

01

Усовершенствованная модель эффективного дипольного момента и абсолютные интенсивности колебательно-вращательных линий в молекулах XU_2 типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии X^2B_1

© О.В. Громова, Е.С. Бехтерева, А.Н. Какаулин, О.Н. Улеников

Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

e-mail: olgerda@tpu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

В окончательной редакции 28.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Развита новая модель эффективного дипольного момента молекулы XU_2 типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии, включающая в себя в качестве частных случаев все известные на сегодняшний день аналогичные модели и позволяющая при этом учесть влияние на эффективный дипольный момент спин-вращательных взаимодействий, что не учитывалось в ранее используемых моделях.

Ключевые слова: эффективный дипольный момент, асимметричный волчок, спин-вращательные взаимодействия.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56604.5408-23

1. Введение

Проблема корректного описания абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий многоатомных молекул традиционно является одной из наиболее важных проблем молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Эта проблема обсуждалась в спектроскопической литературе много раз для различного типа многоатомных молекул [1–5], из которых наиболее сложными объектами в этом случае являются молекулы типа асимметричного волчка [6–8]. В качестве иллюстрации мы упомянем здесь лишь одну из основополагающих работ Фло и Ками-Перре [1], в которой был получен в общем виде эффективный дипольный момент для двух типов полос молекулы XU_2 (симметрии C_{2v}) и соответствующие его матричные элементы на собственных функциях соответствующих эффективных операторов. Результаты этого исследования вплоть до настоящего времени широко используются различными авторами при исследовании абсолютных интенсивностей как различных молекул типа XU_2 , так и (усовершенствованные результаты работы [1]) других более сложных молекул типа асимметричного волчка. Не имея здесь возможности цитировать многочисленные работы, выполненные в данном направлении, мы упомянем лишь несколько из них [9–13], которые были выполнены в последние годы авторами данного сообщения.

Говоря о „базисной“ [1] и других вышеупомянутых работах в данном направлении, следует заметить, что все они касались исследования молекул типа асимметричного волчка в так называемых синглетных электрон-

ных состояниях. В то же время даже самые простые из молекул типа асимметричного волчка (XU_2 симметрии C_{2v}) могут существовать в природе не только в синглетных, но и в мультиплетных электронных состояниях (в качестве иллюстрации можно привести свободные радикалы NO_2 и ClO_2 , для которых основным электронным состоянием является дублетное состояние X^2B_1). Как теория эффективного дипольного момента, так и расчет абсолютных интенсивностей линий таких молекул оказывается существенно сложнее и отличается от соответствующих моделей и расчетов для „традиционных“ молекул. Соответствующая теория для молекул в дублетных электронных состояниях развивалась начиная с восьмидесятых годов прошлого столетия [14–17]. Однако вплоть до настоящего времени нельзя сказать, что все необходимые эффекты (в том числе и тех же порядков величины, что присутствуют в моделях) учтены и приняты во внимание. В частности, очевидно, что в корректной модели оператора эффективного дипольного момента должны быть учтены не только чисто вращательные центробежные эффекты (которые являются проявлением колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах), но и спин-вращательные поправки (которые, в свою очередь, являются проявлением спин-колебательно-вращательных эффектов). Это становится понятным, если вспомнить, что спин-колебательно-вращательные взаимодействия ([18–34] и недавние работы [35–37]) оказывают на эффективный гамильтониан (и, как следствие, на колебательно-вращательные энергии) влияние такого же порядка величины, что и обычные колебательно-вращательные взаимодействия. Мож-

но ожидать, что и в операторе эффективного дипольного момента эта тенденция должна сохраниться. Однако все существующие на настоящий день работы, аккуратно учитывающие влияние на абсолютные интенсивности линий наличие спин-вращательных взаимодействий, учитывают их только через влияние на волновые спин-вращательные функции, которые являются собственными функциями соответствующих эффективных операторов. Влияние спин-колебательно-вращательных взаимодействий непосредственно на оператор эффективного дипольного момента в литературе вплоть до сегодняшнего дня не рассматривалось. В нашем исследовании последнее обстоятельство было учтено, получен более корректный по сравнению с используемым до сих пор в литературе оператор эффективного дипольного момента и в качестве иллюстрации показано на примере полосы ν_3 молекулы ClO_2 , что учет спин-вращательных взаимодействий непосредственно в операторе эффективного дипольного момента может оказывать существенно большее влияние на абсолютные интенсивности по сравнению с учетом спин-вращательных взаимодействий только посредством волновых функций.

