

О.Н. Сулакшина

## Описание колебательно-вращательных спектров двухатомных стабильных радикалов в состоянии ${}^2\Pi$

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 24.09.2004 г.

Обобщены известные в литературе модели эффективных операторов (гамильтониана и дипольного момента), используемые для описания спектров двухатомных молекул, находящихся в несинглетном состоянии  ${}^2\Pi$ . Приводятся матричные элементы от эффективных операторов, вычисленные в базисе волновых функций, соответствующих *a*-связи по Гунду.

### Введение

В данной статье рассмотрены проблемы, возникающие при расчетах центров и интенсивностей линий двухатомных молекул, находящихся в несинглетном состоянии  ${}^2\Pi$ . Это состояние является основным для молекулы оксида азота NO и таких двухатомных радикалов, как OH и ClO, которые играют важную роль в фотохимических процессах проходящих в тропосфере и стратосфере. Взаимодействие электронного движения с вращением молекулы и колебаниями ядер обуславливает существенные различия в спектрах и моделях описания спектров таких молекул. Поэтому для создания модели глобального описания колебательно-вращательных спектров двухатомных стабильных радикалов был проведен анализ имеющихся в литературе моделей.

Электронное состояние  ${}^2\Pi$  характеризуется единичной проекцией орбитального момента электронов на межъядерную ось и суммарным спином, равным  $1/2$ . Обозначения моментов и соответствующие квантовые числа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение моментов

Тип углового момента	Оператор	Квантовые числа	
		Полный	Проекция
Электронный орбитальный	$L$	$L$	$\Lambda$
Электронный спиновый	$S$	$S$	$\Sigma$
Вращательный	$R$	$R$	...
Полный момент	$J = R + L + S$	$J$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$
Полный момент без спинового	$N = R + S$	$N$	$\Lambda$

Поскольку  $\Lambda \neq 0$ , то состояние дважды вырождено по знаку  $\Lambda$ , а проекция спина  $\Sigma$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Состояние  ${}^2\Pi$  представляет собой мультиплет, состоящий из двух компонент  ${}^2\Pi_{1/2}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}$ , имеющих полный электронный момент относительно межъядерной оси, обозначаемый  $\Omega$ ,  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$

и равный  $1/2$  и  $3/2$  соответственно. Расщепление дублета на две компоненты происходит за счет спин-орбитального взаимодействия. Каждая компонента дублета, в свою очередь, остается дважды вырожденной по знаку  $\Lambda$ , так называемое  $\Lambda$ -удвоение.

Колебательно-вращательный спектр молекулы в этом случае состоит как бы из двух подполос: спектра для состояния  ${}^2\Pi_{1/2}$  и спектра для состояния  ${}^2\Pi_{3/2}$ . Пока орбитальный момент  $L$  и спиновый момент  $S$  прецессируют вокруг межъядерной оси, квантовые числа  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  будут оставаться «хорошими», а соответственно и квантовое число  $\Omega$ , то переходы между компонентами  ${}^2\Pi_{1/2}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}$  будут запрещены правилом отбора  $\Delta\Sigma = 0$ . Этот случай соответствует *a*-связи по Гунду, когда спин-орбитальное расщепление  $\Delta E \sim A\Lambda\Sigma$  значительно больше вращательной энергии и взаимодействие вращения с электронным движением слабое. Постоянная спин-орбитального взаимодействия  $A$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Если  $A > 0$  (обычный случай), то состояние  ${}^2\Pi_{1/2}$  лежит ниже по энергии, чем состояние  ${}^2\Pi_{3/2}$ , в случае  $A < 0$  — наоборот.

По мере возрастания вращательной энергии молекулы взаимодействие вращения с орбитальным движением увеличивается, происходит нарушение правил отбора по спину и молекула переходит от состояния *a*-связи к состоянию *b*-связи по Гунду. Поэтому кроме переходов  ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$  будут наблюдаться переходы  ${}^2\Pi_{1/2} \rightleftharpoons {}^2\Pi_{3/2}$ . Колебательно-вращательный спектр, таким образом, состоит из двух полос —  ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ , называемых основными, окаймленных слабыми полосами-сателлитами  ${}^2\Pi_{1/2} \rightleftharpoons {}^2\Pi_{3/2}$ . Интенсивность полос-сателлитов примерно на четыре порядка слабее интенсивности основных полос [1].

Взаимодействие состояния  ${}^2\Pi$  с другими электронными состояниями симметрии  $\Sigma$  (синглетное состояние) снимает вырождение по знаку  $\Lambda$ , приводит к  $\Lambda$ -удвоению уровней. В результате взаимодействия вращательного движения с орбитальным про-

исходит расщепление на две компоненты для каждого значения полного углового момента  $J$ , причем расщепление будет увеличиваться с ростом  $J$ .

Таким образом, особенности, возникающие в спектрах двухатомных молекул в основном несинглетном состоянии  $^2\Pi$ , находят свое отражение в моделях, которые используются для расчетов центров и интенсивностей линий.

## Эффективный гамильтониан для $^2\Pi$ -состояний в двухатомных молекулах

Проблема построения эффективного гамильтониана для мультиплетных электронных состояний рассматривалась многими авторами [1–11]. При обработке ИК-спектров обычно используют феноменологический гамильтониан, в котором варьируются число взаимодействий и, соответственно, число постоянных [12].

Для двухатомных молекул в отсутствие внешнего поля электронно-ядерный гамильтониан можно записать в следующем виде [10, 11]:

$$H = H_e + \frac{1}{2\mu} P_r^2 + B(r)\mathbf{R}^2 + \frac{1}{2M} \Pi^2 + H_{SO} + H_{SR} + H_{SS}, \quad (1)$$

в системе координат связанной с центром масс молекулы. В формуле (1)  $\mu = M_a M_b / (M_a + M_b)$  – приведенная масса ядер;  $M = M_a + M_b$  – масса ядер;  $B(r) = \hbar^2 / 2hc\mu r^2$ ;  $\Pi = \sum_i p_i$  – полный электронный момент;  $H_e$  включает в себя кинетическую энергию электронов и кулоновскую потенциальную энергию. Второй член в (1) представляет собой колебательную кинетическую энергию ядер, третий – вращательную энергию:

$$\begin{aligned} H_R &= B(r)\mathbf{R}^2 = B(r)(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 = \\ &= B(r)\{(J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z^2) - \\ &- (J_+ L_- + L_+ J_-) - (J_+ S_- + S_+ J_-) + (S_+ L_- + L_+ S_-)\}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$H_{SO} = A(r)\mathbf{L}\mathbf{S} = A(r)\{L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)\} \quad (3)$$

– оператор спин орбитального взаимодействия;

$$H_{SS} = \lambda(r)(3S_z^2 - S^2) \quad (4)$$

– оператор спин-спинового взаимодействия;

$$H_{SR} = \gamma(r)\mathbf{N}\mathbf{S} \quad (5)$$

– оператор спин-вращательного взаимодействия. Часто [8, 13] его представляют феноменологическим оператором  $H_{SR} = \gamma(r)\mathbf{R}\mathbf{S}$ :

$$\begin{aligned} H_{SR} &= \gamma(r)\mathbf{R}\mathbf{S} = \gamma(r)(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})\mathbf{S} = \\ &= \gamma(r)\{(J_z S_z - L_z S_z - S^2) + \frac{1}{2}(J_+ S_- + J_- S_+) - \\ &- \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)\}. \end{aligned} \quad (5a)$$

Представление оператора спин-вращательного взаимодействия в виде (5a) дает как бы дополни-

тельное спин-орбитальное взаимодействие, поправки к постоянной  $A(r)$ , которыми, как правило, при расчете матричных элементов пренебрегают. Разные представления оператора спин-вращательного взаимодействия естественно приведут к различию в матричных элементах эффективного гамильтониана.

