
10	8	3	1263.6749	1	0	$ u_1 $	1481.2180	2	-1	$ u_3$
10	8	2	1263.6749	1	0	$ u_1$	1481.2180	2	-1	$ u_3$
10	9	2	1291.9203	3	1	$ u_1 $	1509.0998	1	0	$ u_3$
10	9	1	1291.9203	3	1	$ u_1 $	1509.0998	1	0	$ u_3$
10	10	1	1323.4345	1	0	$ u_1 $	1540.2093		0	$ u_3$
10	10	0	1323.4345	1	0	$ u_1 $	1540.2093		0	$ u_3$
11	0	11	1162.8573	1	1	$ u_1 $	1381.7786	2	1	$ u_3$
11	1	11	1163.4920	2	3	$ u_1 $	1382.3946		1	$ u_3$
11	1	10	1166.5053	1	0	$ u_1 $	1385.4178	2	1	$ u_3$
11	2	10	1170.0820	1	1	$ u_1 $	1388.9256	1	0	$ u_3$
11	2	9	1170.7127	1	0	$ u_1 $	1389.5679	2	1	$ u_3$
11	3	9	1178.6232	2	-1	$ u_1 $	1397.3620	2	1	$ u_3$
11	3	8	1178.6600	4	1	$ u_1 $	1397.3998		-1	$ u_3$
11	4	8	1190.3002	1	1	$ u_1 $	1408.8866		-1	$ u_3$
11	5	7	1205.3141	2	1	$ u_1 $	1423.7057	1	0	$ u_3$
11	5	6	1205.3141	2	1	$ u_1 $	1423.7057	1	0	$ u_3$
11	6	6	1223.6581	1	0	$ u_1 $	1441.8121	1	0	$ u_3$
11	6	5	1223.6581	1	0	$ u_1 $	1441.8121	1	0	$ u_3$
11	7	5	1245.3173	0	-1	$ u_1 $	1463.1914	1	0	$ u_3$
11	7	4	1245.3173	0	-1	$ u_1 $	1463.1914	1	0	$ u_3$
11	8	4	1270.2775	1	0	$ u_1 $	1487.8296	1	0	$ u_3$
11	8	3	1270.2775	1	0	$ u_1 $	1487.8296	1	0	$ u_3$
11	9	3	1298.5233	2	-1	$ u_1 $	1515.7120		0	$ u_3$
11	9	2	1298.5233	2	-1	$ u_1$	1515.7120		0	$ u_3$
11	10	2	1330.0386	1	0	$ u_1 $	1546.8226	2	1	$ u_3$
11	10	1	1330.0386	1	0	$ u_1$	1546.8226	2	1	$ u_3$

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

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

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

Таблица З.З. – Микроволновые переходы колебательного состояния (001) молекул
ы $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}^{18}{\rm O}$ (в МГц)

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

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

два раза превышает своё абсолютное значение, чем значение соответствующего параметра основного колебательного состояния. Следует отметить, что попытки фиксировать его значение к значению параметра L_K основного колебательного состояния привели к существенному ухудшению результата. Это означает, что варьирование параметра L_K является разумным. Одна из причин расхождения между значениями параметра L_K для основного и (100) колебательных состояний может заключаться в следующем: 6 из 23 параметров основного колебательного состояния для молекулы ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ в работе [21] не менялись при решении ОСЗ, а были фиксированы значениям соответствующих параметров основного состояния молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$. Естественно, что реальные значения этих 6 параметров отличаются от фиксированных значений. В свою очередь, это может привести к расхождению в значениях некоторых варьируемых параметров, в частности, в значении обсуждаемого параметра L_K колебательного состояния (100).

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



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

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

Таблица 3.4. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (100) и (001) молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O (в см⁻¹)

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

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

3.2. Исследование вращательной структуры дважды возбуждённых колебательных состояний молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O

В данном разделе пойдёт речь о впервые проведённом анализе полиады взаимодействующих колебательных состояний (200), (101) и (002) изотопозамещённой модификации диоксида серы ³²S¹⁶O¹⁸O, которые расположены в спектральной области 2100–2700 см⁻¹ (см. Рисунок 3.4).



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

Образец ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ был получен в два этапа. На первом этапе образец газа ${}^{32}S^{18}O_2$ был получен путем контролируемого изохорного сгорания серы ${}^{32}S$ в ${}^{18}O_2$. Процедура была подробно описана в Разделе 2.3.

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

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

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

При регистрации спектров были использованы следующие оптические элементы: источник ИК излучения – Глобар (управляемый при 24 В; 3,8 А и N₂ при давлении в 1 Па), оптические окна из бромида калия (KBr), CaF₂-светоделитель и полупроводниковый детектор из антимонида индия (InSb). К спектрометру был подключён турбомолекулярный насос при среднем давлении ниже 0,1 Па. Спектр пропускания был получен путем вычитания из одноканального спектра высокого разрешения фонового спектра с более низким разрешением 0,1 см⁻¹ (в среднем 200 сканирований). Используя слабую аподизацию Нортона-Бира, номинальное оптическое разрешение составило 0.0025 см^{-1} для всех спектров, определяемых как $0, 9 \times 1/d_{MOPD}$, что привело к инструментальной ширине линии 0,002 см⁻¹. Доплеровское уширение для ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ при температуре 298,15 К было в пределах 0,0027 см⁻¹ (при 1800 см⁻¹) и 0,0042 см⁻¹ (при 2800 см⁻¹). Уширение по средством давления, которое составило от 0,00003 д
о $0,0014~{\rm cm}^{-1}$ в используемом диапазоне давлений от 10 до 430 Па, вносит незначительный, но в тоже время не пренебрежимо малый вклад в ширину спектральной линии. Таким образом, общая ширина спектральной линии составила от 0,0034 до 0,0049 см⁻¹, что согласуется с экспериментальными результатами. Время измерения одного сканирования составило около 2,4 минуты, в результате чего общее время сканирований составило от 11 до 43 часов. Спектры калибровались

по линиям N₂O при парциальном давлении N₂O около 10 Па.

На Рисунке 3.4, воспроизведённого из Раздела 2.8, изображены обзорные спектры I и III в области 2100–2700 см⁻¹ (условия эксперимента см. в Таблице 3.5). Также в обоих спектрах можно наблюдать полосы трёх изотопических модификаций, ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$ и ${}^{32}S^{16}O^{18}O$. Однако, как видно из сравнения спектров I и III, содержание ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ в образце III выше, чем в образце I. Таким образом, полоса $2\nu_1$ молекулы ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ (центр полосы около 2240 см⁻¹) значительно лучше выражена в спектре III. Также все три ветви полосы $2\nu_3$ с центром около 2675 см⁻¹ чётко выражены в спектре III, в то время как в спектре I данная полоса практически не видна. Что касаемо полосы $\nu_1 + \nu_3$, её легко идентифицировать в обоих спектрах, в частности, она более насыцена в спектре III. В качестве иллюстрации, на втором и третьем уровнях Рисунка 3.5 приведена часть спектра полосы $\nu_1 + \nu_3$ с высоким разрешением. На третьем уровне Рисунка 3.5 можно увидеть чётко выраженные кластерные структуры переходов в Q-ветви данной полосы.

3.2.1. Оценка спектроскопических параметров

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

1. Начальные значения вращательных параметров и всех коэффициентов



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

центробежного искажения оценивались по следующей формуле

$$P^{(v_10v_3)} = v_1 P^{(100)} + v_3 P^{(001)} - P^{(000)}.$$
(3.1)

Здесь $P^{(v_10v_3)}$ – любой из вращательных параметров, A, B, C, или параметр центробежного искажения, $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J$ и т. д. состояния (v_10v_3) . Начальные значения параметров $P^{(000)}, P^{(100)}$ и $P^{(001)}$ были взяты из [83]. Результаты оценок представлены в Таблице 3.8.

