

01

## Анализ спектра высокого разрешения молекул в дублетных электронных состояниях: фундаментальная полоса $\nu_3$ диоксида хлора ( $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ ) в основном электронном состоянии $X^2B_1$

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия

e-mail: mam36@tpu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

В окончательной редакции 16.04.2021 г.

Принята к публикации 18.04.2021 г.

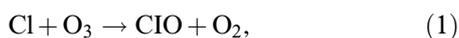
С использованием фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR была зарегистрирована колебательно-вращательная структура полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{ClO}_2$  с разрешением  $0.0015 \text{ cm}^{-1}$ . Данная полоса была проанализирована с использованием улучшенной модели эффективного гамильтониана и разработанной новой компьютерной программы для анализа колебательно-вращательных спектров молекул свободных радикалов с открытой оболочкой, учитывающего спин-вращательные взаимодействия. Около 4200 переходов, принадлежащих данной полосе, были проинтерпретированы с максимальными значениями  $N^{\max} = 68$  и  $K_a^{\max} = 21$ , что впоследствии было использовано для определения набора из 13 спектроскопических параметров исследуемого колебательного состояния. Среднеквадратичное отклонение составило  $d_{\text{rms}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** молекулярная спектроскопия, диоксид хлора, колебательно-вращательный гамильтониан для дублетных электронных состояний.

DOI: 10.21883/OS.2021.08.51191.1871-21

### Введение

Молекула диоксида хлора интересна как с теоретической точки зрения, так как это одна из немногих стабильных молекул с нечетным числом электронов, так и с практической точки зрения, поскольку она была обнаружена в стратосферной озоновой дыре (Антарктида). Наблюдение за  $\text{OClO}$  впервые подтвердило роль хлора в цикле уменьшения озона в верхних слоях атмосферы [1–3]. Диоксид хлора присутствует в нижних слоях стратосферы на высотах около 20–40 km, что некоторые исследователи отметили как полезный инертный индикатор атмосферных движений [4]. Происходящая обширная каталитическая цепная реакция в стратосфере приводит к разрушению  $\text{O}_3$  и появлению чистого  $\text{O}_2$ :



Это имеет важные последствия. В большинстве условий в атмосферном озоновом слое Земли реакция (2) протекает медленнее, потому что концентрация  $\text{O}$  намного ниже, чем концентрация  $\text{O}_3$ . Нечетная хлорная цепочка реакций ( $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}$ ) может быть сравнима с нечетной азотной цепью реакций ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), которая, как полагают, принимает непосредственное участие в регулировании нынешнего уровня  $\text{O}_3$  в атмосфере [5–8]. При стратосферных температурах  $\text{ClO}$  реагирует с  $\text{O}$  в шесть раз быстрее, чем  $\text{NO}_2$  реагирует с

$\text{O}$ , что приводит к разрушению озонового слоя атмосферы.

Помимо этого, диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  может быть рассмотрен и в других контекстах. Диоксид хлора используется для отбеливания древесной массы в сочетании с чистым хлором. Использование диоксида хлора сводит к минимуму количество продуцируемых хлорорганических соединений по сравнению с использованием чистого хлора [9]. В настоящее время добавка  $\text{ClO}_2$  является наиболее используемым методом отбеливания во всем мире. Около 95% всей белой крафт-целлюлозы производится с использованием диоксида хлора в процессах отбеливания [10]. Двуокись хлора — одно из наиболее эффективных, быстродействующих дезинфицирующих средств, способных уничтожать бактерии, вирусы, биопленки, плесень и споры. Это более эффективный вируцид, чем хлор. Функции диоксида хлора как биоцида, альгицида, фунгицида делают его очень мощным дезинфицирующим средством общего назначения, в то же время щадящим для дезинфицируемых предметов [11].

Спектроскопические исследования  $\text{ClO}_2$  в различных диапазонах могут дать более подробное представление о стратосферных реакциях. Ранние спектроскопические исследования диоксида хлора были проведены более полувека назад [12,13]. В работе [14] авторами был исследован спектр поглощения полосы  $\nu_1$  изотопологов молекулы  $\text{ClO}_2$ , который был получен в обла-