2. Модели эффективного дипольного момента и абсолютные интенсивности переходов в молекулах типа XY_2 симметрии C_{2v}

Хорошо известно, что абсолютная интенсивность колебательно-вращательной линии молекулы (в нашем случае молекулы XY_2 симметрии C_{2v}) определяется формулой

$$S_{\nu_0}^N = \frac{8\pi^3\nu_0}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_B T}\right) \right] \times \frac{g_i}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \mathcal{R}_i^f. \quad (1)$$

Используемые в выражении (1) величины подробно обсуждались, например, в [1] и здесь мы это опускаем, за исключением \mathcal{R}_i^f , который представляет собой квадрат матричного элемента так называемого оператора эффективного дипольного момента молекулы на колебательно-вращательных волновых функциях состояний рассматриваемого перехода и который представляет наибольшую трудность при расчете абсолютных интенсивностей. Не имея здесь возможности (в силу ограниченности объема сообщения) для подробного описания и пояснения уже известных на данный момент моделей эффективного дипольного момента и подходов к расчету его матричных элементов, отметим только в общих чертах три основных подхода к проблеме определения оператора эффективного дипольного момента для молекулы XY_2 (симметрии C_{2v}) и в качестве четвертого подробнее остановимся в следующем разделе на особенностях

модели, развитой в данной работе. Самая простая модель (I) оператора эффективного дипольного момента предполагает отсутствие в молекуле как колебательно-вращательных, так и спин-вращательных взаимодействий. „Эффективный“ оператор дипольного момента P_Z в этом случае сводится к простому оператору $P_Z = k_{Z\alpha}$, $\alpha = x, y, z$; $k_{Z\alpha}$ — элементы матрицы направляющих косинусов (матрицы перехода от пространственно-фиксированной системы координат к молекулярно-фиксированной) для жесткого асимметричного волчка [8]. При этом хорошо известно, что матричные элементы операторов $k_{Z\alpha}$ имеют вид

$$\langle Jk | k_{Zz} | Jk \rangle = k \left\{ \frac{(2J+1)}{J(J+1)} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

$$\langle Jk | k_{Zx} | Jk \pm 1 \rangle = \pm \langle Jk | ik_{Zy} | Jk \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(2J+1)(J \mp k)(J \pm k + 1)}{J(J+1)} \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

$$\langle Jk | k_{Zz} | J+1k \rangle = \left\{ \frac{(J+k+1)(J-k+1)}{(J+1)} \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

$$\langle Jk | k_{Zx} | J+1k \pm 1 \rangle = \pm \langle Jk | ik_{Zy} | J+1k \pm 1 \rangle = \mp \frac{1}{2} \left\{ \frac{(J \pm k + 1)(J \pm k + 2)}{(J+1)} \right\}^{1/2}, \quad (5)$$

$$\langle Jk | k_{Zz} | J-1k \rangle = \left\{ \frac{(J+k)(J-k)}{J} \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

$$\langle Jk | k_{Zx} | J-1k \pm 1 \rangle = \pm \langle Jk | ik_{Zy} | J-1k \pm 1 \rangle = \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{(J \mp k)(J \mp k - 1)}{J} \right\}^{1/2}. \quad (7)$$

Более строгая модель (II) (рассмотренная в [1] и применяемая для молекул в синглетном электронном состоянии) предполагает наличие в молекуле колебательно-вращательных взаимодействий (наличие в операторе эффективного дипольного момента вкладов, ответственных за центробежные эффекты). Не имея здесь из-за ограничений объема сообщения возможности привести получаемые при этом результаты, отсылаем читателя к таблице II работы [1], в которой соответствующие результаты приведены. Третий (III) „уровень“ модели оператора эффективного дипольного момента был развит для молекулы уже в дублетном электронном состоянии. При этом вплоть до настоящего времени для описания абсолютных интенсивностей спин-колебательно-вращательных переходов в такого типа молекулах используется модель, развитая в [14–17] и учитывающая наличие спин-вращательных взаимодействий только через их влияние на спин-колебательно-вращательные волновые функции, являющиеся решением уравнения Шредингера с эффективными гамильтонианами колебательно-вращательных состояний, между которыми рассматриваются переходы. В то же время в самом операторе эффективного дипольного момента учитываются только чисто

вращательные „центробежные эффекты“ (являющиеся следствием колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах). Спин-вращательные центробежные поправки (которые могут возникать из-за наличия спин-колебательно-вращательных взаимодействий) при этом игнорируются. В рамках этой модели в работе [38] было показано, что каждая колебательно-вращательная линия молекулы расщепляется на несколько компонент, абсолютные интенсивности которых описываются следующим соотношением:

$$\mathcal{R}_{(NJk)}^{(\tilde{N} \tilde{J} \tilde{k})} = g(NJ, \tilde{N}\tilde{J})\mathcal{R}_{(Jk)}^{(\tilde{J} \tilde{k})}, \tag{8}$$