- 2. Из расчёта потенциальной функции [42], вклады в параметры взаимодействия по типу Дарлинга-Деннисона, ¹³F₀, и Ферми, ¹²F₀ и ²³F₀, оказались малы (см. уравнение (2.7)). По этой причине эти резонансы не учитывались, а значения параметров приравнены нулю.
- 3. Начальные значения в главные вклады в параметры Кориолиса, ¹²C¹ и ²³C¹, были оценены с использованием формул теории изотопического замещения, [73], и операторной теории возмущения, а также «расширенной» модели локальных мод [85]. Численно оценённые значения параметров представлены в Таблице 3.8.

3.2.2. Анализ спектров и определение спектроскопических параметров

Интерпретация переходов была проведена на основе метода комбинационных разностей. В настоящем случае вращательные энергии основного колебательного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [21] (для удобства читателя параметры основного колебательного состояния из работы [21] воспроизведены в колонке 2 Таблицы 3.8). В результате около 3970, 2960 и 3450 переходов со значениями квантовых чисел $J^{max.}/K_a^{max.}$ равными 59/20, 68/25 и 43/18 были определены для полос $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$, соответственно (см. также статистическую информацию в Таблице 3.6).

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

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

^{*a*)} N_{tr} – число проинтерпретированных переводов.

^{b)} N_l – число варьируемых энергий.

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

^{d)} Ha 10^{-4} cm⁻¹.

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

После полученные значения были использованы в качестве начальных данных при весовой подгонке параметров эффективного гамильтониана (см. уравнения (2.5–2.9)). Результаты данной подгонки представлены в столбцах 3, 4 и 5 Таблицы 3.8 и в Таблице 3.9 (в скобках представлены значения статистических доверительных интервалов). Параметры без доверительных интервалов являются теоретически оценёнными величинами. Можно заметить, что значения параметров, представленные в столбцах 3–5 Таблицы 3.8, более чем удовлетворительно коррелируют как между состояниями (200), (101), (002), так и с основным колебательным состоянием из столбца 2. Следует подчеркнуть, что значения параметров δ_K , δ_J , H_K , H_{KJ} и L_K для всех трёх колебательных состояний были подогнаны таким образом, чтобы они равнялись друг-другу. По это причине, доверительные интервалы представлены только для параметров δ_K , δ_J, H_K, H_{KJ} и L_K колебательного состояния (101), и значения соответствующих параметров состояний (200) и (002) равняются значениям параметров δ_K , δ_J, H_K, H_{KJ} и L_K состояния (101). Набор параметров, полученный при весовой подгонке и представленный в Таблицах 3.8 и 3.9, воспроизводит начальные 3213 колебательно-вращательные уровни энергии со среднеквадратичным отклонением равным 0,00024 см⁻¹ (см. статистическую информацию в Таблице 3.6). Чтобы проиллюстрировать качество весовой подгонки, в столбцах 4, 7 и 10 Таблицы 3.7, приведена δ – разница между экспериментальными и расчётными значениями колебательно-вращательных энергий (в единицах измерения $\times 10^{-4}~{\rm cm}^{-1})$ или положениями линий. Судить о качестве результатов можно исходя из Рисунка 3.6, на котором показаны значения разницы между экспериментальными и расчётными колебательно-вращательными уровнями энергии как функции квантового числа Ј для изученных колебательных состояний, что демонстрирует хорошее согласие между экспериментальными и расчётными результатами. Также более чем удовлетворительную согласованность между полученными данными можно увидеть на первом и четвертом уровне Рисунка 3.5, демонстрирующего синтетические спектры для полосы $\nu_1 + \nu_3$. Положения линий для данных «теоретических» спектров были рассчитаны на основе параметров из столбцов 3, 4 и 5 Таблицы 3.8 и Таблицы 3.9. При оценке значений силы линий (интенсивностей) была использована схема расчёта из работы [77], таким образом, в данном случае был учтён только вклад от главного парамет-



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

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

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

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

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

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

Параметр	$(000)^{a)}$	(200)	(101)	(002)
1	2	3	4	5
E A B C $\Delta_{K} \times 10^{4}$ $\Delta_{JK} \times 10^{5}$ $\Delta_{J} \times 10^{6}$ $\delta_{K} \times 10^{6}$ $\delta_{J} \times 10^{7}$ $H \to 10^{7}$	$\begin{array}{c} 1.97140279376\\ 0.32437916881\\ 0.27791093317\\ 0.814875996\\ -0.361443882\\ 0.1969054\\ 0.7714684\\ 0.49628003\\ 0.1002022\end{array}$	$\begin{array}{c} 2240.351232(28)\\ 1.9742528(11)\\ 0.32129068(18)\\ 0.275551346(88)\\ 0.83648(11)\\ -0.3263(11)\\ 0.19374(17)\\ 0.7871\\ 0.49411\\ 0.10052\end{array}$	$\begin{array}{c} 2454.025702(25)\\ 1.95281269(86)\\ 0.32175733(15)\\ 0.275536284(51)\\ 0.81428(18)\\ -0.3692(18)\\ 0.19754(17)\\ 0.7871(93)\\ 0.49411(88)\\ 0.10052(20)\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2674.782845(29)\\ 1.93174999(94)\\ 0.32221930(20)\\ 0.27561746(20)\\ 0.79196(14)\\ -0.3996(14)\\ 0.20175(18)\\ 0.7871\\ 0.49411\\ 0.10052\end{array}$
$\begin{split} & H_{KJ} \times 10^{9} \\ & H_{KJ} \times 10^{9} \\ & H_{JK} \times 10^{12} \\ & H_{J} \times 10^{12} \\ & h_{K} \times 10^{9} \\ & h_{JK} \times 10^{13} \\ & h_{J} \times 10^{12} \\ & L_{KKJ} \times 10^{12} \\ & L_{KKJ} \times 10^{13} \\ & L_{JK} \times 10^{14} \\ & L_{JJK} \times 10^{17} \\ & L_{J} \times 10^{18} \\ & P_{K} \times 10^{15} \\ & P_{KKKJ} \times 10^{16} \\ & P_{KKKJJ} \times 10^{17} \end{split}$	$\begin{array}{c} 0.1092023\\ -0.5606275\\ 0.242\\ 0.30118\\ 0.442889\\ -0.3813\\ 0.149629\\ -0.54591\\ 0.58154\\ -0.1410\\ -0.6878\\ -0.325\\ 0.62209\\ -0.50742\\ 0.1331\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.10933\\ -0.5856\\ 0.242\\ 0.30118\\ 0.442889\\ -0.3813\\ 0.149629\\ -0.482\\ 0.58154\\ -0.1410\\ -0.6878\\ -0.325\\ 0.62209\\ -0.50742\\ 0.1331\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.10933(20)\\ -0.5856(86)\\ 0.242\\ 0.30118\\ 0.442889\\ -0.3813\\ 0.149629\\ -0.482(19)\\ 0.58154\\ -0.1410\\ -0.6878\\ -0.325\\ 0.62209\\ -0.50742\\ 0.1331\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.10933 \\ -0.5856 \\ 0.242 \\ 0.30118 \\ 0.442889 \\ -0.3813 \\ 0.149629 \\ -0.482 \\ 0.58154 \\ -0.1410 \\ -0.6878 \\ -0.325 \\ 0.62209 \\ -0.50742 \\ 0.1331 \end{array}$

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

^{*a*)} Параметры основного колебательного состояния молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O, которые взяты из работы [21].