сти  $950\text{ cm}^{-1}$  с помощью фурье-спектрометра с инструментальным разрешением  $0.004\text{ cm}^{-1}$ . Было отмечено, что большинство линий данной полосы выглядят как дублеты из-за спин-вращательного взаимодействия, присутствующего в этой молекуле. В ходе интерпретации спектра было найдено 2800 линий для изотополога  $^{35}\text{ClO}_2$  и 820 линий для изотополога  $^{37}\text{ClO}_2$ , где максимальные значения квантовых чисел достигли  $K_a^{\text{max}} = 20$  и  $N^{\text{max}} = 45$  для  $^{35}\text{ClO}_2$  и  $K_a^{\text{max}} = 17$  и  $N^{\text{max}} = 39$  для  $^{37}\text{ClO}_2$  соответственно. Для слабой „горячей“ полосы  $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$  молекулы  $^{35}\text{ClO}_2$  было найдено в общей сложности 135 линий, соответствующих  $K_a^{\text{max}} = 10$  и  $N^{\text{max}} = 36$ . Были получены эффективные вращательные и спин-вращательные спектроскопические постоянные для основных и ( $\nu_1 = 1$ ) колебательных состояний изотопологов  $^{35}\text{ClO}_2$  и  $^{37}\text{ClO}_2$ . Обнаруженный резонанс Ферми между полосами  $2\nu_2$  и  $\nu_1$  был пренебрежимо мал, однако между уровнями  $K_a = 7$  состояния ( $\nu_1 = 1$ ) и  $K_a = 9$  состояния ( $\nu_2 = 2$ ) слабый резонанс все-таки присутствует. В связи с этим данные линии не были учтены при варьировании. Полученные 22 параметра для полосы  $\nu_1$  позволяют воспроизводить энергетические уровни с погрешностью  $0.0005\text{ cm}^{-1}$ .

В более ранней работе [15] авторами были получены инфракрасные спектры газообразного  $\text{ClO}_2$  с разрешением  $0.06\text{ cm}^{-1}$ , которые охватывали область локализации фундаментальной полосы  $\nu_2$ . Найденные вращательные константы хорошо согласовывались с результатами, полученными в микроволновой области. Центр полосы был зафиксирован около значения  $447.675 \pm 0.030\text{ cm}^{-1}$ , а также были заново определены пять констант центробежного искажения. В ходе интерпретации спектров авторы определили 452 энергетических уровня с  $K_a^{\text{max}} = 15$  и  $N^{\text{max}} = 47$ . Также авторы отметили, что для анализа полученных ими экспериментальных данных нет необходимости включать в рассмотрение параметры центробежного искажения более высокого порядка.

Авторы работы [16] получили высокоточные инфракрасные спектры полос  $\nu_2$  и  $\nu_3$  молекулы  $\text{ClO}_2$  с разрешением около  $0.005\text{ cm}^{-1}$ . Обе полосы были проанализированы в рамках вращательно-спин-вращательной модели гамильтониана, которая включала в себя постоянные центробежного искажения вплоть до шестого порядка малости, а также спин-вращательные параметры центробежного искажения. В целом для изотопологов  $^{35}\text{ClO}_2$  и  $^{37}\text{ClO}_2$  было проинтерпретировано более 4300 переходов с максимальными значениями квантовых чисел  $K_a^{\text{max}} = 17$  и  $N^{\text{max}} = 60$  для  $^{35}\text{ClO}_2$  и  $K_a^{\text{max}} = 14$  и  $N^{\text{max}} = 55$  для  $^{37}\text{ClO}_2$ . На основе этого набора данных были получены точные значения спин-вращательных параметров для полос  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Полученные результаты с использованием данных из работы [14] были основой для уточнения параметров основного состояния.

Одна из последних работ [17] описывает полученные при улучшенных экспериментальных условиях инфракрасные фурье-спектры молекулы  $\text{ClO}_2$  в диапазоне полосы  $\nu_1$  с инструментальной шириной линии  $0.001\text{ cm}^{-1}$ . Колебательно-вращательный анализ линий проводился с помощью улучшенного эффективного гамильтониана и компьютерной программы ROVDES [17], разработанной специально для исследования колебательно-вращательных спектров молекул свободных радикалов с открытой оболочкой и учитывающей спин-вращательные взаимодействия. Полученные из 7239 переходов с  $K_a^{\text{max}} = 26$  и  $N^{\text{max}} = 76$  значения 1703 верхних энергетических уровней позволили получить набор из 32 высокоточных параметров эффективного гамильтониана для корректного описания состояния  $(\nu_1\nu_2\nu_3) = (100)$ . Полученный эффективный гамильтониан позволяет воспроизводить верхние энергетические уровни с точностью не хуже  $d_{\text{rms}} = 1.67 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ , при этом  $d_{\text{rms}}$  для 7239 экспериментальных частот переходов равно  $3.45 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ . Полученные результаты позволили также уточнить параметры основного колебательного состояния. Данная работа предоставляет во многом не только более точные результаты спектроскопического исследования фундаментальной полосы  $\nu_1$  молекулы диоксида хлора  $^{35}\text{ClO}_2$ , но также и более совершенные теоретические инструменты, позволяющие стать отправной точкой для теоретических исследований с приложениями к атмосферной спектроскопии и лазерной химии, астрономии и планетологии.