В приведенных соотношениях  $B(r)$  – вращательная постоянная;  $A(r)$ ,  $\gamma(r)$ ,  $\lambda(r)$  – постоянные спин-орбитального, спин-вращательного и спин-спинового взаимодействия.

При построении эффективного вращательного гамильтониана в вырожденных электронных состояниях для двухатомных молекул используют трехступенчатую схему, последовательно выделяя «электронную», «колебательную» и «вращательную» части. Для разделения переменных в гамильтониане (1) чаще используют преобразование Ван Флека [14], которое является частным случаем обобщенного метода контактных преобразований [11]. Следуя работам [6, 8], рассмотрим схему построения эффективного гамильтониана.

В качестве нулевого приближения выбирается  $H_0^e = H_e$ , все остальные члены из полного электронно-ядерного гамильтониана выносятся в оператор возмущения:

$$H = H_0^e + \lambda V,$$

где

$$V = \frac{1}{2\mu} P_r^2 + B(r)\mathbf{R}^2 + \frac{1}{2M} \Pi^2 + H_{SO} + H_{SR} + H_{SS}. \quad (6)$$

Предполагается, что электронные состояния хорошо разделены и спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с разностью электронных энергий и может быть вынесено в возмущение. Выбор базисных функций произволен, но обычно, при сделанных предположениях, в качестве базисных выбираются электронные волновые функции, соответствующие  $a$ -связи по Гунду, и обозначают их как  $|n\Lambda S\Sigma, r\rangle$ -функции, зависящие от параметра  $r$ . Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом  $H_0^e$  дает электронную энергию  $W_e(r)$  как функцию параметра  $r$ , и ее называют потенциалом взаимодействия ядер в приближении Борна–Оппенгеймера. Электронное состояние, отвечающее волновому вектору  $|n\Lambda S\Sigma, r\rangle$ , является вырожденным, так как для данного электронного квантового числа  $n$  существуют  $2S + 1$  возможных проекций спина –  $S, -S + 1, \dots, S$  и две проекции орбитального углового момента –  $\Lambda, -\Lambda$  для  $\Lambda \neq 0$ .

Электронные контактные преобразования выбираются таким образом, чтобы устранить недиагональные по числу  $n$  матричные элементы в эффективном гамильтониане. Как правило, для этого используют проекционную формулировку теории возмущений [8, 10, 11], строя проектор на электронное состояние  $n$ ,  $P_n^{(r)} = |n\rangle\langle n|$ , где индекс  $(r)$  означает зависимость от межъядерных координат. Оператор возмущения в явном виде записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
V = & \frac{1}{2M}\Pi^2 + \frac{1}{2\mu}P_r^2 + B(r)(L^2 - L_z^2) + \\
& + B(r)\{(J^2 - J_z^2) + (S^2 - S_z^2)\} + A(r)L_zS_z + \\
& + \lambda(r)(3S_z^2 - S^2) + \gamma(r)(J_zS_z - S^2) - \\
& - (B(r) - \gamma(r)/2)(J_+S_- + S_+J_-) - B(r)(J_+L_- + L_+J_-) + \\
& + \frac{1}{2}\{A(r) + 2B(r) - \gamma(r)\}(L_+S_- + L_-S_+). \quad (7)
\end{aligned}$$

Необходимо заметить, что оператор возмущения является недиагональным по квантовым числам  $n$  и  $\Lambda$ . После отделения электронных переменных эффективный гамильтониан для несинглетного состояния  $n$  во втором порядке теории возмущений может быть представлен выражением [10, 11]:

$$\begin{aligned}
H_n = & \tilde{W}_n(r) + \frac{1}{2\mu}P_r^2 + B_n(r)\{(J^2 - J_z^2) + \\
& + (S^2 - S_z^2)\} + A_n(r)L_zS_z + \lambda_n(r)(3S_z^2 - S^2) + \\
& + \gamma_n(r)(J_zS_z - S^2) - (B_n(r) - \gamma_n(r)/2)(J_+S_- + S_+J_-) + \\
& + \{O_{n+}(r)S_-^2 + O_{n-}(r)S_+^2\} - \{P_{n+}(r)J_-S_- + P_{n-}(r)J_+S_+\} + \\
& + \{Q_{n+}(r)J_-^2 + Q_{n-}(r)J_+^2\}, \quad (8)
\end{aligned}$$

где  $\tilde{W}_n$  — эффективный потенциал, который записывается в виде

$$\tilde{W}_n = W_n(r) + W_n^{ad}(r) + W_n^{n.ad}(r) + W_n^{(s)}(r). \quad (9)$$

Первое слагаемое  $W_n(r)$  представляет собой потенциал Борна—Оппенгеймера, второе — адиабатическую поправку к этому потенциалу, возникающую в первом порядке теории возмущений:

$$W_n^{ad}(r) = \frac{1}{2\mu}\langle n|P_r^2|n\rangle + \frac{1}{2M}\langle n|\Pi^2|n\rangle + B(r)\langle n|(L^2 - L_z^2)|n\rangle. \quad (10)$$

Неадиабатическая поправка  $W_n^{n.ad}$  появляется во втором порядке теории возмущений и включает в себя недиагональные матричные элементы от электронных операторов.  $W_n^{(s)}$  представляет собой поправку в потенциал за счет спиновых взаимодействий. Последние три члена в выражении (8) отвечают за  $\Lambda$ -удвоение. Индекс  $n$  означает, что эффективный гамильтониан и параметры записаны для электронного состояния с квантовым числом  $n$ . Выражения для параметров эффективного гамильтониана (8) можно найти в работах [6, 10]. Таким образом, соотношение (8) представляет собой эффективный гамильтониан движения ядер в мультиплетном несинглетном состоянии.

В литературе для построения эффективного гамильтониана в несинглетном электронном состоянии часто используется модель «единичного возмущения» [6, 9], в которой эффективный гамильтониан строится для данного электронного состояния. Учет взаимодействий с другими состояниями ограничивается только одним состоянием и представляется в виде поправок второго порядка, получаемых путем преобразований Ван Флека [6, 8]. В работе

[10] приведена связь между параметрами, получаемыми из модели «единичного возмущения» и в результате полных контактных преобразований.

После отделения электронных переменных эффективный гамильтониан (8) подвергают колебательным контактным преобразованиям, тем самым получают эффективный спин-вращательный гамильтониан для данных  $n$  и  $v$ . В большинстве работ [6, 8, 10, 12] эффективный гамильтониан строится в приближении Борна—Оппенгеймера, и поправками в уравнении (9) пренебрегают. Однако ничего не мешает проводить контактные преобразования для гамильтониана (8) с учетом отклонений от приближения Борна—Оппенгеймера. Рассмотрение адиабатических  $W_n^{ad}(r)$  и неадиабатических членов в эффективном гамильтониане (8) не меняет формы зависимости колебательной и вращательной энергии от квантовых чисел  $v$  и  $J$  и сводится к малым вкладам в спектроскопические константы [10, 11, 15, 16].