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$(2C\zeta^y)^{(200),(101)}$	-0.242^{a}	$^{(200),(101)}C_K^1 \times 10^4$ $^{(200),(101)}C_K^2 \times 10^6$	0.776(50)	$^{(200),(101)}C_J^1 \times 10^5$ $^{(200),(101)}C_J^2 \times 10^9$	-0.1042(78)
$^{(200),(101)}C^2_{KK} \times 10^6$	0.278(71) 0.373(52)	$^{(200),(101)}C_{KJ}^2 \times 10^9$	-0.220(32) 0.891(86)	$C_J \times 10^{-1}$	-0.134(21)
$^{(200),(002)}F_K \times 10^2$	-0.868(26)	$^{(200),(002)}F_{KK} \times 10^4$	-0.2092(71)	$^{(200),(002)}F_{KJ} \times 10^5$	0.372(22)
$(2C\zeta^y)^{(101),(002)}$	$-0.242^{a)}$	$^{(101),(002)}C_K^1 \times 10^4$	0.676(63)	$^{(101),(002)}C_J^1 \times 10^6$	-0.897(12)
$^{(101),(002)}C_J^2 \times 10^{10}$	-0.76(11)				

Таблица 3.9. – Параметры резонансного взаимодействия колебательных состояний (200), (101) и (002) молекулы ³²S¹⁶O¹⁸O (в см⁻¹)

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

Глава 4. Внутримолекулярная потенциальная функция диоксида серы

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

Таким образом, в настоящей Главе представлен новый улучшенный анализ количественных данных параметров ВПФ в естественных координатах для молекулы диоксида серы на основе использования высокоточной информации об изотопологах ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, как имеющейся в литературе, так и полученной в рамках данной работы.

4.1. Представление молекулярного гамильтониана в R_i координатах

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

Как бы то ни было, в связи с расходимостью разного рода рядов в случае применения такого типа гамильтониана, появляются разнообразные проблемы при решении конкретных численных спектроскопических задач. В добавок, из-
за характерных валентных колебаний в нормальных молекулах, вклады параметров, отвечающих за ангармоническую часть потенциала значительно возрастают, что приносит серьёзные осложнения. В довершение всего, для анализа всевозможных изотопологов необходимо включение специальных координат, а таким образом, и параметров, в связи с тем, что нормальные колебательные координаты не подходят для решения такого типа задач, так как являются изотопически неинвариантными.

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

Таким образом, по всем вышеперечисленным причинам, для нахождения ВПФ молекулы типа XY₂ симметрии C_{2v}, будет удобно воспользоваться моделью молекулярного гамильтониана для случая колебательной задачи, сформулированной в работе [91]. А именно, как уже было показано в Разделе 1.2, при учёте приближения Борна-Оппенгеймера молекулярный гамильтониан во внутримолекулярных координатах можно записать в виде (1.24), где V отвечает за потенциальное взаимодействие и является потенциальной функцией в пределах одного электронного состояния исследуемой молекулы. Исходя из формул (1.24)–(1.26), можно заметить, что в отличие от потенциальной составляющей (1.25), которую можно представить как функцию, зависящую от любых колебательных координат, оператор кинетической энергии имеет достаточно простое выражение. На основании всего вышеизложенного, будет удобнее рассматривать исходный оператор молекулярного гамильтониана в виде гамильтониана Морзе, координаты которого уже учитывают изменения валентных связей в молекуле. Для того, чтобы прийти к оператору такого вида, в первую очередь нужно, чтобы обе части нашего молекулярного гамильтониана, кинетическая и потенциальная, зависели от одних координат. Это возможно реализовать несколькими способами: 1) представить потенциальную часть, как функцию от координат Морзе, $V(y_1, y_2, \Delta \alpha)$ ($y_N = 1 - exp(-a\Delta r_N)$, N = 1, 2), а после преобразовать и кинетическую к таким же координатам $y_1, y_2, \Delta \alpha$; 2) либо напротив, сначала рассмотреть кинетическую часть, в зависимости от координат Q_{λ} , а после сделать подобные преобразования и в потенциальной составляющей гамильтониана.

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

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

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

$$V_{1}(y_{1}, y_{2}) = D(y_{1}^{2} + y_{2}^{2}) + \frac{1}{6}a_{111}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3}) + \frac{1}{24}a_{1111}(y_{1}^{4} + y_{2}^{4}) + a_{13}y_{1}y_{2} + \frac{1}{2}a_{113}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2}) + \frac{1}{4}a_{1133}y_{1}^{2}y_{2}^{2} + \frac{1}{6}a_{1113}(y_{1}^{3}y_{2} + y_{1}y_{2}^{3}) + \dots,$$

$$(4.2)$$

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

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

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

$$V_{3}(y_{1}, y_{2}, Q_{2}) = a_{12}(y_{1} + y_{2})Q_{2} + \frac{1}{2}a_{112}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{2} + \frac{1}{2}a_{122}(y_{1} + y_{2})Q_{2}^{2} + a_{123}y_{1}y_{2}Q_{2} + \frac{1}{6}a_{1112}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3})Q_{2} + \frac{1}{4}a_{1122}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{2}^{2} + \frac{1}{6}a_{1222}(y_{1} + y_{2})Q_{2}^{3} + \frac{1}{2}a_{1123}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2})Q_{2} + \frac{1}{2}a_{1223}y_{1}y_{2}Q_{2}^{2} + \dots .$$

$$(4.4)$$

Можно увидеть, что в формуле (4.2), описывающей колебания, ассоциированные с изменениями длин валентных связей, содержится член, который отвечает за потенциальное взаимодействие в системе, состоящей из двух осцилляторов Морзе. Следовательно, для начала данная задача может быть сведена к решению задачи о двух изолированных осцилляторах Морзе и задаче об гармоническом осцилляторе для случая деформационных колебаний. А именно, в молекулярном гамильтониане (1.24) кинетическую составляющую нужно представить в координатах Морзе, $y_1, y_2, \Delta \alpha$, таким образом, чтобы основной вклад, записанный в виде кинетической составляющей двух изолированных осцилляторов Морзе, был обособлен от такой же кинетической составляющей в случае деформационных колебаний. Итак, чтобы это реализовать, необходимо перейти к обратным преобразованиям в общих формулах, показывающих связь естественных координат молекулы с колебательными координатами Q_{λ} , что и было проделано в работе [91]. Здесь же мы просто приведём результат проделанных преобразований:

$$Q_{\lambda} = \sum_{i} d_{i}\xi_{i} + \frac{1}{2}\sum_{ij} d_{ij}\xi_{i}\xi_{j} + \frac{1}{6}\sum_{ijk} d_{ijk}\xi_{i}\xi_{j}\xi_{k} + \dots$$
(4.5)

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

$$P_{\lambda} = -i\hbar \sum_{i} \frac{\partial}{\partial \xi_{i}} \frac{\partial \xi_{i}}{\partial Q_{\lambda}} = -i\hbar \sum_{i} (C^{i}_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} (C^{i}_{\lambda\mu} + C^{i}_{\mu\lambda})Q_{\mu} + \dots) \frac{\partial}{\partial \xi_{i}}.$$
 (4.6)

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

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

Для начала преобразуем координаты к следующему виду

$$\widetilde{Q}_{\lambda} = \alpha_{\lambda} Q_{\lambda}, \tag{4.7}$$

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

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

Можно заметить, что первая часть приведённой формулы на данном этапе уже представляет из себя кинетические составляющие двух изолированных осцилляторов Морзе [87] с колебательными координатами \tilde{Q}_1 и \tilde{Q}_3 (в единицах измерения «см») вместо координат Δr . Из чего следует, что вид полного молекулярного гамильтониана может быть значительно упрощён, если поработать с его потенциальной частью, а именно, представить её, в качестве ряда по переменным Морзе (с переменными в экспоненциальных частях в виде координат \tilde{Q}_1 и \tilde{Q}_3) и колебательной координате Q_2 , учитывающей деформационное колебание. Впрочем, в процессе анализа, было замечено, что в практических целях более подходяще будет использование координат R_1 и R_2 , связанных с координатами \widetilde{Q}_1 и \widetilde{Q}_3 в виде следующих соотношений:

$$R_1 = \widetilde{Q}_1 + \widetilde{Q}_3 \tag{4.9}$$

И

$$R_2 = \widetilde{Q}_1 - \widetilde{Q}_3. \tag{4.10}$$

Выбор данных координат обусловлен несколькими факторами: во-первых, исходя из молекулярной симметрии и её свойств включение подобных координат будет уместным и удобным шагом, во-вторых, настоящие координаты ассоциированы с преобразованиями длин валентных связей X – Y₁ и X – Y₂.