Предметом исследования настоящей работы является спектр молекулы  $\text{ClO}_2$  в диапазоне  $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ , в котором локализована фундаментальная полоса  $\nu_3$ , обусловленная однократным возбуждением валентного колебания  $q_3$ .

## 1. Теоретическая модель

Теоретический анализ основан на фундаментальных работах таких авторов как Ван Влек [18], Рейнес [19], Браун и Сирс [20]. Опуская повторение математических основ и преобразований, отметим только, что спин-колебательно-вращательный гамильтониан Ван Влека подвергается унитарному преобразованию на основе операторной теории возмущений [21–25], что в свою очередь дает спин-вращательный гамильтониан  $H_{\text{eff}}^v$  в следующем виде:

$$H_{\text{eff}}^v = H_{\text{rot}}^v + H_{\text{sp-rot}}^v + H_{\text{sp}}^v, \quad (3)$$

где  $H_{\text{rot}}^v$  [26–29] — это традиционный колебательно-вращательный гамильтониан:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{rot}}^v &= E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]N_z^2 \\
 &+ \frac{1}{2}(B^v + C^v)N^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)N_{xy}^2 \\
 &- \Delta_K^v N_z^4 - \Delta_{NK}^v N_z^2 N^2 - \Delta_N^v N^4 - \delta_K^v [N_z^2, N_{xy}^2]_+ - 2\delta_N^v N^2 N_{xy}^2 \\
 &+ H_K^v N_z^6 + H_{KN}^v N_z^4 N^2 + H_{NK}^v N_z^2 N^4 + H_N^v N^6 + [N_{xy}^2, h_K^v N_z^4 \\
 &+ h_{NK}^v N^2 N_z^2 + h_N^v N^4]_+ + L_K^v N_z^8 + L_{KKN}^v N_z^6 N^2 + L_{NK}^v N_z^4 N^4 \\
 &+ L_{KNN}^v N_z^2 N^6 + L_N^v N^8 + [N_{xy}^2, l_K^v N_z^6 + l_{KN}^v N^2 N_z^4 + l_{NK}^v N^4 N_z^2 \\
 &+ l_N^v N^6]_+ + P_K^v N_z^{10} + P_{KKN}^v N_z^8 N^2 + P_{KKN}^v N_z^6 N^4 \\
 &+ P_{NNK}^v N_z^4 N^6 + P_{NNNK}^v N_z^2 N^8 + [N_{xy}^2, p_K^v N_z^8 + p_{KKN}^v N^2 N_z^6 \\
 &+ p_{NK}^v N^2 N_z^6]_+ + Q_K^v N_z^{12} + Q_{KKN}^v N_z^{10} N^2 \dots,
 \end{aligned} \tag{4}$$

при этом  $N_x$ ,  $N_y$  и  $N_z$  — компоненты оператора момента количества движения;  $N^2 = (N_x^2 + N_y^2 + N_z^2)$ ;  $N_{xy}^2 = (N_x^2 - N_y^2)$ ;  $[\hat{A}, \hat{B}]_+$  означает антикоммутатор  $(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ ;  $A^v$ ,  $B^v$  и  $C^v$  — эффективные вращательные постоянные, которые связаны с колебательным состоянием  $|v\rangle$ ; далее следуют коэффициенты центробежных искажений разного порядка. Распишем  $H_{\text{sp-rot}}^v$  как

$$H_{\text{sp-rot}}^v = {}^{(2)}H_{\text{sp-rot}}^v + {}^{(4)}H_{\text{sp-rot}}^v + {}^{(6)}H_{\text{sp-rot}}^v, \tag{5}$$

