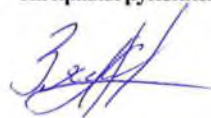


На правах рукописи



Зятыкова Анастасия Георгиевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОТОПОВ ДИОКСИДА СЕРЫ И ЭТИЛЕНА**

01.04.05. – Оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата

Физико-математических наук

Томск — 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент Бехтерева Елена Сергеевна

Официальные оппоненты:

Быков Александр Дмитриевич, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярной спектроскопии, главный научный сотрудник

Краснощек Сергей Вадимович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», лаборатория строения и квантовой механики молекул кафедры физической химии, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 26 сентября 2019 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.02, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, 7, аудитория 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:



Фомченко Анна Леонидовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Прогресс, достигнутый в последние годы в экспериментальной спектроскопии терагерцовой, микроволновой, инфракрасной и видимой областей вызван разработкой и использованием приборов высокой точности, основанных на лазерных технологиях и методах Фурье-спектроскопии. Современные колебательно-вращательные спектры позволяют получить намного больше точной экспериментальной информации о параметрах спектральных линий, в сравнении с более ранними работами. Как следствие, возникает необходимость в разработке новых, а также модернизации уже известных теоретических методов, используемых в колебательно-вращательной спектроскопии, поскольку извлекаемая из экспериментальных спектров высокоточная информация должна обеспечить надежную базу для определения фундаментальных параметров молекул, таких, как структурные параметры, внутримолекулярное силовое поле, дипольный момент. Таким образом, спектроскопические данные высокой точности содержат информацию о фундаментальных характеристиках молекул, которые определяют их физико-химические свойства.

Значимую роль в определении фундаментальных свойств молекул имеет исследование колебательно-вращательных спектров изотопически замещенных молекул. Как показывает анализ, исследование спектров только «материнской» молекулы, к примеру этилена или метана, не является достаточным для полного определения всех параметров силового поля молекулы, поскольку зачастую в силу более высокой симметрии нет возможности получить информацию о ряде состояний (и, как следствие, о ряде параметров) в силу того, что переходы на них в поглощении запрещены по симметрии и единственным способом получения недостающей информации является исследование спектров различных изотопических производных более низкой симметрии. Таким образом, исследования спектров изотопологов молекул являются комплементарными при определении внутренней динамики молекул. Следуя этим рассуждениям, в диссертации сделан акцент на исследовании колебательно-вращательных спектров изотопологов молекул этилена и диоксида серы.

Исследование характеристик поглощения молекул является еще одним важным моментом анализа колебательно-вращательных спектров, поскольку имеет выход на практические прикладные задачи, связанные с определением количества вещества в среде и ее макро-параметров. Информация об интенсивностях линий, полученная, с одной стороны путем дистанционного зондирования, с другой стороны на основе теоретического расчета, позволяет определять макропараметры среды, такие как давление, концентрация исследуемого газа и температура. Такой подход чрезвычайно важен для задач астрофизики, планетологии и атмосферной оптики. При этом извлечение информации об интенсивностях линий из колебательно-вращательных спектров является нетривиальной задачей с точки зрения экспериментальных и теоретических исследований.

В настоящее время довольно активно развиваются и широко используются квантово-химические методы расчета внутримолекулярного силового поля и дипольного момента. Однако, как показывает анализ, точность данных, полученных на основе *ab initio* расчетов, в настоящее время, не является удовлетворительной, в сравнении с экспериментальной, а также не является достаточной для предсказания как положений линий, так и их интенсивностей в особенности для молекул, содержащих большое количество атомов. Вместе с тем, развитые в колебательно-вращательной спектроскопии модели эффективных операторов (модель эффективного гамильтониана и модель эффективного оператора дипольного момента) позволяют описывать положения линий и интенсивности с точностями, сравнимыми с экспериментальной погрешностью в определении соответствующих величин. Как правило, при определении интенсивностей в рамках модели эффективного оператора дипольного момента среднее отклонение расчета от эксперимента составляет несколько процентов. Однако, не всегда точность воспроизведения экспериментальных данных является показателем корректного определения набора параметров эффективного дипольного момента. Возникают случаи, когда в процессе решения обратной задачи параметры начинают сильно коррелировать друг с другом, при этом вероятность получения набора физически необоснованных параметров возрастает. Чтобы избежать подобного рода ситуаций необходимо каким-либо образом определить значения данных параметров и использовать рассчитанные значения в качестве первого приближения. В диссертационной работе, на основе использования операторной теории возмущений и теории симметрии, получен ряд формул, определяющих параметры разложения эффективного дипольного момента для замещения $XYZ \leftarrow XY_2$ как функций фундаментальных параметров.