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

$$R_{i} = \frac{1}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} y_{i}^{n}$$
(4.11)

сi = 1, 2 и $R_3 = Q_2$.

Так как мы изначально решили работать с нелинейной молекулой типа XY_2 симметрии C_{2v} , то при операции σ_{xz} , отражение в перпендикулярной плоскости, (см. Раздел 1.4) а также при повороте C_2 две из трёх координат, R_1 и R_2 , будут переходить одна в другую и обратно. В свою очередь, эти координаты будут симметричны относительно операции σ_{yz} , отражение в плоскости молекулы, и единичного элемента E. Что же до третьей введённой координаты, R_3 , она будет оставаться неизменной, то есть симметричной, при выполнении какой-либо из четырёх операций симметрии из группы C_{2v} . Если же взять производные по новым координатам R_i , то полученные таким образом операторы будут преобразовываться в соответствии с такими же свойствами симметрии. Из этого следует, что выражения с операторами $(y_1^n y_3^m + y_1^m y_3^n)$ и/или $(y_1^n y_3^m \frac{\partial}{\partial R_1} + y_1^m y_3^n \frac{\partial}{\partial R_3})$ не будут изменяться (симметричны) относительно любых преобразований из группы C_{2v} , равно как, выражения с операторами $(y_1^n y_3^m - y_1^m y_3^n)$ и/или $(y_1^n y_3^m \frac{\partial}{\partial R_1} - y_1^m y_3^n \frac{\partial}{\partial R_3})$ преобразуются по антисимметричному представлению группы C_{2v} . Таким образом, молекулярный потенциал в новых координатах можно записать как:

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

где

$$V_{1}(y_{1}, y_{2}) = D(y_{1}^{2} + y_{2}^{2}) + \frac{1}{6}a_{111}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3}) + \frac{1}{24}a_{1111}(y_{1}^{4} + y_{2}^{4}) + a_{12}y_{1}y_{2} + \frac{1}{2}a_{112}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2}) + \frac{1}{4}a_{1122}y_{1}^{2}y_{2}^{2} + \frac{1}{6}a_{1112}(y_{1}^{3}y_{2} + y_{1}y_{2}^{3}) + \dots,$$

$$(4.13)$$

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

$$V_{3}(y_{1}, y_{2}, Q_{3}) = a_{13}(y_{1} + y_{2})Q_{3} + \frac{1}{2}a_{113}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{3} + \frac{1}{2}a_{133}(y_{1} + y_{2})Q_{3}^{2} + a_{123}y_{1}y_{2}Q_{3} + \frac{1}{6}a_{1113}(y_{1}^{3} + y_{2}^{3})Q_{3} + \frac{1}{4}a_{1133}(y_{1}^{2} + y_{2}^{2})Q_{3}^{2} + \frac{1}{6}a_{1333}(y_{1} + y_{2})Q_{3}^{3} + \frac{1}{2}a_{1123}(y_{1}^{2}y_{2} + y_{1}y_{2}^{2})Q_{3} + \frac{1}{2}a_{1233}y_{1}y_{2}Q_{3}^{2} + \dots$$

$$(4.15)$$

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

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

4.2. Гамильтониан многоатомной молекулы в изотопически инвариантных координатах

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

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

Как видно, появляется необходимость вновь выполнить относительно тривиальное преобразование координат, с целью привести решение задачи уже с новой потенциальной функцией к виду, представленному в прошлом разделе. С этой целью необходимо на основании общих формул, связывающих естественные координаты молекулы с колебательными координатами Q_{λ} (см., к примеру, работу [91]), представить потенциальную составляющую молекулярного гамильтониана (1.24), как функцию координат Q_{λ} . Равным образом, выведенное выражение для молекулярного потенциала посредством выражений (4.7), (4.9), (4.10) и (4.11) несложным образом сводится к виду (4.12)–(4.15). Что до кинетической составляющей молекулярного гамильтониана, то её вид сохраняется (см. Раздел 4.1). Следовательно, мы возвращаемся к виду решения проблемы, разобранном в прошлом разделе, с отличием в виде появления зависимости коэффициентов $a_{i...j}$ (см. выражения (4.13)–(4.15)) от параметров $f_{i...j}$ (см. формулу (4.16)).

В последующих разделах настоящей главы можно увидеть применение данного метода для нахождения ВПФ диоксида серы. В связи с чем, были сформулированы две цели настоящего анализа: 1) зная высокоточную экспериментальную информацию, полученную как в рамках данной диссертационной работы, так и из всевозможных других литературных источников, о многочисленных изотопологах диоксида серы, провести исследование, направленное на подтверждение корректности разработанного подхода для нахождения ВПФ многоатомной молекулярной системы; 2) решение подобной проблемы обладает серьёзной индивидуальной ценностью, потому как от знания корректной ВПФ (в настоящем случае для диоксида серы) зависит решение большого количества современных спектроскопических задач, для которых данная информация является существенной. При этом хочется заметить, что большая часть ныне известной ИК информации об изотопологах диоксида серы, в частности для молекул ${}^{32}S^{18}O_2$ и ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, была получена в рамках данного диссертационного исследования.

4.3. ВПФ молекулы диоксида серы

Настоящий раздел заключительной главы диссертации будет в основном сфокусирован на результатах. В частности, рассмотренный ранее подход (см. Разделы 4.1 и 4.2) для нахождения внутримолекулярной потенциальной функции в случае многоатомной молекулярной системы был апроприирован по отношению к молекуле диоксида серы [92]. А именно, для решения «колебательной» задачи в роли первоначальных данных были взяты 79 центров колебательных полос молекулы диоксида серы и трёх её изотопологов. Хочется заметить, для несимметричного изотополога ³²S¹⁶O¹⁸O, а также симметрично-замещённой изотопической модификации ³²S¹⁸O₂ большая часть использованной исходной ИК информации (5 из 10 состояний для ³²S¹⁶O¹⁸O, 7 из 11 состояний для ³²S¹⁸O₂) была получена в рамках настоящей диссертационной работы (см. Главы 2 и 3). В то время как в прошлом анализе ВПФ молекулы ${}^{32}S^{16}O_2$, проведённом в 2009 году [42], использовалась информация о колебательных центрах материнской молекулы и её только одной симметрично-замещённой модификации ³⁴S¹⁶O₂. Также потенциальная функция молекулы диоксида серы была получена *ab initio* расчётами 2014 года Швенке [10].

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

Стоит отметить, что поскольку в настоящее время количество экспериментальных данных значительно увеличилось в сравнении с 2009 годом, то это обстоятельство позволило нам определить квадратичную часть, параметры структуры, 6 кубичных и 5 квартичных параметров в разложении ВПФ в естественных координатах. Таким образом, в процессе весовой подгонки (в данном случае это определение параметров ВПФ и структуры) были получены значения 18 параметров, которые можно видеть в Таблице 4.1. Настоящие параметры дают возможность восстановить начальные экспериментальные данные о положениях центров 79 полос для четырёх изотопологов диоксида серы (а именно, 42, 16, 11, 10 колебательных центров полос для ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$, ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, соответственно) со среднеквадратичным отклонением 0,02 см⁻¹. Полученное значение можно считать довольно удовлетворительным при условии, что (1). все исследования, проведённые в ходе данной диссертационной работы, основаны на приближении Борна-Оппенгеймера (см. Раздел 1.1), и в результате отклонения от него в случае диоксида серы поправки будут около 1 см⁻¹; (2). в анализ были включены полиады относительно «высокоэнергетических» взаимодействующих колебательно-вращательных состояний.