где каждое из слагаемых равно соответственно:

$${}^{(2)}H_{\text{sp-rot}}^v = a_0(N \cdot S) + aN_z S_z + b(N_x S_x - N_y S_y), \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 {}^{(4)}H_{\text{sp-rot}}^v &= \Delta_N^s N^2 (N \cdot S) + \frac{1}{2} \Delta_{NK}^s (N^2 N_z S_z + N_z S_z N^2) \\
 &+ \Delta_{KN}^s N_z^2 (N \cdot S) + \Delta_K^s N_z^3 S_z + \delta_N^s (N_+^2 + N_-^2) (N \cdot S) \\
 &+ \frac{1}{2} \delta_K^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z S_z]_+,
 \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 {}^{(6)}H_{\text{sp-rot}}^v &= H_N^s N^4 (N \cdot S) + \frac{1}{2} H_{NNK}^s [N^4, N_z S_z]_+ \\
 &+ H_{KNN}^s N_z^2 N^2 (N \cdot S) + \frac{1}{2} H_{NKK}^s [N^2 N_z^2, N_z S_z]_+ \\
 &+ H_{KKN}^s N_z^4 (N \cdot S) + H_K^s N_z^4 N_z S_z \\
 &+ \frac{1}{2} h_{KN}^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z^2 (N \cdot S)]_+ \\
 &+ \frac{1}{2} h_{NK}^s [(N_+^2 + N_-^2) N^2, N_z S_z]_+ + h_{NN}^s (N_+^2 + N_-^2) N^2 (N \cdot S).
 \end{aligned} \tag{8}$$

Следует отметить, что в уравнении (6)  $a_0$ ,  $a$  и  $b$  — это три независимых параметра. Для уравнения (8) имеем  $N_+ = (N_x - N_y)/\sqrt{2}$  и  $N_- = (N_x + N_y)/\sqrt{2}$ , являющиеся вращательными операторами рождения и уничтожения (см., например, [30,31]); параметры  $\Delta_N^s$ ,  $\Delta_{NK}^s$ ,  $\Delta_{KN}^s$ ,  $\Delta_K^s$ ,  $\delta_N^s$ , и  $\delta_K^s$  введены по аналогии с соответствующими параметрами центробежного искажения четвертой степени вращательного оператора (4).

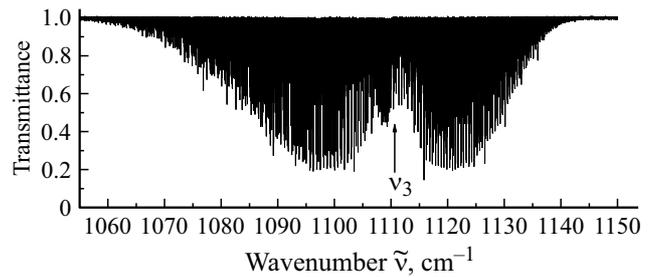


Рис. 1. Спектр молекулы, где локализована полоса  $\nu_3$ .

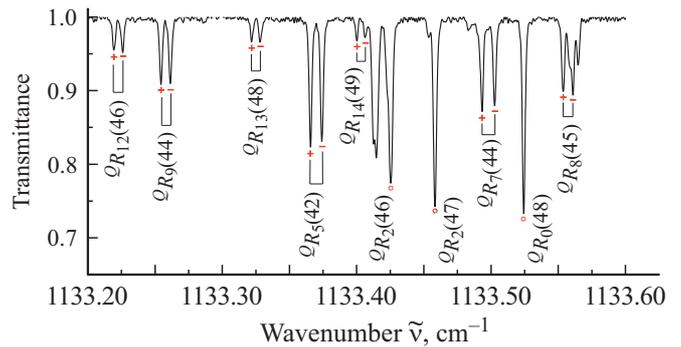


Рис. 2. Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для  $R$ -ветви полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{ClO}_2$ . Символами “-” и “+” отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов:  $J = N \pm 1/2$ , где  $J = N + 1/2$  соответствует “+”, а  $J = N - 1/2$  соответствует “-”.

## 2. Исследование спектра молекулы $\text{ClO}_2$ и решение обратной спектроскопической задачи

Спектр молекулы  $\text{ClO}_2$  был зарегистрирован в диапазоне волновых чисел от 700 до 1650  $\text{cm}^{-1}$  с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR с разрешением 0.0015  $\text{cm}^{-1}$ , в основе работы которого лежит принцип интерферометра Майкельсона. Исследуемый образец диоксида хлора состоял из изотопологов  $^{35}\text{ClO}_2$  и  $^{37}\text{ClO}_2$  в соотношении 3/1 и находился в газообразном состоянии при комнатной температуре и давлении 100 Па. Газ был помещен в одноходовую ячейку с оптической длиной пути 0.23 м. Количество сканирований составило 400, что позволило получить хорошее значение отношения сигнал/шум. В качестве калибровочных газов использовались пары воды и углекислый газ.

