

00

Спектроскопия высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях: полоса $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2

© Е.С. Бехтерева¹, А.Н. Какаулин¹, М.А. Меркулова¹, О.В. Громова¹, Ю.В. Конова¹, К. Зидо²¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия² Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig, D–38106, Braunschweig, Germany

e-mail: bextereva@tpu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

В окончательной редакции 21.06.2022 г.

Принята к публикации 21.06.2022 г.

С использованием фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR зарегистрирован спектр высокого разрешения молекулы $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ в районе полосы $\nu_1 + \nu_3$, в котором проинтерпретировано более 2000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $N^{\text{max}} = 59$ и $K_a^{\text{max}} = 16$. Анализ полученной экспериментальной информации выполнен на основе модели из работы (Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. N 8. P. 4580–4596), учитывающей наличие в молекуле спин-вращательных взаимодействий. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений вращательно-колебательных энергий от расчетных для состояния (101) составило $d_{\text{rms}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, что в 35 раз лучше по сравнению с известным в литературе результатом.

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, диоксид хлора, колебательно-вращательный гамильтониан для дублетного электронного состояния.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53291.3536-22

1. Введение

Значительный интерес к физике и химии хлорсодержащих веществ наблюдается с момента открытия чрезвычайно высокой концентрации монооксида хлора ClO на малых высотах в стратосфере над Антарктидой [1,2]. Измерения, показывающие образование OClO в ночное время [3], предоставили убедительные доказательства того, что эволюция антарктической озоновой дыры химически обусловлена хлором. Диоксид хлора OClO был предметом многих лабораторных исследований вращательных [4–7], электронных [8–10] и низкоразрешенных колебательно-вращательных инфракрасных спектров [11–13]. Что касается инфракрасных спектров высокого разрешения ClO_2 , то они обсуждались лишь в нескольких работах, большинство из них выполнено до 1993 г. при разрешении $0.06\text{--}0.004 \text{ cm}^{-1}$ [14–20]. В современных работах исследовались лишь полосы ν_1 [21], ν_3 [22].

В работе [21] описаны инфракрасные спектры Фурье молекулы $^{35}\text{ClO}_2$, полученные в улучшенных экспериментальных условиях в диапазоне $850\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ с шириной инструментальной линии 0.001 cm^{-1} . Колебательно-вращательный анализ линий проводился с помощью эффективного гамильтониана и компьютерной программы ROVDES, разработанной для изучения колебательно-вращательных спектров молекул свободных радикалов с открытой оболочкой с учетом спин-вращательных взаимодействий. При этом 1703 энергетических уровня верхнего, (100), колебательного состоя-

ния, полученные из 7239 проинтерпретированных энергетических переходов с $K_a^{\text{max}} = 26$ и $N^{\text{max}} = 76$, позволили определить на основе метода наименьших квадратов набор из 32 высокоточных параметров эффективного гамильтониана состояния (100). Полученный набор параметров позволяет воспроизводить верхние энергетические уровни с погрешностью $d_{\text{rms}} = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, тогда как для 7239 экспериментальных частот переходов d_{rms} равен $3.45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Полученные результаты также позволили уточнить параметры основного колебательного состояния.

В работе [22] проведено исследование полосы ν_3 в диапазоне $1050\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$. Было проинтерпретировано более 4000 переходов и определено 1646 колебательно-вращательных энергий с максимальными значениями квантовых чисел $K_a^{\text{max}} = 21$ $N^{\text{max}} = 68$. Были получены улучшенные спектроскопические параметры колебательного состояния ($\nu_3 = 1$), позволяющие воспроизводить вращательные уровни энергии с погрешностью $d_{\text{rms}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

В данной работе исследуется диапазон $1985\text{--}2090 \text{ cm}^{-1}$, где расположена комбинационная полоса $\nu_1 + \nu_3$. Ранее эта полоса анализировалась только однажды в работе [20]. Инфракрасные спектры полос $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ ClO_2 (OClO) были зарегистрированы в области 2000 cm^{-1} для двух основных изотопологов $^{35}\text{ClO}_2$ и $^{37}\text{ClO}_2$ с инструментальным разрешением $\sim 0.004 \text{ cm}^{-1}$. Спектры были проанализированы с использованием гамильтониана, который включает члены спинового вращения. Около 1900 переходов $^{35}\text{ClO}_2$ и ~ 600 переходов