где (согласно обозначениям [14–17]) введено квантовое число N , соответствующее сумме вращательного и спинового угловых моментов; $\mathcal{R}_{(Jk)}^{(\tilde{J} \tilde{k})}$ и $\mathcal{R}_{(NJk)}^{(\tilde{N} \tilde{J} \tilde{k})}$ — матричные элементы оператора эффективного дипольного момента в моделях II и III (на колебательно-вращательных и спин-колебательно-вращательных функциях соответственно), $g(NJ, \tilde{N}\tilde{J})$ — коэффициенты, определяющие относительную интенсивность компонент, на которые расщепляется вследствие спин-вращательных взаимодействий каждый из колебательно-вращательных переходов. Нами (с помощью преобразований по той же схеме, что и в следующем разделе данной статьи) показано, что коэффициенты $g(NJ, \tilde{N}\tilde{J})$ имеют вид, представленный в табл. 1. В свою очередь, значения $g(NJ, \tilde{N}\tilde{J})$ — коэффициентов из [38], отличаются от удвоенных значений коэффициентов из табл. 1 на доли процента, что приводит к практически полному совпадению значений относительных интенсивностей компонент расщеплений любого колебательно-вращательного перехода. Вместе с тем можно заметить, что суммы величин в последнем столбце табл. 1 для каждого из трех типов колебательно-вращательных переходов очень мало отличаются от единицы (близки к 2 в [38]). Это позволяет трактовать коэффициенты табл. 1 как коэффициенты распределения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных переходов по компонентам их спин-вращательных компонент.

3. Усовершенствованная модель (IV) эффективного дипольного момента молекулы с учетом зависимости от спин-колебательно-вращательных взаимодействий

Не имея здесь возможности выполнить детальные преобразования, заметим лишь, что при корректном учете в молекуле спин-колебательно-вращательных взаимодействий можно показать, что соответствующее уравнение Шредингера для эффективного гамильтониана приобре-

тает вид

$$\begin{aligned} \tilde{H} | v', R_i(Nk, SJ) \rangle &= \delta_{vv'} E_{v, R_i(Nk, SJ)}^{(v)} | v, R_i(Nk, SJ) \rangle \\ &= \delta_{vv'} E_{v, R_i(Nk, SJ)}^{(v)} | v \rangle | R_i(Nk, SJ) \rangle, \end{aligned} \tag{9}$$

и при этом квадрат матричного элемента оператора эффективного дипольного момента в формуле (1) может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{(v, R_i(Nk, SJ))}^{(\tilde{v}, \tilde{R}_j(\tilde{N} \tilde{k}, S \tilde{J}))} &= \\ &= \left| \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \| \langle v | \left(G^+ P^{(1)} G \right)^1 | \tilde{v} \rangle \| \left(| \tilde{J} \rangle \otimes | S \rangle \right)_k^{\tilde{N}} \right|^2 = \\ &= \left| \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \sum_{\alpha} \left\{ \frac{1}{2} k_{Z\alpha}^{\Gamma} \mu_{\text{rot}}^{\tilde{\Gamma}(\alpha)} + \mu_{\text{sp-rot}}^{\tilde{\Gamma}(\alpha)} \right\} \left(| \tilde{J} \rangle \otimes | S \rangle \right)_k^{\tilde{N}} \right|^2, \end{aligned} \tag{10}$$

где $\gamma = (\Gamma \times \tilde{\Gamma})$. Правая часть выражения (10) включает в себя два слагаемых. Первое соответствует приближению модели III. Второе слагаемое в предыдущих работах не учитывалось, несмотря на то, что, как можно показать (см. также разд. 6 данной работы), вклады от него в результат сопоставимы по порядкам величины с вкладом от первого слагаемого. Как и выше, опуская промежуточные вычисления, проанализируем влияние этого второго слагаемого на два основных типа полос поглощения в молекулах аксиальной симметрии C_{3v} .

4. Параллельные колебательно-вращательные полосы

Можно показать, что индекс γ в выражении (10) в этом случае равен A_2 и (с точностью до малых по сравнению с выражениями (2)–(7) вкладов) необходимо во втором слагаемом оператора эффективного дипольного момента (10) учесть пять следующих операторов:

$$\begin{aligned} \left\{ \sum_{\alpha} k_{Z\alpha}^{\Gamma}, \mu_{\text{sp-rot}}^{\tilde{\Gamma}} \right\}_+^{A_2} &= \left\{ k_{Zx}, \tilde{\mu}_1^{(v-\tilde{v})}(R \cdot S) + \tilde{\mu}_2^{(v-\tilde{v})}(R_z S_z) \right. \\ &+ \left. \tilde{\mu}_3^{(v-\tilde{v})}(R_x S_x - R_y S_y) \right\}_+ + \left\{ k_{Zy}, \tilde{\mu}_4^{(v-\tilde{v})}(R_x S_y + R_y S_x) \right\}_+ \\ &+ \left\{ k_{Zz}, \tilde{\mu}_5^{(v\tilde{v})}(R_x S_z + R_z S_x) \right\}_+. \end{aligned} \tag{11}$$