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

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

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

Таблица 4.1. – Параметры внутримолекулярного потенциала диоксида серы

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

Таблиц 4.4–4.5 для изотопологов ³²S¹⁸O₂ и ³²S¹⁶O¹⁸O, настоящая информация является уникальной и представляется впервые. Вторая колонка Таблиц 4.2–4.5 отображает экспериментально полученные центры колебательно-вращательных полос.

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

Полоса	Центр	Из статьи	Δ , др ^{a)}	Δ , [42]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
$ u_2 $	517.8726	д $\mathrm{p}^{a)}$	0.0032	0.0106	-0.0018
$2\nu_2$	1035.1536	[47]	0.0096	0.1174	-0.0143
$ u_1$	1151.6858	[47]	0.0052	0.04	-0.0015
$ u_3$	1362.0603	[47]	-0.0085	-0.0277	-0.0018
$3\nu_2$	1551.7294	д $\mathrm{p}^{a)}$	-0.0026		-0.0106
$ u_1 + u_2 $	1666.3348	[69]	0.0093	-0.1032	-0.0122
$ u_2 + u_3 $	1875.7975	[69]	-0.0075	0.0425	-0.0062
$4\nu_2$	2066.8700	[93]	-0.0065		
$\nu_1 + 2\nu_2$	2180.3312	[69]	0.0124		-0.0238
$2\nu_1$	2295.8083	[17]	0.0153	0.1473	0.0063
$2\nu_2 + \nu_3$	2388.9153	[69]	-0.0057	0.2485	0.0071
$ u_1 + u_3 $	2499.8712	[17]	-0.0138	-0.075	0.0206
$5\nu_2$	2581.3887	[93]	0.0191		
$\nu_1 + 3\nu_2$	2693.7278	[94]	0.0215	-0.2172	-0.0420
$2\nu_3$	2713.3821	[94]	-0.0021	-0.1044	0.0036
$2\nu_1 + \nu_2$	2807.1881	[94]	0.0031	-0.146	-0.0166
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3010.3174	[95]	-0.0017	-0.2052	-0.0029
$\nu_1 + 4\nu_2$	3206.6520	[94]	0.0026		
$\nu_2 + 2\nu_3$	3222.9725	[94]	0.0013		-0.0215
$2\nu_1 + 2\nu_2$	3317.1700	[96]	0.0181		
$4\nu_2 + \nu_3$	3414.5900	[96]	-0.0205		
$3\nu_1$	3432.2877	[96]	-0.0102	0.3017	-0.0038
$2\nu_1 + \nu_3$	3629.7615	[97]	-0.0148	-0.0941	0.0255
$2\nu_2 + 2\nu_3$	3730.9341	[93]	-0.0173		
$\nu_1 + 2\nu_3$	3837.6564	[93]	-0.0183		
$3\nu_1 + \nu_2$	3939.9427	[93]	-0.0134		
$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	4029.3903	[97]	-0.0185	0.1433	-0.0160
$3\nu_3$	4054.0009	[97]	-0.0092	-0.0828	0.0231
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	4136.9341	[97]	-0.0158		-0.0183
$3\nu_2 + 2\nu_3$	4241.5745	[93]	-0.0129		
$2\nu_1 + 4\nu_2$	4342.7842	[93]	-0.0214		
$3\nu_1 + 2\nu_2$	4446.9193	[93]	-0.0188		
$\nu_2 + 3\nu_3$	4559.4340	[97]	-0.0223		-0.0315
$4\nu_1$	4560.1502	[93]	0.0303		
$3\nu_1 + \nu_3$	4751.7169	[42]	0.0595	-0.1831	-0.0172
$\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$	4848.1404	[93]	-0.0184		

Таблица 4.2. – Колебательные центры полос молекул
ы $^{32}\mathrm{S}^{16}\mathrm{O}_2~(\mathrm{b~cm}^{-1})$

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

Таблица 4.2. – продолжение

^{а)} Данная работа.

Полоса	Центр	Из статьи	Δ , др $^{a)}$	Δ , [42]	Δ , [10]
1	2	3	4	5	6
ν_2	513.538709	[12]	0.0094	-0.3713	0.0150
$2\nu_2$	1026.455469	[12]	0.0066	-0.4845	-0.0196
$ u_1$	1144.478633	[12]	0.0032	-0.4313	0.0095
$ u_3$	1345.094641	[12]	-0.0198	0.1646	-0.0119
$3\nu_2$	1538.720198	[13]	-0.0041	-0.7698	0.0070
$\nu_1 + \nu_2$	1654.708372	[98]	0.0047	-1.0509	-0.0118
$\nu_2 + \nu_3$	1854.611415	[98]	-0.0109	-0.2695	-0.0203
$4\nu_2$	2050.8600	[99]	-0.0216		
$\nu_1 + 2\nu_2$	2164.2775	[99]	0.0123		
$2\nu_1$	2281.389902	[99]	0.0091		
$2\nu_2 + \nu_3$	2363.546814	[98]	-0.0244		
$ u_1 + \nu_3 $	2475.787788	[13; 98]	-0.0138	-0.1519	0.0222
$2\nu_3$	2679.800919	[13]	-0.0179	0.3809	-0.0087
$ u_1 + \nu_2 + \nu_3 $	2981.989559	[99]	-0.0088	-0.6914	-0.0129
$3\nu_1$	3410.975420	[100]	-0.0064		
$2\nu_1 + \nu_3$	3598.773915	[13]	-0.0228	-0.7260	0.0487

Таблица 4.3. – Колебательные центры полос молекул
ы $^{34}{\rm S}^{16}{\rm O}_2~({\rm b~cm}^{-1})$

^{а)} Данная работа.

Полоса	Центр	Δ , др ^{a)}
1	2	3
ν_2	496.59988^{b}	0.0034
$ u_1$	$1101.136481^{a)}$	0.0051
$ u_3$	$1318.547997^{a)}$	0.0083
$ u_1 + \nu_2 $	$1594.6731325^{a)}$	-0.0075
$ u_2 + u_3 $	$1811.2609942^{a)}$	0.0069
$2\nu_1$	$2195.2545477^{a)}$	-0.0042
$2\nu_2 + \nu_3$	$2303.59198^{c)}$	-0.0109
$ u_1 + u_3 $	2407.0412884^{a}	0.0194
$3\nu_2$	$2626.8803080^{a)}$	-0.0141
$2\nu_1 + \nu_2$	2685.732971^{c}	-0.0187
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2896.650116^{c}	0.0224

Таблица 4.4. – Колебательные центры полос молекул
ы $^{32}\mathrm{S}^{18}\mathrm{O}_2~(\mathrm{b}~\mathrm{cm}^{-1})$

^{a)} Данная работа.
 ^{b)} Из работы [101].
 ^{c)} Из работы [102].