$^{37}\text{ClO}_2$ было отнесено к $2\nu_1$, и 1100 переходов $^{35}\text{ClO}_2$ и ~ 450 переходов $^{37}\text{ClO}_2$ было идентифицировано в $\nu_1 + \nu_3$. Также получены значения параметров α и γ для констант A , B , C и для некоторых констант ангармонизма. Максимальные квантовые числа для переходов в полосе $2\nu_1$ изотополога $^{35}\text{ClO}_2$ составляют $N^{\max} = 45$ и $K_a^{\max} = 12$, а для переходов в изотопологе $^{37}\text{ClO}_2$ максимальные квантовые числа равны $N^{\max} = 45$ и $K_a^{\max} = 10$. Для полосы $\nu_1 + \nu_3$ изотопологов $^{35}\text{ClO}_2$ и $^{37}\text{ClO}_2$ максимальные квантовые числа равны $N^{\max} = 41$ и $K_a^{\max} = 14$ и $N^{\max} = 40$ и $K_a^{\max} = 12$ соответственно. Удалось не только значительно увеличить число зарегистрированных и проинтерпретированных переходов, но и значительно улучшить теоретическое описание экспериментальных данных за счет усовершенствования используемой модели гамильтониана.

2. Теоретическая модель

Теоретический анализ проинтерпретированных в рамках данной работы переходов полосы $\nu_1 + \nu_3$ был выполнен на основе модели из [21]. Тот факт, что основное электронное состояние молекулы ClO_2 является дважды вырожденным, приводит к существенному усложнению традиционного эффективного гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка [23–28]. Как показано в работе [21], его следует записать в виде

$$H_{\text{eff}}^v = H_{\text{rot}}^v + H_{\text{sp-rot}}^v + H_{\text{sp}}^v. \quad (1)$$

Первое слагаемое в правой части выражения (1) представляет собой традиционный вращательный эффективный гамильтониан колебательного состояния $|v\rangle$. Для молекулы типа асимметричного волчка одной из наиболее эффективных форм такого оператора является редуцированный гамильтониан Уотсона [23], который предпочтительно используется в форме A -редукции и I^r -представления:

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

где $N^2 = (N_x^2 + N_y^2 + N_z^2)$; $N_{xy}^2 = (N_x^2 - N_y^2)$; $[\widehat{A}, \widehat{B}]_+ -$ обозначает антикоммутатор $(\widehat{A}\widehat{B} + \widehat{B}\widehat{A})$; $A^v, B^v, C^v -$ эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательным состоянием v , остальные параметры — коэффициенты центробежного искажения различного порядка малости. Второе слагаемое в правой части выражения (1) можно представить [21] в виде:

$$H_{\text{sp-rot}}^v = {}^{(2)}H_{\text{sp-rot}}^v + {}^{(4)}H_{\text{sp-rot}}^v + {}^{(6)}H_{\text{sp-rot}}^v, \quad (3)$$

где каждое из слагаемых равно соответственно

$${}^{(2)}H_{\text{sp-rot}}^v = a_0(NS) + aN_z S_z + b(N_x S_x - N_y S_y), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} {}^{(4)}H_{\text{sp-rot}}^v = & \Delta_N^s N^2(NS) + \frac{1}{2} \Delta_{NK}^s (N^2 N_z S_z + N_z S_z N^2) \\ & + \Delta_{KN}^s N_z^2(NS) + \Delta_K^s N_z^2 S_z + \delta_N^s (N_+^2 + N_-^2)(NS) \\ & + \frac{1}{2} \delta_K^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z S_z]_+, \end{aligned} \quad (5)$$

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

где $(AB) = \Sigma_\alpha A_\alpha B_\alpha -$ обозначает скалярное произведение векторов A и B ; N_+ и N_- — вращательные операторы рождения и уничтожения. Последний член в уравнении (1) зависит только от спиновых операторов S_α и в нашем исследовании дает добавку только к эффективной колебательной энергии. Чтобы использовать эффективный спин-вращательный гамильтониан (1)–(6) для анализа экспериментальных положений линий (спин-вращательной структуры того или иного колебательного состояния), необходимо знать матричные элементы этого оператора на спин-вращательных функциях $|Nk, SJ\rangle$ или (значительно удобнее) на симметризованных спин-вращательных функциях $|NK\gamma, SJ\rangle$, которые можно найти в [21].