При этом матричные элементы пяти операторов из формулы (11) на спин-колебательно-вращательных функци-

Таблица 1. Ненулевые значения коэффициентов $\tilde{g}(NJ, \tilde{N}\tilde{J})$ („относительные интенсивности“) спин-вращательных компонент вращательных переходов

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

ях $(|J\rangle \otimes |S\rangle)_k^N$ имеют вид

$$\begin{aligned}
 & \langle (J| \otimes \langle S|)_k^N \left\{ k_{z_x}, \tilde{\mu}_1^{(v-\tilde{v})} (R \cdot S) \right\}_+ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_k^{\tilde{N}} \\
 &= \mu_1^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jk|k_{z_x}|\tilde{J}\tilde{k}\rangle \left[\tilde{J}(\tilde{J}+1) \right. \\
 & \left. - \tilde{N}(\tilde{N}+1) + J(J+1) - N(N+1) - 2S(S+1) \right], \quad (12)
 \end{aligned}$$

где $\tilde{k} = k \pm 1$ и $\mu_1^{(v-\tilde{v})}$ – переобозначенный (умноженный на несущественную константу) параметр $\tilde{\mu}_1^{(v-\tilde{v})}$. Для матричных элементов следующих двух операторов получено

$$\begin{aligned}
 & \langle (J| \otimes \langle S|)_k^N \left\{ k_{z_x}, \tilde{\mu}_2^{(v-\tilde{v})} (R_z S_z) \right\}_+ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_k^{\tilde{N}} \\
 &= \mu_2^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jk|k_{z_x}|\tilde{J}\tilde{k}\rangle \\
 & \times \left\{ \frac{k^2}{N(N+1)} \left[J(J+1) - N(N+1) - S(S+1) \right] \right. \\
 & \left. + \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{N}(\tilde{N}+1)} \left[\tilde{J}(\tilde{J}+1) - \tilde{N}(\tilde{N}+1) - S(S+1) \right] \right\}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

где снова $\tilde{k} = k \pm 1$ и

$$\begin{aligned}
 & \langle (J| \otimes \langle S|)_k^N \left\{ k_{z_x}, \tilde{\mu}_3^{(v-\tilde{v})} (R_x S_x - R_y S_y) \right\}_+ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_k^{\tilde{N}} \\
 &= \mu_3^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, \tilde{L}\tilde{J})} \langle Jk|k_{z_x}|\tilde{J}\tilde{l}\rangle \left\{ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes \langle S| \right)_l^{\tilde{L}} \right. \\
 & \times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_2^2 + \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-2}^2 \right] \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_k^{\tilde{N}} \left. \right\} \\
 & + \mu_3^{(v-\tilde{v})} \left\{ \langle (J| \otimes \langle S|)_k^N \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_2^2 + \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-2}^2 \right] \right. \\
 & \left. \times (|J\rangle \otimes |S\rangle)_m^M \right\} \sqrt{\tilde{g}(MJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jm|k_{z_x}|\tilde{J}\tilde{k}\rangle, \quad (14)
 \end{aligned}$$

при этом последнее выражение выполняется как при $(k = k \pm 1)$, так и при $\tilde{k} = k \pm 3$, а ненулевые матричные элементы входящих в (14) операторов имеют вид

$$\begin{aligned}
 & \langle (J| \otimes \langle S|)_k^N \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{\pm 2}^2 (|J\rangle \otimes |S\rangle)_{k=k \mp 2}^N \\
 &= (-1)^{2(N-J)} \frac{(2N+1)}{4J(2J+1)} \\
 & \times \{ (N \pm k - 1)(N \pm k)(N \mp k + 1)(N \mp k + 2) \}^{1/2}, \quad (15)
 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{\pm 2}^2 (|J\rangle \otimes |S\rangle)_{k=k \mp 2}^{(N+\Delta N)} = \frac{\Delta N(k-\tilde{k})}{4} \\
 & \times \left\{ \frac{(N \pm k)(N \mp k + 1)[(N+1) + \Delta N(2 \mp k)][N + \Delta N(2 \mp k)]}{(2J+1)(2J+2+\Delta N)} \right\}^{1/2}. \tag{16}
 \end{aligned}$$

Из анализа выражений (14)–(16) можно сделать следующий важный вывод: наряду с возможными изменениями квантовых чисел $\tilde{k} = k \pm 1$ и $\tilde{N} = N \pm 1$ выражения (14)–(16) допускают $\tilde{k} = k \pm 3$ и $\tilde{N} = N, N \pm 1$. Для двух последних операторов в выражении для эффективного дипольного момента (11) получается следующий результат:

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zy}, \tilde{\mu}_4^{(v-\tilde{v})}(R_x S_y + R_y S_x) \right\}_+ (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 & = \mu_4^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, M\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zx} | \tilde{J} l \rangle (l-k) \left\{ \left(\langle \tilde{J} | \otimes \langle S | \rangle_l^M \right. \right. \\
 & \times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_2^2 - \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-2}^2 \right] (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \left. \right\} \\
 & + \mu_4^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, M\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zx} | \tilde{J} l \rangle (l-k) \left\{ \left(\langle \tilde{J} | \otimes \langle S | \rangle_l^M \right. \right. \\
 & \times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_2^2 - \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-2}^2 \right] (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \left. \right\}, \tag{17}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zx}, \tilde{\mu}_5^{(v-\tilde{v})}(R_x S_z + R_z S_x) \right\}_+ (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 & = \mu_5^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, L\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zx} | \tilde{J} l \rangle \left\{ \left(\langle \tilde{J} | \otimes \langle S | \rangle_l^L \right. \right. \\
 & \times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-1}^2 - \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_1^2 \right] (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \left. \right\} \\
 & + \mu_5^{(v-\tilde{v})} \left\{ \left(\langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-1}^2 - \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_1^2 \right] \right. \right. \\
 & \times (|J\rangle \otimes |S\rangle)_{m=k}^M \left. \right\} \sqrt{\tilde{g}(MJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jm | k_{Zx} | \tilde{J} \tilde{k} \rangle, \tag{18}
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{\pm 1}^2 (|J\rangle \otimes |S\rangle)_{k=k \mp 1}^N \\
 & = (-1)^{2(N-J)} \frac{(2N+1)(1 \mp 2k)}{4J(2J+1)} \{ (N \pm k)(N \mp k + 1) \}^{1/2}, \tag{19}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{\pm 1}^2 (|J\rangle \otimes |S\rangle)_{k=k \mp 1}^{(N+\Delta N)} \\
 & = \frac{\Delta N(k-\tilde{k})(N \mp 2k+1)}{4} \left\{ \frac{(N \mp k+1)[N + \Delta N(2 \mp k)]}{(2J+1)(2J+2+\Delta N)} \right\}^{1/2}. \tag{20}
 \end{aligned}$$

5. Перпендикулярные колебательно-вращательные полосы

Индекс γ в формуле (10) в этом случае равен E и можно увидеть, что во втором слагаемом оператора эффективного дипольного момента (10) необходимо учесть также пять (но уже иных по сравнению с параллельными полосами) операторов:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \sum_{\alpha} k_{Z\alpha}^{\Gamma} \mu_{\text{sp-rot}}^{\tilde{\Gamma}} \right\}_+^{B_2} = \left\{ k_{Zz}, \tilde{\mu}_1^{(v-\tilde{v})}(R \cdot S) + \tilde{\mu}_2^{(v-\tilde{v})}(R_z S_z) \right. \\
 & \left. + \tilde{\mu}_3^{(v-\tilde{v})}(R_x S_x - R_y S_y) \right\}_+ \\
 & + \left\{ k_{Zy}, \tilde{\mu}_4^{(v-\tilde{v})} [(R_y S_z + R_z S_y)] \right\}_+ \\
 & + \frac{1}{2} \left\{ k_{Zx}, \tilde{\mu}_5^{(v-\tilde{v})} [(R_x S_z + R_z S_x)] \right\}_+. \tag{21}
 \end{aligned}$$

Аналогично предыдущему разделу можно получить следующий результат:

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zz}, \tilde{\mu}_1^{(v-\tilde{v})}(R \cdot S) \right\}_+ (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 & = \mu_1^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zz} | \tilde{J} \tilde{k} \rangle \left[\tilde{J}(\tilde{J}+1) - \tilde{N}(\tilde{N}+1) \right. \\
 & \left. + J(J+1) - N(N+1) - 2S(S+1) \right], \tag{22} \\
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zz}, \tilde{\mu}_2^{(v-\tilde{v})}(R_z S_z) \right\}_+ (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 & = \mu_2^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zz} | \tilde{J} \tilde{k} \rangle \\
 & \times \left\{ \frac{k^2}{N(N+1)} [J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)] \right. \\
 & \left. + \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{N}(\tilde{N}+1)} [\tilde{J}(\tilde{J}+1) - \tilde{N}(\tilde{N}+1) - S(S+1)] \right\}, \tag{23}
 \end{aligned}$$

где $\tilde{k} = k$;