Для вычисления энергий в аналитическом виде потенциальную функцию параметризуют определенным образом [11, 17], чаще всего используют степенное разложение. Смещение ядер из положения равновесия  $r_e$  обычно описывается координатой Данхэма  $\xi = (r - r_e)/r_e$  либо безразмерной нормальной координатой  $q = \beta^{-1}(r - r_e)/r_e$ .

Разложение потенциальной функции может быть представлено в виде

$$W(q) = \omega\left(\frac{1}{2}q^2 + \alpha_1q^3 + \alpha_2q^4 + \dots + \alpha_nq^n\right), \quad (11)$$

где  $\omega \equiv \omega_e$  — основная частота колебаний ( $\text{см}^{-1}$ );  $\alpha_n = K_{n+2}/\omega$  — приведенные коэффициенты ангармоничности (безразмерные);  $\beta = (2B_{ne}/\omega_e)^{1/2}$  — приведенная вращательная постоянная. Радиальная зависимость постоянных  $A_n(r)$ ,  $\gamma_n(r)$ ,  $\lambda_n(r)$ ,  $B_n(r)$ ,  $O_n(r)$ ,  $P_n(r)$ ,  $Q_n(r)$  в эффективном гамильтониане (8) приводит к недиагональным по колебательному квантовому числу матричным элементам, поэтому колебательные преобразования выбираются так, чтобы устранить недиагональные по  $v$  матричные элементы. В нулевое приближение выносятся оператор гармонического осциллятора  $H_{ne}^V$  и жесткого волчка  $H_{n0}^R$ :

$$H_{n0} = \frac{\omega}{2}(p^2 + q^2) + B_{ne}\{(J^2 - J_z^2) + (S^2 - S_z^2)\}. \quad (12)$$

Оставшиеся члены записываются в возмущение, которое считается малым по сравнению с колебательной энергией. Получаемый после отделения колебательных переменных эффективный спин-вращательный гамильтониан принято представлять матричными элементами в базе волновых функций, соответствующих  $a$ -связи по Гунду, обозначая их как  $|nv\Lambda\Sigma J\Omega M\rangle$ , где  $|nv\rangle$  — колебательная часть функции;  $|\Lambda\Sigma\rangle$  — электронная часть и  $|J\Omega M\rangle$  — вращательная волновая функция. Эти функции являются собственными функциями операторов  $J^2$ ,  $S^2$ ,  $J_z$ ,  $S_z$ ,  $L_z$  с собственными значениями  $J(J+1)$ ,  $S(S+1)$ ,  $\Omega$ ,  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  соответственно. Однако

оператор  $L^2$  не является диагональным в этом базисе. Фазы выбраны так, что матричные элементы от лестничных операторов  $J_{\pm}$  и  $S_{\pm}$  определяются следующим образом:

$$\langle J\Omega \pm 1 | J_{\pm} | J\Omega \rangle = [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}, \quad (13)$$

$$\langle S\Sigma \pm 1 | S_{\pm} | S\Sigma \rangle = [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2}. \quad (14)$$

Отметим, что фаза спиновой функции у разных авторов выбирается по разному [6, 8, 13, 18, 19]. Матрица эффективного гамильтониана для состояния  ${}^2\Pi$  в базисе волновых функций *a-связи* по Гунду будет иметь размерность  $4 \times 4$ . Известно, что процесс вычисления уровней энергий существенно зависит от выбора базисных функций определенной четности. Каждая волновая функция может быть классифицирована как четная или нечетная в зависимости от изменения знака при инверсии пространства. Гамильтониан молекулы инвариантен по отношению к инверсии и поэтому отличными от нуля будут матричные элементы между состояниями одинаковой четности. В таком симметризованном базисе матрица эффективного гамильтониана будет состоять из двух невзаимодействующих блоков для четных и нечетных функций. Если из базисных функций, соответствующих *a-связи* по Гунду, сконструировать четные и нечетные функции, то матрица эффективного гамильтониана разобьется на два блока размерности  $2 \times 2$ .

Для классификации состояний гетероядерных двухатомных молекул используют группу молекулярной симметрии  $C_{\infty v}$ , состоящую из двух элементов, одним из которых является инверсия  $\mathbf{I}(E^*)$ . Операция симметрии — отражение в плоскости,  $\sigma_v(xz)$ , действующая на электронные, колебательные и вращательные переменные, эквивалентна инверсии  $\mathbf{I}(E^*)$  в пространственно-фиксированной системе координат. При инверсии пространственных координат волновая функция  $|nv\Lambda\Sigma J\Omega M\rangle$  для  ${}^2\Pi$ -состояния преобразуется следующим образом [18]:

$$\begin{aligned} \sigma_v(I) |nv\Lambda\Sigma J\Omega M\rangle &= \\ &= \pm(-1)^{L-\Lambda+S-\Sigma+J-\Omega} |nv-\Lambda\Sigma-J-\Omega M\rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Соотношение (15) позволяет строить базисные волновые функции разной четности как линейные комбинации:

$$\begin{aligned} |nv\Lambda\Sigma J\Omega M(\pm)\rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|nv\Lambda\Sigma J\Omega M\rangle \pm |nv-\Lambda\Sigma-J-\Omega M\rangle). \end{aligned} \quad (16)$$

Волновая функция  $|nv\Lambda\Sigma J\Omega M+\rangle$  называется четной и соответствует уровню «e» (или «c»), а  $|nv\Lambda\Sigma J\Omega M-\rangle$  — нечетной и соответствует уровню «f» (или «d»). Таким образом, для каждого значения квантового числа  $J$  компонент  $|\Omega| = 1/2$  или  $|\Omega| = 3/2$  состояния  ${}^2\Pi$  строятся две функции разной четности, а матрица эффективного гамильтониана разбивается на два одинаковых блока для четных «e»- и нечетных «f»-функций. Для упрощения записи будем обозначать волновые функции

(16) для каждой из компонент  $|\Omega| = 1/2, 3/2$  состояния  ${}^2\Pi$  как  $|nv{}^2\Pi_{1/2}JM\rangle^{ef}$ ,  $|nv{}^2\Pi_{3/2}JM\rangle^{ef}$ .

Эффективный спин-вращательный гамильтониан для состояния  ${}^2\Pi$  обычно представляют его матричными элементами в базисе симметризованных функций. Поскольку для построения эффективного гамильтониана используются различные методы, то имеет место различие в матричных элементах [6, 8, 10, 12, 20]. В данной статье мы приводим матричные элементы эффективного гамильтониана, построенного в приближении «единичного возмущения», когда рассматривается взаимодействие с одним из состояний  $\Sigma^+$  или  $\Sigma^-$ . Такая модель чаще используется при обработке экспериментальных данных. Отметим, что для состояния  ${}^2\Pi$  спин-спиновое взаимодействие равно нулю и при расчете матричных элементов не учитывается.