3. Исследование спектра молекулы ClO_2 и решение обратной спектроскопической задачи

Спектр молекулы ClO_2 был зарегистрирован на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с разрешением 0.003 cm^{-1} . Исследуемый диапазон длин волн составил $1985\text{--}2090 \text{ cm}^{-1}$. Для получения спектра было выполнено 2000 сканирований при давлении 250 Pa в ячейке Уайта, которая позволяет увеличить оптическую длину

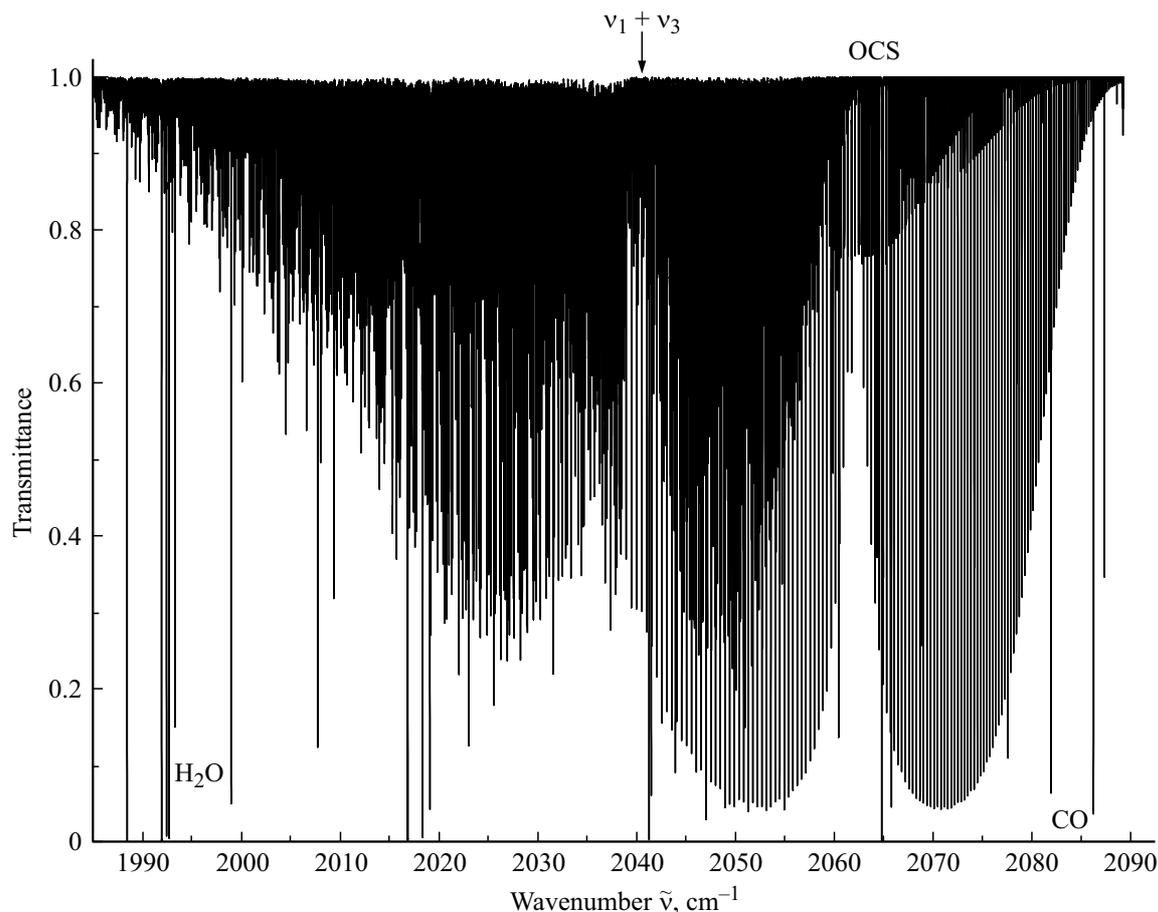
Таблица 1. Фрагмент колебательно-вращательных переходов для полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{35}\text{ClO}_2$