Зарегистрированный спектр представлен на рис. 1, центр полосы расположен около значения 1110.104  $\text{cm}^{-1}$ . Исследуемая полоса является полосой  $a$ -типа, поэтому для нее характерно наличие трех сильных  $R$ -,  $P$ - и  $Q$ -ветвей. Переходы  $a$ -типа удовлетворяют следующим правилам отбора:  $\Delta N = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = 0$  [16]. Для интерпретации спектра использовался метод комбинационных разностей. Необходимые для этого данные о колебательно-вращательных уровнях энергии

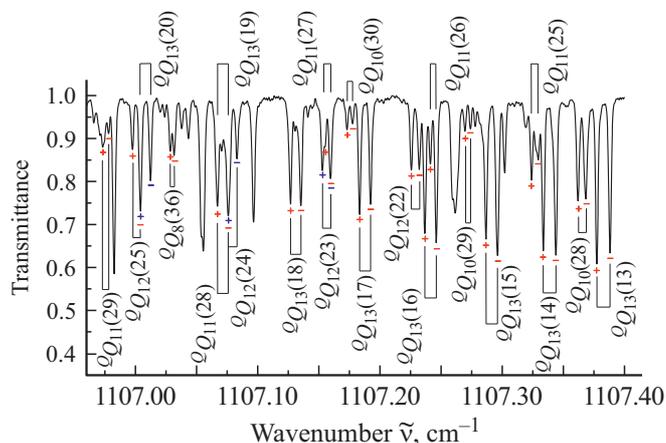
**Таблица 1.** Фрагмент колебательно-вращательных переходов для полосы  $\nu_3$  молекулы  $^{35}\text{ClO}_2$ 

$N$	$K_a$	$K_c$	$N'$	$K'_a$	$K'_c$	$J^*$	Положение линии, $\text{cm}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}$ , $\text{cm}^{-1}$
1			2			3	4	5
46	12	34	45	12	33	-	1132.7623	-3
46	12	34	45	12	33	+	1132.7562	-2
45	9	37	44	9	36	-	1133.2614	-2
45	9	37	44	9	36	+	1133.2544	0
48	13	35	47	13	34	-	1133.3281	-5
48	13	35	47	13	34	+	1133.3218	-4
42	5	37	41	5	36	-	1133.3741	-2
42	5	37	41	5	36	+	1133.3657	8
49	14	36	48	14	35	-	1133.4062	-8
49	14	36	48	14	35	+	1133.4002	-6
46	2	44	45	2	43	-	1133.4253	-1
46	2	44	45	2	43	+	1133.4253	-1
47	2	46	46	2	45	-	1133.4583	-2
47	2	46	46	2	45	+	1133.4583	-2
44	7	37	43	7	36	-	1133.5027	5
44	7	37	43	7	36	+	1133.4933	4
48	0	48	47	0	47	-	1133.5244	-5
48	0	48	47	0	47	+	1133.5244	-5
45	8	38	44	8	37	-	1133.5609	2
45	8	38	44	8	37	+	1133.5537	3
36	8	28	36	8	29	+	1107.0316	9
36	8	28	36	8	29	-	1107.0285	7
28	10	18	28	10	19	+	1107.3683	4
28	10	18	28	10	19	-	1107.3619	-8
29	10	20	29	10	19	+	1107.2740	-5
29	10	20	29	10	19	-	1107.2695	0
30	10	20	30	10	21	+	1107.1776	-5
30	10	20	30	10	21	-	1107.1730	1
25	11	15	25	11	14	+	1107.3295	-5
25	11	15	25	11	14	-	1107.3240	3
26	11	15	26	11	16	+	1107.2460	0
26	11	15	26	11	16	-	1107.2412	0
27	11	17	27	11	16	+	1107.1595	1
27	11	17	27	11	16	-	1107.1529	-1
28	11	17	28	11	18	+	1107.0705	-4
28	11	17	28	11	18	-	1107.0671	-2
29	11	19	29	11	18	+	1106.9781	-6
29	11	19	29	11	18	-	1106.9733	-4
22	12	10	22	12	11	+	1107.2322	-7
22	12	10	22	12	11	-	1107.2257	-1
23	12	12	23	12	11	+	1107.1595	-1
23	12	12	23	12	11	-	1107.1529	-2
24	12	12	24	12	13	+	1107.0830	-8
24	12	12	24	12	13	-	1107.0759	7
25	12	14	25	12	13	+	1107.0042	-1
25	12	14	25	12	13	-	1106.9976	-4
13	13	1	13	13	0	+	1107.3882	0
13	13	1	13	13	0	-	1107.3773	-1
14	13	1	14	13	2	+	1107.3439	-1
14	13	1	14	13	2	-	1107.3336	0
15	13	3	15	13	2	+	1107.2961	2
15	13	3	15	13	2	-	1107.2867	0
16	13	3	16	13	4	+	1107.2460	-4