В диссертации обсуждается проблема определения компонентного состава изотопологов в газовой смеси. Необходимо заметить, что знание правильного процентного соотношения молекул в газовой смеси позволит избежать ошибки при определении экспериментальных значений интенсивностей спектральных линий. Для решения этой проблемы в диссертации предложен спектроскопический метод определения парциального давления, который позволяет с точностью порядка 2% определять концентрацию веществ в газовой смеси.

Предложенные в работе методы и выполненные исследования являются актуальными, поскольку призваны сделать проблему исследования интенсивностей однозначной и корректной. Их появление своевременно в связи с возросшими, в последнее время, потребностями в высокоточной информации, необходимой для целей астрофизики и газоанализа.

Исходя из вышеизложенного **целью настоящей работы** является экспериментальное и теоретическое исследование количественных характеристик колебательно-вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка на примере изотопически замещенных молекул этилена и диоксида серы.

В ходе реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Провести анализ тонкой структуры спектров высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$, зарегистрированных с характеристиками существенно лучшими, чем ранее, в диапазоне $1350-1950\text{ см}^{-1}$ с целью получения новой информации о возбужденных состояниях этой молекулы;
- Выполнить теоретическую оценку параметров в разложении эффективного дипольного момента с использованием методов операторной теории возмущений и теории изотопозамещения для молекул типа- $XY_2(C_{2v})$ и $XYZ(C_s)$. На этой основе, разработать алгоритм и создать программу на аналитическом языке программирования MAPLE. Проверить корректность разработанных программных средств для изотопологов диоксида серы: $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$;
- Разработать метод оценки парциального давления изотопологов диоксида серы, входящих в экспериментальный образец с использованием основных принципов теории изотопозамещения и Фурье-спектроскопии;
- Определить параметры в разложении эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}SO_2$, используя в качестве исходных данных экспериментальную информацию об интенсивностях спектральных линий и предложенный метод оценки процентного содержания изотопологов в экспериментальном образце;
- Исследовать слабые «горячие» полосы $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ и $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ молекулы $^{32}S^{16}O^{18}O$ с целью получения новой информации о колебательно-вращательных состояниях (021) и (111).

Научные положения, выносимые на защиту:

- Аналитические выражения для параметров (${}^i\mu_1, {}^i\mu_4, {}^i\mu_5, {}^i\mu_9, {}^i\mu_{12}, {}^i\mu_{14}$) в разложении эффективного дипольного момента молекул типа- XYZ симметрии C_s позволяют предсказывать их численные значения в среднем с погрешностью 6 %;
- Спектроскопические параметры сильновзаимодействующих состояний молекулы транс- $C_2H_2D_2$, с учетом резонансов Кориолиса (C_x -, C_y - и C_z) и Ферми, позволяют воспроизводить положения спектральных линий в диапазоне $1350-1950\text{ см}^{-1}$ с точностью $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$;
- Оценка концентрации отдельных изотопологов диоксида серы в смеси позволяет определять их процентное содержание с точностью порядка 1-2%.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается строгостью математических моделей и согласованностью рассчитанных и экспериментальных результатов. В случаях, когда имеют место расхождения расчетных и экспериментальных значений, проведен детальный анализ и приведены обоснованные выводы.

В диссертационной работе выполнены исследования, определяющие ее **научную новизну работы**:

- Впервые исследована система пяти сильно взаимодействующих состояний молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в спектральном диапазоне 1350-1950 cm^{-1} ;
- Впервые для полосы $\nu_7+\nu_8$ были определены переходы b -типа, а для полос $\nu_8+\nu_{10}$ и $\nu_6+\nu_7$ найдены запрещенные по симметрии переходы d -типа;
- Впервые в аналитической форме получены параметры в разложении эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ (C_s симметрии);
- Проведен численный анализ параметров эффективного дипольного момента ранее экспериментально неисследованных фундаментальных колебательных состояний молекулы $^{32}S^{16}O^{18}O$;
- Предложен новый метод оценки парциального давления (концентрации) изотопологов диоксида серы, содержащихся в экспериментальном образце с высокой точностью (на уровне 1-2%);
- Впервые получены параметры эффективного дипольного момента колебательного состояния (010) молекулы $^{34}SO_2$;
- Впервые для молекулы $^{32}S^{16}O^{18}O$ наблюдаются слабые колебательно-вращательные переходы в «горячих» полосах $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ и $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$. Определены параметры эффективного гамильтониана для состояний (021) и (111).

Научная ценность:

- Получена зависимость параметров первого и второго порядков в разложении эффективного дипольного момента для изотопозамещения $XYZ \leftarrow XY_2$ от фундаментальных параметров «материнской» молекулы;
- Разработан и реализован метод оценки парциального давления изотопологов диоксида серы в газовой смеси.