N	K_a	K_c	N'	K'_a	K'_c	$J^{(a)}$	Положение линии, cm^{-1}	Коэффициент пропускания, %
1			2			3	4	5
34	3	31	35	3	32	+	2012.8462	73.6
34	3	31	35	3	32	-	2012.8514	71.2
37	1	37	38	1	38	\pm	2012.8747	55.0
36	1	35	37	1	36	\pm	2012.9151	54.1
33	9	25	34	9	26	+	2012.9368	88.8
33	9	25	34	9	26	-	2012.9422	81.9
35	3	33	36	3	34	\pm	2012.9860	66.6
31	14	18	32	14	19	+	2013.0028	91.4
31	14	18	32	14	19	-	2013.0175	85.3
33	8	26	34	8	27	+	2013.1489	70.2
33	8	26	34	8	27	-	2013.1538	73.8
32	11	21	33	11	22	+	2013.2403	75.9
32	11	21	33	11	22	-	2013.2497	85.8
33	7	27	34	7	28	\pm	2013.3168	70.1
31	13	19	32	13	20	+	2013.3935	89.8
31	13	19	32	13	20	-	2013.4073	86.1
30	15	15	31	15	16	+	2013.4073	86.1
30	15	15	31	15	16	-	2013.4259	91.9
33	6	28	34	6	29	\pm	2013.4476	64.2
28	9	19	27	9	18	+	2052.0284	76.1
28	9	19	27	9	18	-	2052.0344	76.1
28	0	28	27	0	27	\pm	2052.0495	34.1
27	2	26	26	2	25	\pm	2052.0901	40.7
27	7	21	26	7	20	+	2052.1065	68.9
27	7	21	26	7	20	-	2052.1131	69.8
26	5	21	25	5	20	+	2052.1440	62.3
26	5	21	25	5	20	-	2052.1529	54.2
29	10	20	28	10	19	+	2052.1529	54.2
29	10	20	28	10	19	-	2052.1601	79.0
30	11	19	29	11	18	+	2052.2461	82.4
28	8	20	27	8	19	+	2052.2882	71.8
28	8	20	27	8	19	-	2052.2945	73.4
31	12	20	30	12	19	+	2052.3037	86.0
31	12	20	30	12	19	-	2052.3100	86.2
27	6	22	26	6	21	+	2052.3262	59.4
27	6	22	26	6	21	-	2052.3333	60.6
32	13	19	31	13	18	+	2052.3262	60.6
32	13	19	31	13	18	-	2052.3333	59.4
26	2	24	25	2	23	\pm	2052.3587	51.7
29	1	29	28	1	28	\pm	2052.4114	30.3
27	3	25	26	3	24	\pm	2052.4451	43.7
28	1	27	27	1	26	\pm	2052.4836	40.5
26	4	22	25	4	21	+	2052.5170	41.3
26	4	22	25	4	21	-	2052.5282	42.3
30	10	20	29	10	19	+	2052.5561	79.2
30	10	20	29	10	19	-	2052.5625	78.8
27	4	24	26	4	23	+	2052.5943	61.1
27	4	24	26	4	23	-	2052.6007	61.6
31	11	21	30	11	20	+	2052.6396	72.8
31	11	21	30	11	20	-	2052.6467	80.9
29	8	22	28	8	21	+	2052.6990	80.8
29	8	22	28	8	21	-	2052.7067	65.3
26	3	23	25	3	21	+	2052.7302	58.0
26	3	23	25	3	21	-	2052.7389	59.1

Таблица 1 (продолжение)

N	K_a	K_c	N'	K'_a	K'_c	$J^{a)}$	Положение линии, cm^{-1}	Коэффициент пропускания, %
1			2			3	4	5
30	0	30	29	0	29	\pm	2052.7680	25.3
28	6	22	27	6	21	$+$	2052.7599	66.2
28	6	22	27	6	21	$-$	2052.7680	25.3

Примечание. ^{a)} Полный угловой момент, учитывающий спин электрона: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ обозначено как „+“, а $J = N - 1/2$ обозначено как „-“; обозначение „ \pm “ соответствует дублетам, которые неразрешимы при данных экспериментальных условиях.

Рис. 1. Исследуемый спектр полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 .