*Диагональные матричные элементы, не зависящие от квантового числа J:*

$$\begin{aligned} {}^{ef}\langle nv{}^2\Pi_{1/2}JM | H^{eff} | nv{}^2\Pi_{1/2}JM \rangle^{ef} &= \\ &= T_e + G_v - A_v/2 - \gamma_v/2 + o_v, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} {}^{ef}\langle nv{}^2\Pi_{3/2}JM | H^{eff} | nv{}^2\Pi_{3/2}JM \rangle^{ef} &= \\ &= T_e + G_v + A_v/2 - \gamma_v/2, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $T_e$  — электронная энергия;

$$G_v = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots \quad (19)$$

— колебательная энергия;  $v$  — колебательное квантовое число;  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  — спектроскопические колебательные постоянные.

*Диагональные матричные элементы, имеющие зависимость от квантового числа J:*

$$\begin{aligned} {}^{ef}\langle nv{}^2\Pi_{1/2}JM | H^{eff} | nv{}^2\Pi_{1/2}JM \rangle^{ef} &= \\ &= (B_v - A_{Jv}/2 - \gamma_{Jv}/2)(x+1) - \\ &- D_v[(x+1)^2 + x] + H_v[(x+1)^3 + x(3x+1)] + \\ &+ \frac{1}{2}\{p_v + p_{Jv}(x+1)\}[1 \mp (J+1/2)] + \\ &+ \frac{1}{2}\{q_v + q_{Jv}(x+1)\}[x + 2 \mp (J+1/2)]; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} {}^{ef}\langle nv{}^2\Pi_{3/2}JM | H^{eff} | nv{}^2\Pi_{3/2}JM \rangle^{ef} &= \\ &= (B_v - A_{Jv}/2 - \gamma_{Jv}/2)(x-1) - D_v[(x-1)^2 + x] + \\ &+ H_v[(x-1)^3 + x(3x-1)] + \frac{1}{2}\{q_v + q_{Jv}(x-1)\}x. \end{aligned} \quad (21)$$

*Недиагональные матричные элементы:*

$$\begin{aligned} {}^{ef}\langle nv{}^2\Pi_{3/2}JM | H^{eff} | nv{}^2\Pi_{1/2}JM \rangle^{ef} &= \\ &= \{-B_v + \gamma_v/2 + (1/2)\gamma_{Jv}J(J+1) + 2D_v x - \\ &- H_v(3x^2 + x + 1) - (1/4)\{p_v + p_{Jv}J(J+1)\} + \\ &+ \frac{1}{2}\{q_v + q_{Jv}J(J+1)\}[-1 \pm (J+1/2)]\}(x)^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Во всех матричных элементах верхние знаки соответствуют симметрии «e», а нижние симметрии

«*f*» волновых функций. Принято обозначение  $x = (J + 1/2)^2 - 1$ . Все постоянные  $B, D, H, A, \gamma, p, q, o$  имеют индекс  $v$  и представляют собой функции, зависящие от колебательного квантового числа:

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots$$

$$D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2) + \dots, H_v = H_e + \kappa_e(v + 1/2) + \dots$$

$$A_v = A_e + \chi_e(v + 1/2) + \dots$$

Параметры  $p_v, q_v, o_v$  — это так называемые постоянные  $\Lambda$ -удвоения, для которых принято стандартное обозначение [6], и появляются они в гамильтониане при учете взаимодействия между электронными состояниями. Определение постоянных  $p_v, q_v, o_v$  дано в Приложении 1. Следует помнить, что значения матричных элементов (20)–(22) приведены для выбранной фазы спиновой функции, как положительной (13), и модели «единичного» приближения между электронными состояниями. Изменение фазы спиновой функции и полный учет взаимодействия между электронными состояниями приведут к изменению выражений (20)–(22). Для эффективного гамильтониана Брауна и др. [10] матричные элементы приведены в Приложении 2.

Эффективный спин-вращательный гамильтониан для состояния  ${}^2\Pi$ , представленный матричными элементами (17)–(22), неоднозначен. Эта неоднозначность связана с существованием унитарных преобразований  $\tilde{H} = e^{iS} H^{eff} e^{-iS}$ , которые не меняют операторного вида гамильтониана и его собственных значений, однако существенно изменяют его параметры. Существующая неоднозначность ведет к корреляционным связям между параметрами эффективного гамильтониана, что затрудняет обработку экспериментальных данных с помощью рассматриваемой модели. Редуцированные или приведенные гамильтонианы не обладают неоднозначностью. Разные формы редуцированных гамильтонианов используются для молекул, находящихся в состоянии  ${}^2\Pi$  [10].

Собственные значения эффективного спин-вращательного гамильтониана, представленного соотношениями (17)–(22), находятся путем диагонализации двух матриц для четных и нечетных состояний, различие которых обусловлено  $\Lambda$ -удвоением. Для каждой из компонент состояния  ${}^2\Pi$  вращательные уровни будут представлять дублеты с индексами «*e*» (+) и «*f*» (–).

Поскольку размерность матриц эффективного гамильтониана равна  $2 \times 2$ , то диагонализацию можно провести аналитически и получить выражение для колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы в состоянии  ${}^2\Pi$  в явном виде, как это сделано в [21]:

$$\begin{aligned} E_i(\Omega_i, v, J) = & T_e + G_v + B_v[(J + 1/2)^2 - \Lambda^2] + \\ & + B_v[L(L + 1) - \Lambda^2] - D_v[(J + 1/2)^4 - (J + 1/2)^2 + 1] + \\ & + (-1)^{i+1}[B_v^2(J + 1/2)^2 + (1/4)A_v(A_v - 4B_v)\Lambda^2]^{1/2} \pm \\ & \pm E_i^\Lambda(v, J), \end{aligned} \quad (23)$$

где  $i = 1, 2$  для компонент  ${}^2\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{1/2}$  соответственно. Для энергии  $\Lambda$ -удвоения  $E_i^\Lambda(v, J)$  каждой из компонент использовалось следующее выражение [21]:

$$E_1^\Lambda(v, J) = -2p(J + 1/2) - E_2^\Lambda(v, J), \quad (24)$$

$$E_2^\Lambda(v, J) = -\left[4q/\left(\frac{A_v}{B_v} - 2\right) + 2p/\left(\frac{A_v}{B_v} - 2\right)^2\right]_z, \quad (25)$$

$$z = (J - 1/2)(J + 1/2)(J + 3/2).$$

В соотношениях (23)–(25) влияние центростремительного искажения на постоянные  $A_v, p, q$  не учитывалось, а постоянная спин-вращательного взаимодействия  $\gamma_v$  приравнивалась к нулю.

## Интенсивности линий

Интенсивность спектральной линии поглощения  $S_a^b$ , соответствующая переходу молекулы из состояния  $a = \{nv\Lambda\Sigma J\Omega_i M\}$  в состояние  $b = \{n'v'\Lambda'\Sigma'J'\Omega_k M'\}$  в дипольном приближении пропорциональна вероятности этого перехода  $W_{a \rightarrow b}$ , которая определяется следующим выражением:

$$W_{a \rightarrow b} = |\langle \Psi_b | \mu_z | \Psi_a \rangle|^2, \quad (26)$$

где  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  — полные волновые функции нижнего и верхнего состояний;  $\mu_z$  — компонента дипольного момента молекулы в пространственно фиксированной системе координат. Так как в статье рассматриваются колебательно-вращательные переходы внутри вырожденного электронного состояния  ${}^2\Pi$ , то для состояний, обозначенных как «*a*» и «*b*», выполняются условия  $\Delta\Lambda = 0, \Delta\Sigma = 0$ . Взаимодействие вращательного движения с орбитальным снимает запрет для проекций спина ( $\Delta\Sigma = 0$ ) и делает разрешенными переходы между компонентами  ${}^2\Pi_{3/2} \leftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ . Для переходов между вращательными уровнями энергии будут выполняться правила отбора:  $\Delta J = 0, \pm 1, + \leftrightarrow -$  или «*e*»  $\leftrightarrow$  «*f*» или «*c*»  $\leftrightarrow$  «*d*».