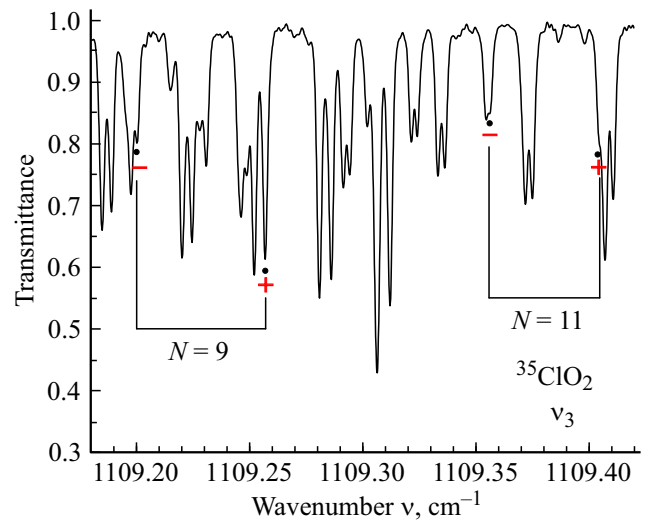
$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zz}, \tilde{\mu}_3^{(v-\tilde{v})}(R_x S_x - R_y S_y) \right\}_+ (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 & = \mu_3^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, L\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zz} | \tilde{J} k \rangle \left\{ \left(\langle \tilde{J} | \otimes \langle S | \rangle_{l=k}^L \right. \right. \\
 & \times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_2^2 + \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-2}^2 \right] (|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \left. \right\} \\
 & + \mu_3^{(v-\tilde{v})} \left\{ \left(\langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_2^2 + \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-2}^2 \right] \right. \right. \\
 & \times (|J\rangle \otimes |S\rangle)_{m=k}^M \left. \right\} \sqrt{\tilde{g}(MJ, \tilde{N}\tilde{J})} \times \langle J\tilde{k} | k_{Zz} | \tilde{J} \tilde{k} \rangle, \tag{24}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zy}, \tilde{\mu}_4^{(v-\tilde{v})} (R_y S_z + R_z S_y) \right\}_+ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 &= \mu_4^{(v-\tilde{v})} (l-k) \sqrt{\tilde{g}(NJ, L\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zx} | \tilde{J} l \rangle \left\{ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_l^L \right. \\
 &\times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-1}^2 + \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_1^2 \right] \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \left. \right\} \\
 &+ \mu_4^{(v-\tilde{v})} (\tilde{k}-m) \left\{ \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-1}^2 \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_1^2 \right] \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_m^M \right\} \sqrt{\tilde{g}(MJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jm | k_{Zx} | \tilde{J} \tilde{k} \rangle, \\
 & \tag{25} \\
 & \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left\{ k_{Zy}, \tilde{\mu}_5^{(v-\tilde{v})} (R_x S_z + R_z S_x) \right\}_+ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \\
 &= \mu_5^{(v-\tilde{v})} \sqrt{\tilde{g}(NJ, L\tilde{J})} \langle Jk | k_{Zy} | \tilde{J} l \rangle \left\{ \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_l^L \right. \\
 &\times \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-1}^2 - \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_1^2 \right] \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_{\tilde{k}}^{\tilde{N}} \left. \right\} \\
 &+ \mu_5^{(v-\tilde{v})} \left\{ \langle \langle J | \otimes \langle S | \rangle_k^N \left[\left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_{-1}^2 - \left(R^{(1)} \otimes S^{(1)} \right)_1^2 \right] \right. \\
 &\times \left. \left. \left(|\tilde{J}\rangle \otimes |S\rangle \right)_m^M \right\} \sqrt{\tilde{g}(MJ, \tilde{N}\tilde{J})} \langle Jm | k_{Zy} | \tilde{J} \tilde{k} \rangle. \\
 & \tag{26}
 \end{aligned}$$

В трех последних выражениях квантовые числа \tilde{N} и \tilde{k} могут принимать значения $\Delta N = \tilde{N} - N = 0, \pm 1, \pm 2$ и $\Delta k = \tilde{k} - k = 0, \pm 2$.

6. Иллюстрация: фрагмент полосы ν_3 молекулы $^{35}\text{ClO}_2$

В качестве иллюстрации корректности и важности полученных результатов приводим здесь небольшой фрагмент спектра (серия „запрещенных“ переходов с $\Delta k = -2$) полосы ν_3 свободного радикала $^{35}\text{ClO}_2$ для самых низких значений квантового числа k (рисунок) (самые низкие значения k выбраны из тех соображений, что соответствующие переходы наиболее ярко демонстрируют необходимость использования для корректного анализа экспериментальных данных именно усовершенствованной (по сравнению с известной моделью III) модели IV). Из анализа результатов, приведенных в разд. 5, нетрудно увидеть, что величины матричных элементов, соответствующих Q -переходам, с ростом квантового числа N уменьшаются как $\frac{k}{\sqrt{N}}$, а величины матричных элементов, соответствующих P - и R -переходам, увеличиваются как $\left(\frac{N^2 - k^2}{\sqrt{N}} \right)$ (именно по этой причине в качестве иллюстрации в табл. 2 и на рисунке мы приводим небольшую серию „запрещенных“ R -переходов; знаки „+“ и „-“ в первом столбце табл. 2 относятся к двум различным компо-



Небольшой фрагмент экспериментального спектра молекулы ClO_2 из работы [37]. „Запрещенные“ переходы $\Delta k = -2$ обозначены темными кружками. Экспериментальные условия: спектральное разрешение — 0.0015 cm^{-1} , число сканов — 400, источник излучения — Глобар, детектор — МСТ313, КВр делитель пучка, оптическая длина пути — 0.23 m , апертура — 1.15 mm , температура — $22.0 \pm 0.3^\circ \text{C}$; давление — 100 Pa , калибровка выполнена по линиям CO_2 и H_2O .