пути (равную в данном случае 6.4 м). Для калибровки использовались пары воды, оксид углерода и карбонилсульфид. Исследуемый спектр проиллюстрирован на рис. 1, центр полосы расположен около 2040 cm^{-1} , хорошо видны структуры P - и R -ветвей, а также более слабые линии Q -ветви. При этом для полосы $\nu_1 + \nu_3$ справедливы следующие правила отбора:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = \text{четные}, \quad \Delta K_c = \text{нечетные},$$

$$\Delta J = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Набор проинтерпретированных переходов был использован для определения верхних спин-вращательно-колебательных энергий колебательного состояния (101)

молекулы $^{35}\text{ClO}_2$. При этом из-за наличия в регистрируемом спектре многочисленных перекрывающихся линий (причина в наличии ряда неразрешенных или малоразрешенных спин-вращательных дублетов) только изолированные, ненасыщенные и не слишком слабые линии использовались для определения верхних спин-вращательно-колебательных энергий.

Анализ спектра производился с помощью метода комбинационных разностей [29–33]. Необходимые для этого данные о колебательно-вращательных уровнях энергии основного колебательного состояния были взяты из работы [21].

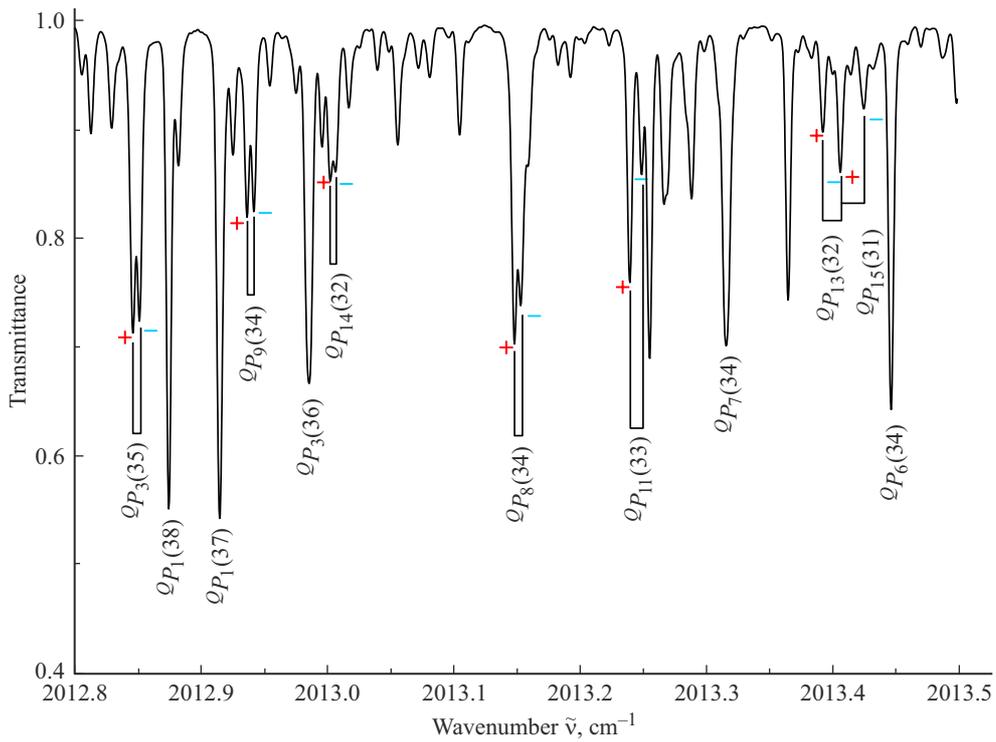


Рис. 2. Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для P -ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 . Символами „-“ и „+“ отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует „+“, а $J = N - 1/2$ соответствует „-“.