Таблица 4.5. – Колебательные центры полос молекул
ы $^{32}{\rm S}^{16}{\rm O}^{18}{\rm O}~({\rm b~cm}^{-1})$

Полоса	Центр	Δ , др ^{a})
1	2	3
ν_2	507.36541^{b}	0.0018
$ u_1$	$1123.930266^{a)}$	0.0029
$ u_3$	$1342.812057^{a)}$	0.0045
$ u_1 + \nu_2 $	1628.186942^{c}	-0.0095
$ u_2 + u_3 $	1846.149452^{c}	0.0106
$2\nu_1$	2240.351232^{a}	-0.0052
$2\nu_2 + \nu_3$	2348.908770^{d}	-0.0129
$ u_1 + u_3 $	2454.025702^{a}	0.0267
$3\nu_2$	2674.782845^{a}	-0.0151
$ u_1 + \nu_2 + \nu_3 $	$2954.214264^{(d)}$	0.0213

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

Заключение

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

- Определены полуширины, коэффициенты самоуширения и интенсивности фундаментальной полосы ν₂ материнской молекулы, а также на основе мультиспектральной весовой подгонки получены значения 4 параметров эффективного дипольного момента (d_{rms} = 5,7 %).
- 2. Экспериментальные инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы, ${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$, ${}^{34}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$, ${}^{32}\mathrm{S}{}^{18}\mathrm{O}_2$ и ${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}{}^{18}\mathrm{O}$, в диапазоне фундаментальных, «горячих», комбинационных и обертонных полос были зарегистрированы в лаборатории теоретической химии Технического Университета Брауншвайга (Брауншвайг, Германия). Благодаря широкой вариативности экспериментальных условий, проведенный анализ позволил идентифицировать переходы, принадлежащие ранее не исследованным колебательно-вращательным полосам $3\nu_2$, $3\nu_2 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ для ${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$; $2\nu_2 - \nu_2$ для ${}^{34}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}_2$; $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$, $2\nu_3$ для ${}^{32}\mathrm{S}{}^{18}\mathrm{O}_2$; ν_1 , ν_3 , $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ для молекулы ${}^{32}\mathrm{S}{}^{16}\mathrm{O}{}^{18}\mathrm{O}$.
- 3. Для пятнадцати колебательно-вращательных состояний, включая сверхслабые, была решена обратная спектроскопическая задача. Среднеквадратичное отклонение полученных наборов спектроскопических параметров составило порядка 1,5×10⁻⁴ – 2,7×10⁻⁴, в том числе для сверхслабых состояний около 9×10⁻⁴, что сравнимо с погрешностями эксперимента в определении положений спектральных линий. В результате проведённого

анализа для молекул ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ и ³²S¹⁶O¹⁸O было идентифицировано около 38000 колебательно-вращательных переходов, принадлежащих 17 возбуждённым колебательным состояниям, большая часть которых наблюдалась впервые.

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

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

- Для молекул ³²S¹⁸O₂ и ³²S¹⁶O¹⁸O определить количественные характеристики поглощения, полуширин, уширений для всех исследованных в работе полос и на основе мультиспектрального анализа получить значения параметров эффективного дипольного момента.
- Продолжить исследование высоковозбужденных состояний ${}^{M}S^{N}O^{K}O$ (M = 32, 33, 34, 36; N/K = 16, 17, 18).
- Выполнить коррекцию ВПФ молекулы диоксида серы на основе высокоточных спектроскопических данных обо всех изотопологах.

Список литературы

- Remarkable geochemical changes and degassing at Voui crater lake, Ambae volcano, Vanuatu / P. Bani [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2009. Vol. 188, no. 4. P. 347–357.
- 2. Venzk E. Report on Ambae (Vanuatu): techreport / Smithsonian Institution.
 Bulletin of the Global Volcanism Network. 2018. Vol. 43, no. 2.
- The detection of a hot molecular core in the Large Magellanic Cloud with ALMA / T. Shimonishi [et al.] // The Astrophysical Journal. - 2016. - Vol. 828, no. 1. - P. 72.
- Lovas F. J. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXII. Sulfur Dioxide (SO₂) // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1985. – Vol. 14, no. 2. – P. 395–488.
- Muller H. S. P. Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide, SO₂, in its ground vibrational and first excited bending states, v₂=0, 1, up to 2 THz / H. S. P.Muller, S.Brunken // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2005. – Vol. 232, no. 2. – P. 213–222.
- Coudert L. High-resolution measurements of the ν₂ and 2ν₂ ν₂ bands of SO₂ / L. Coudert, A. G. Maki, Wm. B. Olson // Journal of Molecular Spectroscopy. - 1987. - Vol. 124, no. 2. - P. 437-442.
- 7. A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of ³²S¹⁶O₂ / J. M. Flaud [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. 1993. Vol. 160, no. 1. P. 272-278.
- 8. Sumpf B. Line intensity and self-broadening investigations in the 19 μ m ν_2 band of SO₂ // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 1999. - Vol. 55, no. 10. - P. 1931-1939.
- 9. Huang X. Empirical infrared line lists for five SO₂ isotopologues: 32/33/34/36S¹⁶O₂ and 32S¹⁸O₂ / X. Huang, W. D. Schwenke, J. L. Timothy // Journal of Molecular Spectroscopy. - 2015. - Vol. 311, no. 2. - P. 19-24.

- 10. Huang X. Highly accurate potential energy surface, dipole moment surface, rovibrational energy levels, and infrared line list for ³²S¹⁶O₂ up to 8000 cm⁻¹ / X. Huang, W. D. Schwenke, J. L. Timothy // Journal of Molecular Spectroscopy. 2014. Vol. 140, no. 11. P. 114-117.
- 11. Henningsen J. Revised molecular parameters for and from high resolution study of the infrared spectrum in the 7 – 8 μm wavelength region / J. Henningsen, A. Barbe, M.-R. D. Backer-Barilly // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2008. – Vol. 109, no. 15. – P. 2491–2510.
- 12. High resolution analysis of the rotational levels of the (000), (010), (100), (001), (020), (110) and (011) vibrational states of ${}^{34}S^{16}O_2$ / W. J. Lafferty [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2008. Vol. 252, no. 1. P. 72–76.
- ³⁴S¹⁶O₂: High-resolution analysis of the (030), (101), (111), (002) and (201) vibrational states; determination of equilibrium rotational constants for sulfur dioxide and anharmonic vibrational constants / W. J. Lafferty [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2009. Vol. 253, no. 1. P. 51-54.
- 14. Flaud J. M. Line intensities for the ν_1 , ν_3 and $\nu_1 + \nu_3$ bands of ${}^{34}SO_2 / J$. M. Flaud, W. J. Lafferty, R. L. Sams // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2009. Vol. 110, no. 9/10. P. 669-674.
- 15. Spectre infrarouge haute résolution de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de la molécule ${}^{34}S^{16}O_2 / A.$ Barbe [et al.] // Molecular Physics. - 1977. - Vol. 34, no. 1. -P. 127-130.
- 16. Analysis of the 4- μ m $\nu_1 + \nu_3$ combination band of SO₂ / A. S. Pine [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. - 1977. - Vol. 67, no. 1-3. - P. 386-415.
- 17. Guelachvili G. Analysis of the SO_2 absorption Fourier spectrum in regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm⁻¹ / G. Guelachvili, O. Y. Naumenko,

O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1987. — Vol. 125, no. 1. — P. 128–139.