Компонента дипольного момента молекулы в пространственно фиксированной системе координат  $\mu_z$  связана с дипольным моментом  $\mu(q)$ , ориентированным по оси двухатомной молекулы, и направляющими косинусами  $\phi_z$ :

$$\mu_z = \phi_z \mu(q). \quad (27)$$

Как следует из соотношения (26), для определения вероятностей переходов необходимым является знание полной волновой функции состояния и функции дипольного момента, представляемой обычно в виде ряда по нормальным координатам. Поэтому вычисление вероятностей переходов представляет собой достаточно сложную задачу, в которой для учета внутримолекулярных взаимодействий применяются различные формулировки теории возмущений. Как правило, в выражении (26) выделяют фактор Хёня—Лондона, обозначая его  $S_R$ , который представляет собой квадрат матричных элементов от направляющих косинусов с учетом суммирования по магнитному квантовому числу. Часто фактор Хёня—Лондона носит название вращатель-

ной силы линий. Вероятность перехода (26) может быть записана в виде [22]:

$$W_{a \rightarrow b} = S_R M^2(v, J, \Omega_i \rightarrow v', J', \Omega_k),$$

где  $M(v, J, \Omega_i \rightarrow v', J', \Omega_k)$  – радиальный матричный элемент дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат:

$$M(v, J, \Omega_i \rightarrow v', J', \Omega_k) = \langle vJ\Omega_i | \mu(q) | v'J'\Omega_k \rangle. \quad (28)$$

Для молекул, находящихся в состоянии  ${}^2\Pi$ , в настоящее время реализуются две методики расчета вероятностей переходов. По хронологии первая методика заключается в применении формализма эффективных операторов: гамильтониана и дипольного момента. Она позволяет, используя теорию возмущений, связать параметры исходных моделей эффективного дипольного момента, определяемые из обработки экспериментальных значений интенсивностей, с функцией дипольного момента молекулы. Вероятность перехода (26) в таком подходе может быть представлена [22]:

$$W_{a \rightarrow b} = S_R M^2(v \rightarrow v') F_{v \rightarrow v'}^2(m), \quad (29)$$

где  $M(v \rightarrow v')$  – матричный элемент дипольного момента по колебательным волновым функциям, или момент перехода;  $F_{v \rightarrow v'}(m)$  – фактор, учитывающий колебательно-вращательное взаимодействие, или так называемый фактор Германа–Уоллиса [22–25]:

$$F_{v \rightarrow v'}(m) = 1 + Cm + Dm^2 + \dots, \quad (30)$$

где

$$m = J' = J + 1 \text{ для } R\text{-ветви,}$$

$$m = -J' = J - 1 = -J \text{ для } P\text{-ветви.}$$

Параметры  $C$ ,  $D$  и т.д. зависят от молекулярных постоянных, и их называют коэффициентами Германа–Уоллиса. Заметим, что с ростом разности колебательных квантовых чисел верхнего и нижнего состояний  $\Delta v = v' - v$  растет порядок вкладов теории возмущений, которые необходимо рассматривать при определении вероятности переходов.

Для молекул, находящихся в синглетных состояниях, известны аналитические соотношения для вычисления вероятностей переходов с различными  $\Delta v$ , реализован алгоритм расчета вероятностей колебательно-вращательных переходов для любых обертонов [17]. Такой алгоритм может быть реализован, если известны функция дипольного момента и силовое поле молекулы.

Выражение (29) обычно используется при обработке экспериментальных данных, а параметры  $M(v \rightarrow v')$ ,  $C$ ,  $D$  находятся непосредственной подгонкой с помощью метода наименьших квадратов под экспериментальные значения интенсивностей.

Для молекул, находящихся в состоянии  ${}^2\Pi$ , наблюдаются основные  ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$  колебательно-вращательные переходы и спутные переходы  ${}^2\Pi_{1/2} \rightleftharpoons {}^2\Pi_{3/2}$ . Для определения вероятностей как основных, так и спутных переходов на практике используют выражение (29). Соотношение для вращательных сил линий не годятся, рассчитывая матричные элементы в базе волновых функций эффективного спин-вращательного гамильтониана [1, 21, 26], выражения для них приведены в табл. 2.

Для радиального матричного элемента используют соотношения, справедливые для молекул в состоянии  $\Sigma$ . Такое приближение выполняется, когда влиянием спин-орбитального взаимодействия в моменте перехода можно пренебречь [27–28]. При обработке экспериментальных данных соотношения (29) и (30) также сохраняют свою силу, а параметры фактора Германа–Уоллиса находятся для основных переходов по отдельности [29–32].

Пренебрежение влиянием орбитального движения на моменты переходов является оправданным для значений квантового числа  $J \approx 15$ , когда возрастает колебательно-вращательное взаимодействие, но может быть существенным для малых значений  $J$ , как это наблюдается для молекулы ОН. Соотношения для моментов переходов  $\Delta v = 1, 2$  с учетом влияния колебательно-вращательного и спин-орбитального взаимодействия впервые были записаны в [26, 33]. Рассмотрим более подробно применение метода эффективных операторов для расчета моментов переходов двухатомных молекул в состоянии  ${}^2\Pi$ .

Известно, что метод эффективного дипольного момента [24, 34] существенно облегчает процедуру расчета вероятностей переходов, заменяя вычисление матричных элементов дипольного момента молекулы (26) по точным волновым функциям:

$$\langle \Psi_a | \mu_Z | \Psi_b \rangle = {}^{eff} \langle \Psi_a | \tilde{\mu}_Z | \Psi_b \rangle {}^{eff} \quad (31)$$

на вычисление матричных элементов от преобразованного дипольного момента по эффективным волновым функциям. В рассматриваемом случае

Таблица 2

Факторы Хёнля–Лондона, или вращательные силы линий  $S_R$

Колебательно-вращательные переходы	Основные полосы	Спутные полосы
	${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ $\Omega_i \rightarrow \Omega_i$	${}^2\Pi_{1/2} \rightleftharpoons {}^2\Pi_{3/2}$ , $\Omega_i \rightleftharpoons \Omega_k$
$vJ \rightarrow v'J + 1$ R-ветвь	$\frac{(J+1)^2 - \Omega_i^2}{J+1}$	$\frac{1}{J+1} \left\{ {}_1C_{v'-1}^{J+1} {}_2C_v^J [(J+1)^2 - \Omega_k^2]^{1/2} - {}_1C_{v'}^J {}_2C_{v'+1}^{J+1} [(J+1)^2 - \Omega_i^2]^{1/2} \right\}^2$
$vJ \rightarrow v'J - 1$ P-ветвь	$\frac{J^2 - \Omega_i^2}{J}$	$\frac{1}{J} \left\{ {}_1C_{v'-1}^{J-1} {}_2C_v^J [J^2 - \Omega_k^2]^{1/2} - {}_1C_{v'}^J {}_2C_{v'-1}^{J-1} [J^2 - \Omega_i^2]^{1/2} \right\}^2$
$vJ \rightarrow v'J$ Q-ветвь	$\frac{(2J+1)\Omega_i^2}{J(J+1)}$	$\frac{2J+1}{J(J+1)} \left\{ {}_1C_{v'-1}^J {}_2C_v^J [\Omega_k] - {}_1C_{v'}^J {}_2C_{v'}^J [\Omega_i] \right\}^2$