**Таблица 1.** Продолжение

$N$	$K_a$	$K_c$	$N'$	$K'_a$	$K'_c$	$J^*$	Положение линии, $\text{cm}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}$ , $\text{cm}^{-1}$
1			2			3	4	5
16	13	3	16	13	4	-	1107.2367	0
17	13	5	17	13	4	+	1107.1923	-5
17	13	5	17	13	4	-	1107.1834	0
18	13	5	18	13	6	+	1107.1354	-4
18	13	5	18	13	6	-	1107.1269	0
19	13	7	19	13	6	+	1107.0746	3
19	13	7	19	13	6	-	1107.0671	0
20	13	7	20	13	8	+	1107.0124	-7
20	13	7	20	13	8	-	1107.0042	2

*Примечание.* \* Полный угловой момент, учитывающий спин электрона:  $J = N \pm 1/2$ , где  $J = N + 1/2$  соответствует „+“, а  $J = N - 1/2$  соответствует „-“.



**Рис. 3.** Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для  $Q$ -ветви полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{ClO}_2$ . Символами „-“ и „+“ отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов:  $J = N \pm 1/2$ , где  $J = N + 1/2$  соответствует „+“, а  $J = N - 1/2$  соответствует „-“.

основного колебательного состояния были взяты из работы [17]. Переходы, идентифицированные для данной полосы, затем использовались для определения энергетической структуры колебательного состояния (001). Энергии возбужденных колебательных уровней рассчитывались усреднением значений энергий, полученных из разных переходов ( $R$ -,  $P$ - и  $Q$ -ветви) из основного на возбужденное колебательное состояние. В качестве примера в табл. 1 представлен фрагмент списка идентифицированных колебательно-вращательных переходов для полосы  $\nu_3$  молекулы  $^{35}\text{ClO}_2$ , где  $N$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  — квантовые числа уровней основного колебательного состояния,  $N'$ ,  $K'_a$ ,  $K'_c$  — квантовые числа уровней возбужденного колебательного состояния,  $\delta$  — разности между экспериментальными

**Таблица 2.** Спектроскопические параметры колебательного состояния ( $v_3 = 1$ ) молекулы  $\text{ClO}_2$ 

Параметр, $\text{cm}^{-1}$	Данная работа*	[16]
1	2	3
$E$	1110.10671(11)	1110.106420(30)
$A$	1.721191(22)	1.72117752(47)
$B$	0.3301684(19)	0.33016431(10)
$C$	0.2765702(42)	0.276567608(90)
$\Delta_K/10^{-5}$	6.850850(12)	6.84147(47)
$\Delta_{NK}/10^{-5}$	-0.413530(27)	-0.414320(80)
$\Delta_N/10^{-5}$	0.030128(33)	0.0296705(90)
$\delta_K/10^{-5}$	0.10246	0.09043(40)
$\delta_N/10^{-5}$	0.0078264	0.0077847(43)
$H_K/10^{-9}$	9.2965(29)	8.418(14)
$H_{KN}/10^{-9}$	-0.7898(52)	-0.4140(27)
$H_{NK}/10^{-9}$		-0.0314(32)
$H_N/10^{-9}$	0.00345(85)	0.000740(26)
$h_K/10^{-9}$	0.395	0.290
$h_{NK}/10^{-9}$	0.0432	0.0364(17)
$h_N/10^{-9}$	0.001417	0.000061(14)
$L_K/10^{-13}$	-22.14	
$L_N/10^{-13}$	-0.00648	
$l_{NK}/10^{-13}$	-0.143	
$l_N/10^{-13}$	-0.00294	
$P_{KKKN}/10^{-15}$	0.913	
$P_{KKN}/10^{-15}$	-0.326	
$p_K/10^{-15}$	-4.22	
$a_0/10^{-2}$	-0.35442(56)	-0.358785(67)
$a/10^{-2}$	-4.36398(23)	-4.358256(67)
$b/10^{-2}$	0.376026(52)	0.373756(57)
$\Delta_K^{(S)}/10^{-5}$	0.3937	-0.0237(25)
$\Delta_{NK}^{(S)}/10^{-5}$	-5.768	-0.1241(11)
$\Delta_{KN}^{(S)}/10^{-5}$	5.368	
$\Delta_N^{(S)}/10^{-5}$	-0.00217	
$\delta_K^{(S)}/10^{-5}$	-0.0978	-0.04570(43)
$\delta_N^{(S)}/10^{-5}$		-0.000587(67)
$H_{KKN}/10^{-8}$	-0.246	
$H_{KNN}/10^{-8}$	0.246	
$h_{KN}^{(S)}/10^{-8}$	-0.582	
$h_{NK}^{(S)}/10^{-8}$	-0.540	