- Guelachvili G. On the analysis of some hyperweak absorption bands of SO₂ in the regions 1055 - 2000 and 2200 - 2550 cm⁻¹ / G. Guelachvili, O. Y. Naumenko, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. -1988. - Vol. 131, no. 2. - P. 400-402.
- Equilibrium structure and potential function of sulfur dioxide from the microwave spectrum in the excited vibrational state / Y. Morino [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1964. — Vol. 13, no. 1-4. — P. 95–118.
- 20. Riet R. van. Contribution a l'étude du spectre de rotation des molécules SO₂ isotopes // Annales de la Société scientifique de Bruxelles. 1964. Vol. 78. P. 237–267.
- 21. High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of SO₂ / S. P. Belov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. 1998. Vol. 191, no. 1. P. 17-27.
- Lovas F. J. Microwave spectral tables II. Triatomic molecules // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1978. Vol. 7, no. 4. P. 1445–1750.
- Lindenmayer J. The ν₁ bands of ³²S¹⁸O₂ and ³⁴S¹⁸O₂ from infrared-microwave double resonance / J. Lindenmayer, H. Jones, H. D. Rudolph // Journal of Molecular Spectroscopy. 1983. Vol. 101, no. 1. P. 221–228.
- 24. Lindenmayer J. Diode laser and IR-MW double resonance spectroscopy of the ν₁ band of ³²S¹⁸O₂ / J. Lindenmayer, H. Jones, T. Volker // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1985. — Vol. 110, no. 2. — P. 357–363.
- 25. Lindenmayer J. Laser spectroscopy of sulfur dioxide: The ν₁ band of ³²S¹⁶O¹⁸O and the ν₃ band of ³²S¹⁸O₂ / J. Lindenmayer, H. Jones // Journal of Molecular Spectroscopy. 1987. Vol. 126, no. 1. P. 58–62.
- 26. Riet R. van Spectre de rotattion de la molécule ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ / R. van Riet, G. Steenbeckeliers // Annales de la Société scientifique de Bruxelles. — 1984. —

Vol. 97, no. 1. — P. 117–153.

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

molecules // The Journal of Chemical Physics. - 1967. - Vol. 46, no. 5. - P. 1935–1949.

- 40. Ulenikov O. N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1986. — Vol. 119, no. 1. — P. 144–152.
- 41. Intensities and Collision Broadening Parameters from Infrared Spectra / M. A. H. Smith [et al.]. –Vol. 3 / ed. by K. N. Rao. – Molecular Spectroscopy: Modern Research. –1985. – 112 p.
- 42. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. 2009. Vol. 257, no. 2. P. 137-156.
- 43. Макушкин Ю. С. Симметрия и её применение к задачам колебательновращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, А. И. Чеглоков. — Томск: Издательство Томского университета, 1990. — 248 с.
- 44. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: пер. с англ.. — М. : ИИЛ, 1949. — 648 с.
- 45. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, .М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. — М. : Наука, 1970. — 559 с.
- 46. Колебания молекул / Л. М. Свердлов [и др.]. М. : Наука, 1972. 670 с.
- 47. Re-analysis of the (100), (001), and (020) rotational structure of SO₂ on the basis of high resolution FTIR spectra / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2013. Vol. 130. P. 220–232.
- 48. Camy-Peyret C. The interacting states (030), (110), and (011) of H₂ ¹⁶O / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. - 1976. - Vol. 59, no. 3. - P. 327-337.
- 49. Modelling the anharmonic and Coriolis resonances within the six level

polyad involving the ν_4 fundamental in the ro-vibrational spectrum of vinyl fluoride / N. Tasinato [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2012. — Vol. 113, no. 11. — P. 1240–1249.

- 50. High-Resolution Fourier Transform Spectra of CH₂D₂: Pentade of the Lowest Interacting Vibrational Bands ν₄(A₁), ν₇(B₁), ν₉(B₂), ν₅(A₂), and ν₃(A₁) / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. 1994. Vol. 167, no. 1. P. 109–130.
- 51. Зятькова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы ν₂ диоксида серы / А. Г. Зятькова, В. А. Замотаева, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. — 2018. — Vol. 3, no. 4. — Р. 263–267.
- 52. First detection of $H_2^{36}S$ in the infrared region / V. A. Zamotaeva [et al.] // 25^{th} International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2018. — P. 206.
- 53. Zamotaeva V. A. High resolution FTIR spectrum of ${}^{32}S^{16}O_2$ in the region of the ν_2 and $2\nu_2 \nu_2$ bands: line intensities and half-widths // XIX^e Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur. Book of Abstracts. 2018. P. 59.
- 54. Albert S. Intensities and Collision Broadening Parameters from Infrared Spectra / S. Albert, K. K. Albert, M. Quack. –Vol.
 2 / ed. by M. Quack and F. Merkt. – Handbook of High-resolution Spectroscopy. –2011. – 965–1019 p.
- 55. Nwaboh J. A. Line strength and collisional broadening coefficients of H₂O at 2.7 μm for natural gas quality assurance applications / J. A. Nwaboh, O. Werhahn, V. Ebert // Molecular Physics. 2014. Vol. 112, no. 18. P. 2451–2461.
- 56. Tran H. Erratum to «Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles» / H. Tran, N. H. Ngo, J. M. Hartmann // Molecular Physics. — 2013. — Vol. 134. — P. 104.
- 57. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) / J. Tennyson [et al.] //

Pure and Applied Chemistry. -2014. - Vol. 86, no. 12. - P. 1931–1943.

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

Journal of Molecular Spectroscopy. - 1997. - Vol. 181, no. 181. - P. 279–286.

- High-Resolution Fourier Transform Spectrum of D₂O in the Region Near 0.97 μm / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2001. — Vol. 210, no. 1. — P. 18–27.
- 69. High resolution study of the ν₁ + 2ν₂ − ν₂ and 2ν₂ + ν₃ − ν₂ «hot» bands and ro-vibrational re-analysis of the ν₁ + ν₂ /ν₂ + ν₃/3ν₂ polyad of the ³²SO₂ molecule / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. − 2011. − Vol. 112, no. 3. − P. 486–512.
- 70. Zamotaeva V. A. High resolution analysis of S¹⁸O₂ spectrum: The ν₁ and ν₃ interacting bands / V. A.Zamotaeva, Yu. V.Krivchikova, S. A.Zhdanovich // Abstracts of XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy. 2015. P. 25.
- 71. High resolution analysis of S¹⁸O₂ and S¹⁶O¹⁸O spectrum: The ν₁ and ν₃ interacting bands / O. N. Ulenikov [et al.] // 24th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. 2015. P. 201.
- 72. Study of spectroscopic properties of XY_2 molecules on the basis of the high order operator perturbation theory / O. N. Ulenikov [et al.] // 23^{rd} International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — 2014. — P. 258.
- 73. Bykov A. D. On the displacements of centers of vibration-rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules / A. D. Bykov, S. Makushkin, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. 1982. Vol. 93, no. 1. P. 46-54.
- 74. First high resolution analysis of the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of $S^{18}O_2 / O$. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. -2016. Vol. 179. P. 187–197.
- 75. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database / L. S. Rothman [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. —

2009. — Vol. 110, no. 9/10. — P. 533–572.

- 76. High resolution analysis of ${}^{32}S^{18}O_2$ spectra: The ν_1 and ν_3 interacting bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. -2015. Vol. 166. P. 166.
- 77. Savchenko V. N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of the irreducible tensorial set / V. N. Savchenko, O. N. Ulenikov // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 1987. — Vol. 20. — P. 67–83.
- 78. High-resolution study of sulfur dioxide: ³²S¹⁸O₂ and ³²S¹⁶O¹⁸O in the region of 1800 2800 cm⁻¹ / E. S. Bekhtereva [et al.] // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. 2016. P. 60.
- 79. Study of the high-resolution spectrum of the $2\nu_3$ band of the ${}^{32}S^{18}O_2$ molecule / V. A. Zamotaeva [et al.] //Russian Physics Journal. — 2017. — Vol. 60, no. 1. — P. 1–6.
- 80. First high resolution analysis of the $2\nu_1$, $2\nu_3$ and $\nu_1 + \nu_3$ bands of $S^{18}O_2 / O$. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. -2016. Vol. 185. P. 12–21.
- 81. Saveliev V. N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of irreducible tensorial sets / V. N. Saveliev,
 O. N. Ulenikov // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. 1987. Vol. 20, no 1. P. 67–83.
- 82. Zamotaeva V. A. Study of the absorption characteristics of transitions in the HOT $2\nu_2 \nu_2$ band of the ³⁴SO₂ molecule // Russian Physics Journal. 2018. Vol. 61, no 4. P. 790–795.
- 83. Study of the high resolution spectrum of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$: The ν_1 and ν_3 bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. -2016. Vol. 168. P. 29–39.
- 84. High resolution study of the rotational structure of doubly excited vibrational

states of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$: The first analysis of the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_3$ bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. -2017. - Vol. 189. - P. 344–350.