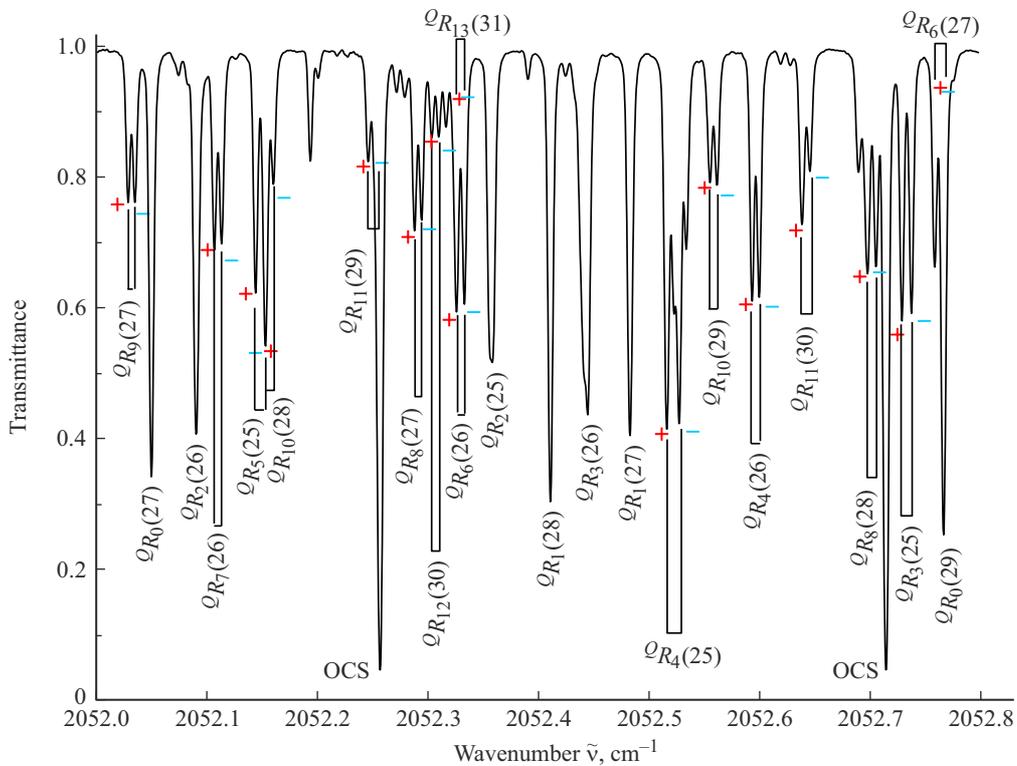


Рис. 3. Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 . Символами „-“ и „+“ отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует „+“, а $J = N - 1/2$ соответствует „-“. Подписями „OCS“ отмечены линии, принадлежащие молекуле карбонилсульфида.

Таблица 2. Спектроскопические параметры колебательного состояния $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{35}\text{ClO}_2$ (в cm^{-1})

Параметр, cm^{-1}	Данная работа	[20]
1	2	3
E	2038.933801(30)	2038.93378(5)
A	1.7191685(18)	1.7191579(20)
B	0.32817231(29)	0.32816808(31)
C	0.27474737(23)	0.27474381(33)
$\Delta_K/10^{-5}$	6.93(29)	6.92499(230)
$\Delta_{NK}/10^{-5}$	-0.40123(22)	-0.402051(314)
$\Delta_N/10^{-5}$	0.030229(21)	0.029644(13)
$\delta_K/10^{-5}$	0.10185(13)	0.09894(74)
$\delta_N/10^{-5}$	0.0078647(19)	0.0077767(100)
$H_K/10^{-9}$	10.290(92)	9.320(80)
$H_{KN}/10^{-9}$	-0.6223(28)	-0.3844(113)
$H_{NK}/10^{-9}$		-0.03356(157)
$H_N/10^{-9}$	0.003534(87)	0.0007402
$h_K/10^{-9}$	0.395	-0.29
$h_{NK}/10^{-9}$	0.0432	0.0363
$h_N/10^{-9}$	0.001140(81)	-0.0000600
$L_K/10^{-13}$	-24.9(33)	
$l_{KN}/10^{-13}$	5.24(88)	
$L_N/10^{-13}$	-0.00622(20)	
$l_{NK}/10^{-13}$	-0.143	
$l_N/10^{-13}$	-0.00237(16)	
$P_{KKKN}/10^{-15}$	0.913	
$P_{KKN}/10^{-15}$	-0.299(13)	
$p_K/10^{-15}$	-4.22	
$a_0/10^{-2}$	-0.36125(27)	-0.364906(272) ^{a)}
$a/10^{-2}$	-4.3890(15)	-4.38531(84) ^{a)}
$b/10^{-2}$	0.38215(15)	0.38290(43)
$\Delta_K^{(S)}/10^{-5}$	0.490(18)	-0.0237
$\Delta_{NK}^{(S)}/10^{-5}$	-6.683(93)	-0.244(32)
$\Delta_{KN}^{(S)}/10^{-5}$	6.194(82)	
$\Delta_N^{(S)}/10^{-5}$	-0.003272(76)	
$\delta_K^{(S)}/10^{-5}$	-0.2739(84)	-0.106(24)
$\delta_N^{(S)}/10^{-5}$		-0.000587
$H_{KKN}/10^{-8}$	-0.281(30)	
$H_{KNN}/10^{-8}$	0.3325(79)	
$h_{KN}^{(S)}/10^{-8}$	-0.797(37)	
$h_{NK}^{(S)}/10^{-8}$	0.922(52)	
$d_{\text{rms}}/10^{-4}$	2.5	87.0