*Примечание.* \* Параметры, полученные в этой работе. В скобках приведен  $1\sigma$  доверительный интервал. Значения параметров, представленных без доверительных интервалов, были фиксированы соответствующими параметрами основного состояния.

и теоретически рассчитанными значениями частот колебательно-вращательных переходов.

На начальном этапе решения обратной спектроскопической задачи в качестве опорных значений искомым центробежных параметров эффективного гамильтониана были взяты значения из [16]. Путем поэтапной подстановки экспериментально определенных значений энергий с весом 1 определялось оптимальное количество варьируемых параметров. Заметим, что большинство

линий данной полосы выглядят как дублеты из-за спин-вращательного взаимодействия, присутствующего в этой молекуле. Помимо этого, на протяжении всего спектра наблюдается постепенное „слипание“ и „разлипание“ дублетных линий, что усложняет их интерпретацию. Если колебательно-вращательная энергия определялась из одного перехода или из перекрывающихся линий, то данные об этих линиях были включены в окончательное варьирование с весом 0.1, либо не включены вовсе. На рис. 2 и 3 в качестве иллюстрации приведены фрагменты спектра, на которых показано спин-вращательное расщепление линий в полосе  $v_3$ . В результате был определен набор из 13 спектроскопических параметров (табл. 2), которые позволяют воспроизвести 1646 значения экспериментальных колебательно-вращательных энергий состояния (001) со среднеквадратичным отклонением  $d_{\text{rms}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Для читателя будет интересно сравнить результаты данной работы с результатами подобной работы Ортигозо и др. [16]. Следует отметить, что в данной работе (i) экспериментальные исследования выполнены с разрешением в 2.5 раза выше, чем в [16], и как следствие, значительно большее число дублетов было экспериментально промерено с высокой точностью; (ii) общее число проинтерпретированных ИК переходов для полосы  $v_3$  в данной работе в 1.8 раз больше; (iii) при этом полученные среднеквадратичные отклонения рассчитанных значений энергий от „экспериментальных“ сопоставимы в обоих случаях. Мы полагаем, что это является следствием использования в данной работе математической модели более точной, нежели в работе [16].

### 3. Заключение

Исследован спектр молекулы диоксида хлора  $^{35}\text{ClO}_2$  в диапазоне  $1050-1150 \text{ cm}^{-1}$ . С помощью метода комбинационных разностей проинтерпретировано 4170 переходов, соответствующих 1646 колебательно-вращательным энергиям с максимальными значениями квантовых чисел  $K_a^{\text{max}} = 21$  и  $N^{\text{max}} = 68$ . Исходя из разброса значений верхних энергетических уровней была установлена экспериментальная погрешность  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$ .

В результате решения обратной спектроскопической задачи с использованием улучшенного эффективного гамильтониана [17] были получены спектроскопические параметры колебательного состояния ( $v_3 = 1$ ) исследуемой молекулы, что позволяет воспроизводить вращательные уровни энергии с погрешностью  $d_{\text{rms}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### Благодарности