- 85. On the 'expanded local mode' approach applied to the methane molecule: isotopic substitution CH₂D₂←CH₄ / O. N. Ulenikov [et al.] // Molecular Physics. - 2011. - Vol. 109, no. 17-18. - P. 2111-2130.
- Efremov Y. S. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of Morse oscillators // Optics and Spectroscopy. — 1977. — Vol. 43. — P. 693–694.
- Efremov Y. S. Calculation of matrix elements with eigenfunctions of the Sturm-Liouville equation for a Morse oscillator // Optics and Spectroscopy. — 1978. — Vol. 44. — P. 115–117.
- 88. Lee T. J. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for CH₄ and isotopomers / T. J. Lee, J. M. L. Martin, P. R. Taylor // The Journal of Chemical Physics. — 1995. — Vol. 102. — P. 254–261.
- Halonen L. Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide / L. Halonen, T. Carrington // The Journal of Chemical Physics. — 1988. — Vol. 88. — P. 4171–4185.
- 90. Hougen J. T. The vibration-rotation problem in triatomic molecules allowing for a large-amplitude bending vibration / J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns // Journal of Molecular Spectroscopy. - 1970. - Vol. 34. -P. 136-172.
- 91. Бехтерева Е. С. Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул: Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Е. С. Бехтерева. — Томск: ГОУ ВПО Томский государственный университет, 2008. — 310 с.
- 92. Sulfur dioxide intramolecular potential function: multi-isotopic calculations / P. A. Glushkov [et al.] // 26th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. 2019. P. 331.

- 93. Zuniga J. Optimal generalized internal vibrational coordinates and potential energy surface for the ground electronic state of SO₂ / J. Zuniga, A. Bastida, A. Requena // The Journal of Chemical Physics. — 2001. — Vol. 115, no. 1. — P. 254–261.
- 94. High resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600-2900 cm⁻¹ region: 2ν₃, ν₂ + 2ν₃ ν₂ and 2ν₁ ν₂ bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2012. Vol. 113, no. 7. P. 500-517.
- 95. High resolution analysis of the (111) vibrational state of SO₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2014. — Vol. 144. — P. 1–10.
- 96. High resolution study of the $3\nu_1$ band of SO₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. -2009. - Vol. 255, no. 2. - P. 111–121.
- 97. Analysis of highly excited «hot» bands in the SO₂ molecule: $\nu_2 + 3\nu_3 \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \nu_2 / \text{O. N. Ulenikov [et al.]} // \text{Molecular Physics.} 2010. \text{Vol. 108, no. 10. P. 1253-1261.}$
- 98. High resolution FTIR study of ³⁴S¹⁶O₂: Re-analysis of the bands ν₁+ν₂, ν₂+ν₃ and first analysis of the hot band 2ν₂ + ν₃ − ν₂ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. − 2016. − Vol. 319. − P. 17–25.
- 99. High resolution FTIR study of ${}^{34}S^{16}O_2$: The bands $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \nu_2$ and $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 / O$. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2016. Vol. 169. P. 49–57.
- 100. First high resolution analysis of the $3\nu_1$ band of ${}^{34}S^{16}O_2$ / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. 2016. Vol. 319. P. 50–54.
- 101. First far-infrared high-resolution analysis of the ν_2 band of sulphur dioxide ${}^{32}S^{16}O^{18}O$ and ${}^{32}S^{18}O_2$ / F. Gueye [et al.] // Molecular Physics. — 2016. — Vol. 114, no. 19. — P. 2769–2776.
- 102. Study of highly excited ro-vibrational states of S¹⁸O₂ from «hot» transitions: The bands $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$, and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2 / O$. N. Ulenikov

[et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Vol. 196. — P. 159–164.

- 103. High resolution FTIR spectroscopy of sulfur dioxide in the 1550–1950 cm⁻¹ region: First analysis of the ν₁+ν₂/ν₂+ν₃ bands of ³²S¹⁶O¹⁸O and experimental line intensities of ro-vibrational transitions in the ν₁ + ν₂/ν₂ + ν₃ bands of ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ and ³²S¹⁶O¹⁸O / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2017. Vol. 203. P. 377–391.
- 104. First rotational analysis of the (111) and (021) vibrational state of ³²S¹⁶O¹⁸O from the «hot» ν₁ + ν₂ + ν₃ ν₂ and 2ν₂ + ν₃ ν₂ bands / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2017. Vol. 202. P. 98-103.

<u>Title</u>: High-resolution FTIR spectra analysis of sulfur dioxide isotopologues.

<u>Abstract</u>: In this thesis we considered the spectral properties of the sulfur dioxide. The experimental FTIR spectra of numerous sulfur dioxide isotopologues, ${}^{32}S^{16}O_2$, ${}^{34}S^{16}O_2$, ${}^{32}S^{18}O_2$ and ${}^{32}S^{16}O^{18}O$, were first recorded in the regions of fundamental, «hot», combination and overtone bands. The wide variability of the experimental conditions gave possibility to observe and identify for the first time transitions belonging to the following of ro-vibrational bands: $3\nu_2$, $3\nu_2 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ bands of ${}^{32}S^{16}O_2$; $2\nu_2 - \nu_2$ band of ${}^{34}S^{16}O_2$; $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$, $2\nu_3$ bands of ${}^{32}S^{18}O_2$; ν_1 , ν_3 , $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ bands of ${}^{32}S^{16}O^{18}O$. The inverse spectroscopic problems were solved for the studied states with the «rms»-deviation comparable to the experimental uncertainty of the spectral line position. As a result of the analysis about 38 000 ro-vibrational transitions belonging to 17 excited vibrational states were identified for the first time. The obtained highly accurate data on all sulfur dioxide isotopologues were used to correct the parameters of the IPF.

Key words: Ro-vibrational spectra, sulfur dioxide, isotopologues, effective Hamiltonian, spectroscopic constants, line strengths, self-broadening coefficients, intramolecular potential.

 $\underline{\mathrm{Titre}}$: Analyse spectrale FTIR à haute résolution des isotopologues du dioxy
de de soufre.

<u>Résumé</u> : Dans cette thèse, nous avons examiné les propriétés spectrales de l'anhydride sulfureux. Les spectres FTIR expérimentaux de nombreux isotopologues du dioxyde de soufre, ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ et ³²S¹⁶O¹⁸O, ont été enregistrés pour la première fois dans les régions des bandes fondamentales, «chaudes», harmoniques et de combinaison. La grande variabilité des conditions expérimentales a permis d'observer et d'identifier pour la première fois des transitions appartenant aux bandes rovibrationnelles suivantes : $3\nu_2$, $3\nu_2 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ bandes de ³²S¹⁶O₂ ; $2\nu_2 - \nu_2$ bande de ³⁴S¹⁶O₂ ; $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$, $2\nu_3$ bandes de ³²S¹⁸O₂ ; ν_1 , ν_3 , $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ bandes de ³²S¹⁶O¹⁸O. Les problèmes spectroscopiques inverses ont été résolus pour les états étudiés avec une déviation «rms» comparable à l'incertitude expérimentale. Suite à cette analyse, environ 38 000 transitions ro-vibrationnelles appartenant à 17 états vibratoires excités ont été identifiées pour la première fois. Les données très précises obtenues sur tous les isotopologues du dioxyde de soufre ont été utilisées pour corriger les paramètres de la IPF.

<u>Mots clef</u> : Spectres ro-vibrationnels, dioxyde de soufre, isotopologues, hamiltonien effectif, constantes spectroscopiques, forces de raie, coefficients d'auto-élargissement, potentiel intramoléculaire.