нентам спин-вращательных дублетов; экспериментальные положения и пропускание линий в столбцах 3 и 4 взяты из работы [37]; предсказанные положения „запрещенных“ переходов рассчитаны с параметрами из той же работы [37]). Можно видеть, что отмеченные переходы достаточно сильны и по интенсивности даже не уступают (не отмеченным на рисунке) „разрешенным“ переходам. Читатель может в принципе возразить, что появление таких переходов в спектре могло бы быть обусловлено суперпозицией базисных волновых функций в рамках известной модели III. Однако, как показывают реальные расчеты, такого рода суперпозиции могут давать только несопоставимо меньшие вклады в абсолютные интенсивности рассматриваемых линий, нежели вклады рассмотренных эффектов в рамках модели IV.

7. Заключение и выводы

В работе развита новая модель эффективного дипольного момента молекулы типа асимметричного волчка в дублетном электронном состоянии. Определены в общем виде матричные элементы полученных операторов эффективного дипольного момента как параллельных, так и перпендикулярных полос, необходимые для корректного описания абсолютных интенсивностей спин-колебательно-вращательных переходов в молекулах такого типа. Полученные результаты позволяют как принимать во внимание поправки высоких порядков для „разрешенных“ пере-

Таблица 2. Иллюстрация „запрещенных“ переходов $\Delta k = -2$ в полосе ν_3 молекулы $^{35}\text{ClO}_2$

Переход $[N_l = N + 1 K'_a = 0 K'_c (\sigma')] - [N K_a = 2 K_c (\sigma)]$		$\nu_{\text{расч.}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{эксп.}}$ cm^{-1}	Пропускание, %	
1		2	3	4	
[4 0 4 (-)]	–	[3 2 1 (-)]	1106.7267	1106.7262	92
[4 0 4 (+)]	–	[3 2 1 (+)]	1106.7824	1106.7828	92
[6 0 6 (-)]	–	[5 2 3 (-)]	1107.7978	1107.7976	95
[6 0 6 (+)]	–	[5 2 3 (+)]	1107.8319	1107.8315	89
[8 0 8 (-)]	–	[7 2 5 (-)]	1108.6547	1108.6546	86
[8 0 8 (+)]	–	[7 2 5 (+)]	1108.6882	covered	62
[10 0 10 (-)]	–	[9 2 7 (-)]	1109.1992	1109.2000	80
[10 0 10 (+)]	–	[9 2 7 (+)]	1109.2575	covered	61
[12 0 12 (-)]	–	[11 2 9 (-)]	1109.3568	1109.3563	85
[12 0 12 (+)]	–	[11 2 9 (+)]	1109.4050	1109.4050	80

дов, так и описывать слабые „запрещенные“ переходы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда, проект 22–22–00171.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Flaud, C. Camy-Peyret. *J. Mol. Spectrosc.*, **55** (1–3), 278–310 (1975). DOI: 10.1016/0022-2852(75)90270-2
- [2] M. Loete. *Can. J. Phys.*, **61** (8), 1242–1259 (1983). DOI: 10.1139/p83-158
- [3] V. Boudon, T. Grigoryan, F. Philipot, C. Richard, F.K. Tchana, L. Manceron, A. Rizopoulos, J.V. Auwera, T. Encrenaz. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **205**, 174–183 (2018). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.10.017
- [4] J. Tarrago, O. Ulenikov, G. Poussiguet. *J. Phys. Paris*, **45** (9), 1429–1447 (1984). DOI: 10.1051/jphys:019840045090142900
- [5] V.N. Saveliev and O.N. Ulenikov. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 67–83 (1987). DOI: 10.1088/0022-3700/20/1/012
- [6] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1st edn (Van Nostrand, New York, 1945).
- [7] H.H. Nielsen. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 90–136 (1951). DOI: 10.1103/RevModPhys.23.90
- [8] D. Papoušek, M.R. Aliev. *Molecular vibrational–rotational spectra* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [9] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, N.I. Raspopova, C. Sydow, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **230** (4), 131–141 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.04.005
- [10] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, N.I. Raspopova, A.S. Belova, C. Maul, C. Sydow, S. Bauerecker, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **243**, 106812 (2020). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106812
- [11] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, F. Zhang, N.I. Raspopova, C. Sydow, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **255**, 107236 (2020). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107236
- [12] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, Yu.V. Konova, Yu.S. Aslapovskaya, C. Sydow, K. Berezkin, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **261**, 107434 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107434
- [13] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, A.S. Belova, Yu.B. Morzhikova, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **270**, 107686 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107686
- [14] V. Malathy Devi, Palash P. Das, A. Bano, K. Narahari Rao, J.-P. Chevillard. *J. Mol. Spectrosc.*, **88** (2), 251–258 (1981). DOI: 10.1016/0022-2852(81)90176-4
- [15] A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, B. Carli, M. Carlotti. *Mol. Phys.*, **63** (5), 791–810 (1988). DOI: 10.1080/00268978800100571