Авторы благодарят профессора С. Бауэкер за предоставленную экспериментальную информацию.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках гранта концерна Фольксваген.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Solomon S.* // *Rev. Geophys.* 1988. V. 26. N 1. P. 131–148. doi.org/10.1029/RG026i001p00131
- [2] *Solomon S., Mount G.H., Sanders R.W., Schmeltekopf A.L.* // *J. Geophys. Res.: Atmosph.* 1987. V. 92. N D7. P. 8329–8338. doi.org/10.1029/JD092iD07p08329
- [3] *Solomon S.* // *Nature.* 1990. V. 347. N 6291. P. 347–354. doi.org/10.1038/347347a0
- [4] *Molina M.J., Rowland F.S.* // *Nature.* 1974. V. 249. N 5460. P. 810–812. doi.org/10.1038/249810a0
- [5] *Crutzen P.J.* // *J. Geophys. Res.* 1971. V. 76. N 30. P. 7311–7321. doi.org/10.1029/jc076i030p07311
- [6] *Johnston H.S.* // *Science.* 1971. V. 173. N 3996. P. 517–522. doi.org/10.1126/science.173.3996.517
- [7] *Johnston H.S.* // *Proceedings of the First Survey Conference. Climatic Impact Assessment Program. US Department of Transport.* 1972. P. 90.
- [8] *McElroy M.B., Wofsy S.C., Penner J.E., Penner J.E., McConnell J.C.* // *J. Atmos. Scienc.* 1974. V. 31. N 1. P. 287–304. doi.org/10.1175/1520-0469(1974)031%3C0287:aopios%3E2.0.co;2
- [9] *Sjostrom E.* *Wood chemistry: fundamentals and applications.* Gulf professional publishing, 1993. doi.org/10.1016/b978-0-08-092589-9.50010-3
- [10] *Popp D., Hafner T., Johnstone N.* // *Research Policy.* 2011. V. 40. N 9. P. 1253–1268. doi.org/10.3386/w13439
- [11] *White G.C.* *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants.* Wiley, 2010. doi.org/10.1002/9780470561331.ch5
- [12] *Finkelburg W., Schumacher H.-J.* // *Z. Phys. Chem.* 1931. V. 1931. N Supplement. P. 704–716. doi.org/10.1515/zpch-1931-s175
- [13] *Bailey C.R., Cassie A.B.D.* // *Proc. Roy. Soc. London. A.* 1932. V. 137. N 833. P. 622–640. doi.org/10.1038/129652b0
- [14] *Ortigosso J., Escribano R., Burkholder J.B., Howard C.J., Lafferty W.J.* // *J. Mol. Spectr.* 1991. V. 148. N 2. P. 346–370. doi.org/10.1016/0022-2852(91)90392-n
- [15] *Hamada Y., Tsuboi M.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1979. V. 52. N 2. P. 383–385. doi.org/10.1002/chin.197917001
- [16] *Ortigosso J., Escribano R., Burkholder J.B., Lafferty W.J.* // *J. Mol. Spectr.* 1992. V. 155. N 1. P. 25–43. doi.org/10.1016/0022-2852(92)90546-z
- [17] *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Quack M., Berezkin K.B., Sydow C., Bauerecker S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. N 8. P. 4580–4596. doi.10.1039/d0cp05515h
- [18] *Van Vleck J.H.* // *Rev. Mod. Phys.* 1951. V. 23. N 3. P. 213. doi.org/10.1103/revmodphys.23.213
- [19] *Raynes W.T.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. N 10. P. 3020–3032. doi.org/10.1063/1.1725668
- [20] *Brown J.M., Sears T.J.* // *J. Mol. Spectr.* 1979. V. 75. N 1. P. 111–133. doi.org/10.1016/0022-2852(79)90153-x
- [21] *Amat G., Nielsen H.H.* // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. N 3. P. 665–672. doi.org/10.1063/1.1744557
- [22] *Amat G., Nielsen H.H.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. N 7. P. 1859–1865. doi.org/10.1063/1.1701280
- [23] *Primas H.* // *Rev. Mod. Phys.* 1963. V. 35. N 3. P. 710. doi.org/10.1103/revmodphys.35.710
- [24] *Ulenikov O.N.* // *J. Mol. Spectr.* 1986. V. 119. P. 144–152. doi.org/10.1016/0022-2852(86)90209-2
- [25] *Cheglovkov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., Cherepanov V.N., Makushkin Yu.S., Malikova A.B.* // *J. Phys. B.* 1989. V. 22. P. 997–1015. doi.org/10.1088/0953-4075/22/7/009
- [26] *Watson J.K.G.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 1935–1949. doi.org/10.1063/1.1840957
- [27] *Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Kashirina N.V., Maul C., Bauerecker S.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 164. P. 117–128. doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.06.006
- [28] *Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Yu.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S.* // *J. Mol. Spectr.* 2015. V. 318. P. 26–33. doi.org/10.1016/j.jms.2015.09.009
- [29] *Ulenikov O.N., Ushakova G.A.* // *J. Mol. Spectr.* 1986. V. 117. P. 195–205. doi.org/10.1016/0022-2852(86)90149-9
- [30] *Papousek D., Aliev M.R.* *Molecular vibrational-rotational spectra,* 1982.
- [31] *Kwan Y.Y.* // *J. Mol. Spectr.* 1978. V. 71. N 1–3. P. 260–280. doi.org/10.1016/0022-2852(78)90085-1