Примечание. В скобках в столбцах 2 и 3 представлены статистические доверительные интервалы 1σ относительно последних указанных цифр. Значения параметров, приведенные без доверительных интервалов, были фиксированы на значениях соответствующих параметров основного колебательного состояния и не варьировались в процедуре подгонки.

^{a)} Наш параметр a_0 равен $(a - a_0)$ из работы [20], параметр a равен $(-3a)$ из [20].

По результатам анализа более 2000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $K_a^{\text{max}} = 59$ и $N^{\text{max}} = 16$ были отнесены к полосе $\nu_1 + \nu_3$ молекулы

$^{35}\text{ClO}_2$, примеры проинтерпретированных линий можно увидеть на рис. 2, 3. В качестве иллюстрации в табл. 1 приведена небольшая часть проинтерпретированных переходов. На основе 2000 экспериментальных частот переходов были определены 983 спин-колебательно-вращательные энергии состояния (101), которые затем использовались в качестве исходной информации в обратной задаче с целью определения спектроскопических параметров состояния (101). Полученный результат (набор из 30 спектроскопических параметров, включая колебательную энергию, 17 вращательных и центробежных параметров и 12 спин-вращательных параметров) приведен в колонке 2 табл. 2 и позволяет воспроизвести 983 значения экспериментальных колебательно-вращательных энергий состояния (101) со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Для сравнения набор параметров из работы [20] воспроизводит экспериментальные энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 87 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, т.е. в 35 раз хуже.

4. Заключение

В работе был проведен анализ полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{35}\text{ClO}_2$ в интервале частот 1985–2090 cm^{-1} . Более 2000 переходов проинтерпретированы в экспериментальном спектре с помощью метода комбинационных разностей, из которых определены 983 спин-колебательно-вращательных энергии с максимальными значениями квантовых чисел $N^{\text{max}} = 59$ и $K_a^{\text{max}} = 16$. В результате решения обратной спектроскопической задачи получено 30 спектроскопических параметров (колебательная энергия, 17 вращательных и центробежных параметров и 12 спин-вращательных параметров), которые позволяют воспроизвести значения 983 спин-колебательно-вращательных уровней с погрешностью $d_{\text{rms}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-22-00171.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Solomon. Rev. Geophys., **26** (1), 131–148 (1988). DOI: 10.1029/RG026i001p00131
- [2] V. Vaida, S. Solomon, E.C. Richard, E. Ruhl, A. Jefferson. Nature, **342**, 405–408 (1988). DOI: 10.1038/342405a0
- [3] T. Canty, E.D. Riviere, R.J. Salawitch, G. Berthet, J.-B. Renard, K. Pfeilsticker, M. Dorf, A. Butz, H. Bsch, R.M. Stimpfle, D.M. Wilmouth, E.C. Richard, D.W. Fahey, P.J. Popp, M.R. Schoeberl, L.R. Lait, T.P. Bui. J. Geophys. Res., **110**, D01301 (2005). DOI: 10.1029/2004JD005035