- [16] A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A.-M. Vasserot, R.D. Blatherwick, *J. Mol. Spectrosc.*, **154** (2), 391–406 (1992). DOI: 10.1016/0022-2852(92)90217-C
- [17] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, Walter J. Lafferty. *J. Mol. Spectrosc.*, **156** (1), 89–97 (1992). DOI: 10.1016/0022-2852(92)90095-6
- [18] R.F. Curl Jr., J.L. Kinsey, J.G. Baker, J.C. Baird, G.R. Bird, R.F. Heidelberg, T.M. Sugden, D.R. Jenkins, C.N. Kenney. *Phys. Rev.*, **121**, 1119–1123 (1961). DOI: 10.1103/PhysRev.121.1119
- [19] R.F. Curl Jr., R.F. Heidelberg, J.L. Kinsey. *Phys. Rev.*, **125**, 1993–1999 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.125.1993
- [20] R.F. Curl Jr. *J. Chem. Phys.*, **37** (4), 779–784 (1962). DOI: 10.1063/1.1733160
- [21] M.G. Krishna Pillai, R.F. Curl Jr. *J. Chem. Phys.*, **37** (12), 2921–2926 (1962). DOI: 10.1063/1.1733118
- [22] W.M. Tolles, J.L. Kinsey, R.F. Curl Jr., R.F. Heidelberg. *J. Chem. Phys.*, **37** (5), 927–930 (1962). DOI: 10.1063/1.1733247
- [23] R.P. Mariella Jr., R.F. Curl Jr. *J. Chem. Phys.*, **52**, 757–763 (1970).
- [24] H. Jones, J.M. Brown. *J. Mol. Spectrosc.*, **90** (1), 222–248 (1981). DOI: 10.1016/0022-2852(81)90343-X
- [25] M. Tanoura, K. Chiba, K. Tanaka, T. Tanaka. *J. Mol. Spectrosc.*, **95** (1), 157–181 (1982). DOI: 10.1016/0022-2852(82)90245-4
- [26] K. Miyazaki, M. Tanoura, K. Tanaka, T. Tanaka. *J. Mol. Spectrosc.*, **116** (2), 435–449 (1986). DOI: 10.1016/0022-2852(86)90138-4
- [27] H.S. Müller, M. Birk, R.R. Friedl, G. Ole Sørensen. *J. Mol. Spectrosc.*, **186** (1), 177–188 (1997). DOI: 10.1006/jmsp.1997.7435
- [28] Y. Hamada, M. Tsuboi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (2), 383–385 (1979). DOI: 10.1246/bcsj.52.383
- [29] Y. Hamada, M. Tsuboi. *J. Mol. Spectrosc.*, **83** (2), 373–390 (1980). DOI: 10.1016/0022-2852(80)90062-4
- [30] K. Tanaka, T. Tanaka. *J. Mol. Spectrosc.*, **98** (2), 425–452 (1983). DOI: 10.1016/0022-2852(83)90253-9
- [31] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *J. Mol. Spectrosc.*, **148**, 346–370 (1991). DOI: 10.1016/0022-2852(91)90392-N
- [32] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *J. Mol. Spectrosc.*, **156**, 89–97 (1992). DOI: 10.1016/0022-2852(92)90095-6
- [33] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *J. Mol. Spectr.*, **155** (1), 25–43 (1992). DOI: 10.1016/0022-2852(92)90546-z
- [34] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *J. Mol. Spectrosc.*, **158** (2), 347–356 (1993). DOI: 10.1006/jmsp.1993.1079
- [35] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, M. Quack, K.B. Berezkin, C. Sydow, S. Bauerecker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (8), 4580–4596 (2021). DOI: 10.1039/d0cp05515h
- [36] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, A.N. Kakaulin, C. Sydow, K. Berezkin, S. Bauerecker. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **278**, 121379 (2022). DOI: 10.1016/j.saa.2022.121379
- [37] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, A.N. Kakaulin, M.A. Merkulova, C. Sydow, K.B. Berezkin, S. Bauerecker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25** (8), 6720–6286 (2023). DOI: 10.1039/d2cp05604f
- [38] V.M. Devi, P.P. Das, A. Bano, K.N. Rao, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, J.-P. Chevillard. *J. Mol. Spectr.*, **88** (2), 251–258 (1981). DOI: 10.1016/0022-2852(81)90176-4