$|\Psi(\Omega_i, J)\rangle^{eff}$  – собственные функции эффективного спин-вращательного гамильтониана для состояния  ${}^2\Pi$ , представленного соотношениями (17)–(22), записываются как линейные комбинации волновых функций состояний  ${}^2\Pi_{3/2}$  и  ${}^2\Pi_{1/2}$ :

$$|\Psi(\Omega_i, J)\rangle^{eff} = |v\Omega_i J_f^e\rangle^{eff} = \sum_i {}_i C_v^J(e) |v\rangle |{}^2\Pi_i J\Omega_i^e\rangle. \quad (32)$$

Индексы  $(e)$  соответствуют обозначению четной и нечетной функций;  $|v\rangle$  – волновые функции гармонического осциллятора;  $|{}^2\Pi_i J\Omega_i^e\rangle$  – симметризованные вращательные волновые функции;  ${}_i C_v^J(e)$  – коэффициенты смешивания волновых функций, или собственные векторы, которые находятся из диагонализации матрицы эффективного гамильтониана, т.е. при обработке центров линий либо уровней энергии. Обычно при расчетах коэффициентов смешивания  $\Lambda$ -удвоением пренебрегают, поэтому в дальнейшем индексы « $e$ » и « $f$ » у коэффициентов смешивания опускаем.

В явном виде выражения для эффективных волновых функций имеют вид:

$$\begin{aligned} & |\Psi(\Omega = 3/2, J)\rangle^{eff} = \\ & {}_1 C_v^J |v\rangle |{}^2\Pi_{3/2} J\Omega = 3/2\rangle + {}_2 C_v^J |v\rangle |{}^2\Pi_{1/2} J\Omega = 1/2\rangle, \\ & |\Psi(\Omega = 1/2, J)\rangle^{eff} = \\ & = {}_1 C_v^J |v\rangle |{}^2\Pi_{1/2} J\Omega = 1/2\rangle - {}_2 C_v^J |v\rangle |{}^2\Pi_{3/2} J\Omega = 3/2\rangle. \end{aligned} \quad (33)$$

Аналитическая диагонализация матрицы эффективного гамильтониана позволяет записать явные выражения для собственных векторов этой матрицы, когда  $\Lambda$ -удвоением пренебрегают [1, 21]:

$$\begin{aligned} {}_1 C_v^J &= [(X_v - 2 + A_v/B_v)/2X_v]^{1/2}, \\ {}_2 C_v^J &= [(X_v + 2 - A_v/B_v)/2X_v]^{1/2}, \\ X_v &= [4(J + 1/2)^2 + A_v/B_v(A_v/B_v - 4)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (34)$$

Оператор эффективного дипольного момента  $\check{\mu}_Z$  в (31) связан с проекцией дипольного момента  $\mu_Z$  теми же унитарными преобразованиями, которым подвергается и колебательно-вращательный гамильтониан молекулы  $H$ :

$$\check{\mu}_Z = \dots e^{iS_2} e^{iS_1} \mu_Z e^{-iS_1} e^{-iS_2} \dots \quad (35)$$

Здесь операторы преобразований – генераторы  $S_1$  и  $S_2$ . Так как для двухатомных молекул в вероятностях переходов можно выделить вращательные силы линий и радиальный матричный элемент (28), то это позволяет применять операторный метод к вычислению радиального матричного элемента и избежать сложных коммутаций вращательных операторов с направляющими косинусами.

Таким образом, радиальный матричный элемент сводится к вычислению матричных элементов по собственным функциям гармонического осциллятора

$$M(v, J, \Omega_i \rightarrow v', J', \Omega_k) = {}_0 \langle v' | \check{\mu}(J, J', \Omega_i | v') \rangle_0$$

от преобразованного оператора дипольного момента. Так же как и для гамильтониана, рассматривается  $k$ -кратно преобразованный оператор дипольного момента и выделяются члены разного порядка по параметру малости. Оператор преобразованного дипольного момента раскладывается в ряд по малому параметру  $\lambda$ :

$$\check{\mu}(J, J', \Omega_i) = M_0 + \lambda \check{M}_1(J, J', \Omega_i) + \lambda^2 \check{M}_2(J, J', \Omega_i) + \dots + \lambda^n \check{M}_n(J, J', \Omega_i). \quad (36)$$

Использование представления вторичного квантования с колебательными операторами рождения  $\mathbf{a}^+$  и уничтожения  $\mathbf{a}$  позволяет (35) представить в виде разложения по «обертонам» [17, 24], где каждый оператор  $n$ -го «обертон» имеет отличные от нуля матричные элементы только с фиксированным  $\Delta v = n$ . Поэтому для получения радиальных матричных элементов переходов  $(v, J\Omega_i) \rightarrow (v + \Delta v, J'\Omega_i)$  достаточно построить оператор  $n$ -го обертон.

В [26] получен однократно преобразованный оператор дипольного момента  $\check{\mu}(J, J', \Omega_i)$  для состояния  ${}^2\Pi$  и записаны соотношения для радиальных матричных элементов переходов  $\Delta v = 1, 2$  с учетом спин-орбитального взаимодействия (Приложение 3). Приведенные в работе [26] соотношения для радиального матричного элемента легко представляются в виде момента перехода для рассматриваемой полосы и фактора Германа–Уоллиса, в котором переопределено значение  $m$ .

Второй подход, который реализуется для расчета вероятностей переходов, заключается в проведении численных расчетов [35, 36]. Точные волновые функции состояний  ${}^2\Pi_{1/2}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}$  находятся путем численного решения уравнения Шредингера для молекулы в состоянии  ${}^2\Pi$  [37, 38]. При этом решении могут быть использованы различные формы представления потенциала. Считается, что наиболее точные волновые функции получаются при использовании потенциала RKR (Ридберг–Клейн–Рис) [28]. Имеющиеся *ab initio* данные о поверхности дипольного момента либо Паде-аппроксиманты функции дипольного момента обеспечивают расчеты вероятностей переходов [28]. Такие численные расчеты центров и интенсивностей линий молекул, находящихся в состоянии  ${}^2\Pi$ , заполняют известные базы данных HITRAN и HITEMP.