- [4] R.F. Curl Jr., R.F. Heidelberg, J.L. Kinsey. *Phys. Rev.*, **125**, 1993–1999 (1993). DOI: 10.1103/PhysRev.125.1993
- [5] R.F. Curl Jr. *J. Chem. Phys.*, **37**, 779–784 (1962). DOI: 10.1063/1.1733160
- [6] M.G. Krishna Pillai, R.F. Curl Jr. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2921–2926 (1962). DOI: 10.1063/1.1733118
- [7] W.M. Tolles, J.L. Kinsey, R.F. Curl Jr., R.F. Heidelberg. *J. Chem. Phys.*, **37**, 927–930 (1962). DOI: 10.1063/1.1733247
- [8] J.C.D. Brand, R.W. Redding, A.W. Richardson. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **34**, 399–414 (1970). DOI: 10.1016/0022-2852(70)90023-8
- [9] R.F. Curl Jr., K. Abe, J. Bissinger, C. Bennett, F.K. Tittel. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **48**, 72–85 (1973). DOI: 10.1016/0022-2852(73)90136-7
- [10] Y. Hamada, A.J. Merer, S. Michielsen, S.A. Rice. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **86**, 499–525 (1981). DOI: 10.1016/0022-2852(81)90297-6
- [11] A.H. Nielsen, P.J.H. Woltz. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1878–1983 (1952). DOI: 10.1063/1.1700331
- [12] A.W. Richardson. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **35**, 34–48 (1970). DOI: 10.1016/0022-2852(70)90162-1
- [13] C.P. Rinsland, D.C. Benner. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **112**, 18–25 (1985). DOI: 10.1016/0022-2852(85)90187-0
- [14] Y. Hamada, M. Tsuboi. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **52**, 383–385 (1979). DOI: 10.1246/bcsj.52.383
- [15] Y. Hamada, M. Tsuboi. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **83**, 373–390 (1980). DOI: 10.1016/0022-2852(80)90062-4
- [16] K. Tanaka, T. Tanaka. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **98**, 425–452 (1983). DOI: 10.1016/0022-2852(83)90253-9
- [17] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **148**, 346–370 (1991). DOI: 10.1016/0022-2852(91)90392-N
- [18] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **156**, 89–97 (1992). DOI: 10.1016/0022-2852(92)90095-6
- [19] 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
- [20] J. Ortigoso, R. Escribano, J.B. Burkholder, W.J. Lafferty. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **158** (2), 347–356 (1993). [https://DOI: 10.1006/jmsp.1993.1079](https://doi.org/10.1006/jmsp.1993.1079)
- [21] 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
- [22] M.A. Merkulova, A.N. Kakaulin, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva. *Opt. Spectrosc.*, **129**, 1138–1144 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21080130
- [23] J.K.G. Watson. *J. Chem. Phys.*, **46**, 1935–1949 (1967). DOI: 10.1063/1.1840957
- [24] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.V. Kashirina, S. Bauerecker, V.M. Horneman. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **313**, 4–13 (2015). DOI: 10.1016/j.jms.2015.04.008
- [25] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, I.B. Bolotova, I.A. Konov, V.M. Horneman, C. Leroy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **113** (7), 500–517 (2012). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.01.006
- [26] O.N. Ulenikov, A.W. Liu, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, L.Y. Hao, S.M. Hu. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **226** (1), 57–70 (2004). DOI: 10.1016/j.jms.2004.03.014
- [27] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, Y.V. Krivchikova, Y.B. Morzhikova, T. Buttersack, C. Sydow, S. Bauerecker. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **166**, 13–22 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.004
- [28] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, K.B. Berezkin, E.A. Sklyarova, C. Maul, S. Bauerecker. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **161**, 180–196 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.04.008
- [29] O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva, S. Alanko, M. Koivusaari, R. Anttila. *Journal of molecular spectroscopy*, **186** (2), 293–313 (1997). DOI: 10.1006/jmsp.1997.7431
- [30] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, S. Alanko, V.M. Horneman, C. Leroy. *Molecular Physics*, **108** (10), 1253–1261 (2010). DOI: 10.1080/00268970903468297
- [31] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, P.G. Sennikov, M.A. Koshelev, A.D. Bulanov. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **144**, 11–26 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.025
- [32] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, N.V. Kashirina, A.L. Fomchenko, S. Bauerecker. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **203**, 496–510 (2017). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.020
- [33] M.A. Koshelev, A.P. Velmuzhov, I.A. Velmuzhova, P.G. Sennikov, N.I. Raspopova, E.S. Bekhtereva, O.N. Ulenikov. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **164**, 161–174 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.06.003