## Заключение

В данной статье представлены известные на настоящий момент методы и модели описания спектров двухатомных молекул, находящихся в состоянии  ${}^2\Pi$ . Автор не ставил своей целью указать наилучшие из них, так как специфика задачи и молекулы определяет выбор модели. Следует отметить, что имеющаяся модель эффективного гамильтониана позволяет находить уровни энергий, с учетом  $\Lambda$ -удвоения, с экспериментальной точностью в пределах  $v = 0$  ( $J \approx 60,5$ ) и  $v = 22$  ( $J \approx 35,5$ ) для молекулы NO, а для молекулы OH предел по  $v = 10$  и  $J \approx 35,5$ . Проблемой в расчетах интенсивностей линий остается функция дипольного момента моле-

кулы. Известно, что *ab initio* расчеты поверхностей дипольного момента пока не позволяют воспроизводить интенсивности с экспериментальной точностью. Для более точных расчетов требуются знания функции дипольного момента. Поэтому при обработке экспериментальных значений интенсивностей линий пользуются моделью (28), которая обеспечивает экспериментальную точность и простую физическую интерпретацию возникающих в молекуле взаимодействий.

### Приложение 1

Параметры  $\Lambda$ -удвоения, возникающие при учете взаимодействия между  ${}^2\Pi$ - и  ${}^2\Sigma^{\pm}$ -состояниями

$$o_v^{\Pi} = \frac{1}{2} \sum_{n',v'} \frac{\langle n^2\Pi v J | A(r)L_+ | n'^2\Sigma v' J \rangle^2}{E_{nvJ} - E_{n'v'J}};$$

$$p_v^{\Pi} = 2 \sum_{n',v'} \frac{\langle n^2\Pi v J | A(r)L_+ | n'^2\Sigma v' J \rangle \langle n^2\Pi v J | B(r)L_+ | n'^2\Sigma v' J \rangle}{E_{nvJ} - E_{n'v'J}};$$

$$q_v^{\Pi} = 2 \sum_{n',v'} \frac{\langle n^2\Pi v J | B(r)L_+ | n'^2\Sigma v' J \rangle^2}{E_{nvJ} - E_{n'v'J}}.$$

### Приложение 2

Матричные элементы эффективного спин-вращательного гамильтониана Брауна [10]

Диагональные матричные элементы, не зависящие от квантового числа  $J$ :

$${}^{ef} \langle n v {}^2\Pi_{1/2} J M | H^{eff} | n v {}^2\Pi_{1/2} J M \rangle^{ef} =$$

$$= T_e + G_v - \frac{A_v}{2} - \gamma_v;$$

$${}^{ef} \langle n v {}^2\Pi_{3/2} J M | H^{eff} | n v {}^2\Pi_{3/2} J M \rangle^{ef} =$$

$$= T_e + G_v + A_v/2.$$

Диагональные матричные элементы, имеющие зависимость от квантового числа  $J$ :

$${}^{ef} \langle n v {}^2\Pi_{1/2} J M | H^{eff} | n v {}^2\Pi_{1/2} J M \rangle^{ef} =$$

$$= (B_v - A_{Jv}/2)(x+2) - (\gamma_{Jv}/2)(3x+4) -$$

$$- D_v[(x+1)(x+4)] + H_v[(x+1)(x^2+8x+8)] \mp$$

$$\mp \frac{1}{2}\{p_v + p_{Jv}(x+2)\}(J+1/2) \mp$$

$$\mp \frac{1}{2}\{q_v + q_{Jv}(3x+4)\}(J+1/2);$$

$${}^{ef} \langle n v {}^2\Pi_{3/2} J M | H^{eff} | n v {}^2\Pi_{3/2} J M \rangle^{ef} =$$

$$= (B_v - A_{Jv}/2 - \gamma_{Jv}/2)x - D_v[(x+1)x] +$$

$$+ H_v[x(x+1)(x+2)] \mp \frac{1}{2}\{q_{Jv}x\}(J+1/2).$$

Недиагональные матричные элементы:

$${}^{ef} \langle n v {}^2\Pi_{3/2} J M | H^{eff} | n v {}^2\Pi_{1/2} J M \rangle^{ef} =$$

$$= \{-B_v + \gamma_v/2 + (1/2)\gamma_{Jv}(x+2) + 2D_v(x+1) -$$

$$- H_v(x+1)(3x+4) \pm (1/4)p_{Jv}(J+1/2) \pm$$

$$\pm (1/2)[q_v + q_{Jv}(x+2)](J+1/2)\}(x)^{1/2};$$

Обозначения такие же, как в основном тексте, верхний знак соответствует четному состоянию « $e$ », а нижний нечетному состоянию « $f$ ».

### Приложение 3

Радиальные матричные элементы для колебательно-вращательных переходов между компонентами  ${}^2\Pi_i$  и  ${}^2\Pi_k$  состояния  ${}^2\Pi$

$$M(v, J, \Omega_i \rightarrow v+1, J', \Omega_i) = \sqrt{\frac{(v+1)}{2}} \{\mu_1 + \mu_0 \beta^3 (F_i - F_i')\},$$

$$M(v, J, \Omega_i \rightarrow v+1, J', \Omega_k) =$$

$$= \sqrt{\frac{(v+1)}{2}} \{\mu_1 + \mu_0 \beta^3 (F_i - F_k') + \mu_0 (-1)^i A_1 / 2\omega\},$$

$$M(v, J, \Omega_i \rightarrow v+2, J', \Omega_i) =$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{(v+1)(v+2)} \{\mu_2 + \mu_1 [\alpha_1 + \beta^3 (F_i - F_i')] -$$

$$- (\mu_0/2) [(\frac{3}{2}\beta^4 - \alpha_1 \beta^3)(F_i - F_i') + \beta^6 (F_i - F_i')^2]\},$$

$$M(v, J, \Omega_i \rightarrow v+2, J', \Omega_k) =$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{(v+1)(v+2)} \{\mu_2 + \mu_1 [\alpha_1 + \beta^3 (F_i - F_k')] -$$

$$- (\mu_0/2) [(\frac{3}{2}\beta^4 - \alpha_1 \beta^3)(F_i - F_k') + \beta^6 (F_i - F_k')^2] -$$

$$- \frac{(-1)^i \mu_0}{2\omega} [A_2 + A_1 \alpha_1 - A_1 \beta^3 (F_i - F_k')]\},$$

где

$$F_i = f - \Omega_i + 1/2, \quad f = J(J+1),$$

$$i = 1, \quad \Omega_i = 3/2, \quad i = 2, \quad \Omega_i = 1/2.$$

1. James T.S. Intensity of the forbidden  $X^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$  Satellite Bands in the Infrared Spectrum of Nitric Oxide // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 3. P. 762–771.
2. Van Vleck J.H. The coupling of angular momentum vectors in molecules // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. N 3. P. 213–227.
3. Freed K.F. Theory of the hyperfine structure of molecules: Application to  ${}^2\Pi$  states of diatomic molecules intermediate between Hund's cases (a) and (b) // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 11. P. 4214–4241.
4. Meerts W.L., Dymanus A. The hyper fine  $\Lambda$ -doubling spectra of  ${}^{14}\text{N} {}^{16}\text{O}$  and  ${}^{15}\text{N} {}^{16}\text{O}$  // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 44. N 2. P. 320–346.
5. Veseth L. Hund's coupling case (c) in diatomic molecules. I. Theory // J. Phys. B. 1973. V. 6. N 8. P. 1473–1483.
6. Zare R.N., Schmeltekopf A.L., Harrop W.J., Albritton D.L. A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of RKR potentials // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 46. N 1. P. 37–66.
7. Brown J.M., Milton D.J. Spin-dependent interactions for linear molecules in  $S$  states of quartet and higher multiplicity // Mol. Phys. 1976. V. 31. N 2. P. 409–422.
8. Femenias J.L. Etude des molecules diatomiques. Part I. Hamiltonians // Can. J. Phys. 1977. V. 55. N 20. P. 1733–1774.



9. Destombes J.L., Marliere C., Rohart F. A unique model for the interpretation of OH vibrational ground state spectra.  $\Lambda$ -doubling hyperfine structure, pure rotational spectrum, and  $A^2\Sigma - X^2\Pi$  (0,0) electronic band analysis // *J. Mol. Spectrosc.* 1977. V. 67. N 1–3. P. 93–117.
10. Brown J.M., Colbourn E.A., Watson J.K.G., Wayne F.D. An Effective Hamiltonian for diatomic molecules. Ab initio calculations of parameters of  $\text{HCl}^+$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 74. P. 294–318.
11. Макушкин Ю.С., Тютчев Вл.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 236 с.
12. Amiot C., Bacis R., Guelachvili G. Infrared study of the  $X^2\Pi$   $v = 0, 1, 2$ , levels of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . Preliminary results on the  $V = 0, 1, 2$  levels of  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ , and  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  // *Can. J. Phys.* 1978. V. 56. N 3. P. 251–265.
13. Kovacs I. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. New York: American Elsevier, 1969. 320 p.
14. Van Vleck J.H. On  $\sigma$ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules // *Phys. Rev.* 1929. V. 33. N 1. P. 467–506.
15. Watson J.G. The Isotope dependence of the equilibrium rotational constants in  $^1\Sigma$  states of diatomic molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 45. N 1. P. 99–113.
16. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. Isotopic dependence of Born–Oppenheimer breakdown effects in diatomic hydrides: The  $B^1\Sigma^+$  and  $X^1\Sigma^+$  states of HF and DF // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 142. N 2. P. 254–278.
17. Величко Т.И., Галин В.Г., Макушкин Ю.С., Тютчев Вл.Г. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Общий алгоритм и применение к двухатомным молекулам. Новосибирск: Наука, 1986. 189 с.
18. Hougen J.T. The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules. N.B.S. Monograph 115. U.S. Government printing office, Washington, D. C., 1970. 52 p.
19. Watson J.K.G. Rotational line intensities in  $^3\Sigma^-1\Sigma$  electronic transitions // *Can. J. Phys.* 1968. V. 46. N 1. P. 1637–1643.
20. Amiot C., Maillard J.-P., Chauville J. Fourier spectroscopy of the OD infrared spectrum. Merge of electronic, vibration-rotation, and microwave spectroscopic data // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 87. N 1. P. 196–218.
21. Goldman A., Schmidt S.C. Infrared spectral line parameters and absorption calculations of NO at atmospheric and elevated temperatures for  $\Delta V = 1$  bands region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1975. V. 15. N 2. P. 127–138.
22. Herman R., Wallis R.F. Influence of vibration-rotation bands of diatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. N 4. P. 637–646.
23. Tipping R.H., Herman R.M., Short S. High-accuracy wavefunctions and matrix elements for vibration-rotational states of diatomic molecules using the Dunham potential // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. N 1. P. 590–600.
24. Макушкин Ю.С., Тютчев Вл.Г. Вероятности колебательно-вращательных переходов двухатомных молекул // *Оптика и спектроскопия.* 1974. Т. 37. Вып. 1. С. 59–66.
25. Bouanich J.P., Brodbeck C. Vibration-rotation matrix elements for diatomic molecules; Vibration-rotation functions  $F_v^v(m)$  for CO // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1976. V. 16. N 2. P. 153–163.
26. Войцеховская О.К., Сулакишина О.Н. Вероятности колебательно-вращательных переходов двухатомных стабильных радикалов // *Оптика и спектроскопия.* 1984. Т. 57. С. 430–433.
27. Chandraiah G., Cho C.W. A study of the fundamental and first overtone bands of NO in No-rare gas mixtures at pressures up to 10,000 PSI // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 47. N 1. P. 134–147.
28. Chackerian C., Goorvitch Jr.D., Benidar A., Farrend R., Guelachvili G., Martin P.M., Abrams M.C., Davis S.P. Rovibrational intensities and electric dipole moment function of the  $X^2\Pi$  hydroxyl radical // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1992. V. 48. N 5–6. P. 667–673.
29. Spenser M.N., Chackerian C., Giver Jr., and L.P., Brown L.R. The Nitric oxide fundamental band: frequency and shape parameters for rovibrational lines // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 165. P. 506–524.
30. Dana V., Mandin J.-Y., Coudert L.H., Badaoui M., Le Roy F., Guelachvili G. and Rothman L.S.,  $\Lambda$ -Splitting and line intensities in the 2 $\leftarrow$ 1 hot band of Nitric Oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 165. P. 525–540.
31. Mandin J.-Y., Dana V., Coudert L.H., Badaoui M., Le Roy F., Morillon-Chapey M., Farreng R., Guelachvili G. Line positions and intensities in the fundamental 1 $\leftarrow$ 0 forbidden  $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$  and  $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{1/2}$  subbands of nitric oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 167. P. 262–271
32. Mandin J.-Y., Dana V., Regalia L., Barbe A., and Von der Heyden P.  $\Lambda$  Splitting and lineintensities in the 2 $\leftarrow$ 1 hot band of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ : The spectrum of the nitric oxide in the first overtone region // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187. N 2. P. 200–205.
33. Femenias J.L. Etude des molecules diatomiques. Part II. Intensites // *Can. J. Phys.* 1977. V. 55. P. 1775–1786.
34. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // *Molecular Spectroscopy: Morden Research.* Academic Press, 1985. V. 3. P. 70–117.
35. Goldman A., Schoenfeld W.G., Goorvitch Jr.D., Chackerian C., Dothe Jr. and H., Melen F., Abrams M.C., Selby J.E.A. Update line parameters for OH  $X^2\Pi - X^2\Pi(v'', v')$  transitions. // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 59. N 3–5. P. 453–469.
36. Goldman A., Broun L.R., Schoenfeld W.G., Spenser M.N., Chackerian C., Giver Jr., Dothe H., Rinsland C.P., Coudert L.H., Dana V., Mandin J.-Y. Nitric oxide line parameters: Review of 1996 HITRAN update and new results // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60. N 5. P. 825–838.
37. Goorvitch Jr.D., Galant D.C., Schrodinger's radial equations: solution by extrapolation // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1992. V. 47. N 4. P. 391–399.
38. Goorvitch Jr.D., Galant D.C. The solution of coupled Schrodinger equations: solution by Extrapolation // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1992. V. 47. N 5. P. 505–513.

**O.N. Sulakshina. Theoretical treatment of vibrational-rotational spectra of diatomic stable radicals in the  $^2\Pi$  state.**

The paper summarizes models of effective operators (Hamiltonian and dipole moment) considered in the literature. These models are used for theoretical treatment of spectra of diatomic molecules in the non-singlet  $^2\Pi$  state. Matrix elements of effective operators obtained in basis set wave functions appropriate to Hund's case (a) coupling are presented.