Практическая значимость:

- Информация о спектроскопических параметрах молекул транс- $C_2H_2D_2$, $^{34}SO_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$, полученная на основе анализа колебательно-вращательных спектров, позволяет предсказывать положения линий в ранее не исследованных спектральных диапазонах этих молекул;
- Полученная высокоточная информация об интенсивностях переходов, принадлежащих полосе ν_2 молекулы $^{34}SO_2$, является существенным дополнением к банкам спектроскопической информации HITRAN и GEISA;
- Аналитические выражения, определенные для параметров эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ, позволяют предсказывать значения интенсивностей фундаментальных колебательно-вращательных полос молекул типа-XYZ (C_s симметрии);
- Программа, разработанная на языке аналитического программирования MAPLE применительно к молекулам $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$ позволяет оценивать значения параметров эффективного дипольного момента. Программа может применяться для любых молекул типа $XY_2(C_{2v})$ и $XYZ(C_s)$ и может быть модифицирована для молекул,

содержащих более четырех атомов. Фундаментальные параметры «материнской» молекулы (гармонические частоты, вращательные параметры, трансформационные коэффициенты и параметры дипольного момента) используются в качестве входных данных;

- Развитый подход определения процентного содержания различных изотопологов диоксида серы в смеси имеет отдельную ценность и значимость, поскольку является основой для проведения практических оценок концентраций. Может быть отнесен к высокоточным методам колебательно-вращательной спектроскопии. В работе метод используется применительно к спектрам молекулы $^{34}\text{SO}_2$. Точность метода составила 2,2%.

Основные методы исследования. Для решения поставленных в рамках настоящей диссертации задач применялись методы колебательно-вращательной спектроскопии, теория изотопозамещения, операторная теория возмущений, теория групп, метод комбинационных разностей. Для реализации разработанных алгоритмов были использованы языки программирования FORTRAN, MAPLE и MATHEMATICA, а также использовались процедуры и методы численного решения квантовых задач. Для экспериментальной регистрации спектров применялись методы Фурье-спектроскопии.

Внедрение результатов. Результаты по теме диссертации использовались при выполнении работ по программам повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета ВИУ-ФТИ-120 (2014-2015 гг.) и ВИУ-ФТИ-24/1026 (2016 г.), гранту Российского научного фонда № 18-12-00058, грантам Российского фонда фундаментальных исследований № 16-32-00306 мол_а на 2016–2017 гг. и № 18-32-00116 мол_а на 2018–2019 гг. Результаты, представленные в диссертационной работе, целесообразно использовать при чтении курсов лекций «Теоретические основы молекулярной спектроскопии», «Физика атомов и молекул» в Томском политехническом университете.

Личный вклад автора при получении результатов настоящей работы состоит в следующем:

- Совместно с научным руководителем проф., д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой участие в постановке задач;
- Анализ спектров высокого разрешения и получение спектроскопических параметров системы пяти взаимодействующих колебательных состояний молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ были выполнены автором совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой, д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и к.ф.-м.н. О.В. Громовой;
- Получение аналитических формул для параметров в разложении эффективного дипольного момента, а также их реализация в виде алгоритмов и программ осуществлялась совместно с научным

руководителем проф. д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой и д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым;

- Разработка метода оценки парциального давления изотопологов диоксида серы и анализ интенсивностей линий фундаментальной полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$ были выполнены совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой, д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и аспирантом А.С. Беловой;
- Совместно с д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и к.ф.-м.н. О.В. Громовой проводился анализ «горячих» переходов в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта Благотворительного Фонда культурных инициатив (Фонда Михаила Прохорова) для студентов старших курсов, аспирантов и молодых преподавателей «Академическая мобильность», 2014 г., международного гранта германской службы академиков обменов / научно-исследовательские стипендии на 2018 год (id: 57378443), стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов (приказ № 843 от 28.08.2017), стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов, обучающихся по приоритетным направлениям (приказ № 6953/с от 18.07.18 на 2018–2019 гг.), проектов ВИУ ФТИ-120 (2014–2015 гг.) и ВИУ ФТИ-24/1026 (2016 г.), грантов Российского фонда фундаментальных исследований: №16-32-00306 мол_а на 2016–2017 гг. и №18-32-00116 мол_а на 2018–2019 гг., гранта Российского научного фонда № 18-12-00058.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 24-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Болонья, Италия, 2014), 3-й Международной школе-конференции по оптоэлектронике, фотонике, технике и наноструктурам (Санкт-Петербург, Россия, 2016), 18-й Международном симпозиум-школе молодых учёных по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015), 24-м Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2015), 24-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чехия, 2016), 25-м Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Хельсинки, Финляндия, 2017), 14-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2017), 25-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Бильбао, Испания, 2018), 15-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2018).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 20 печатных работах: 6 статей в изданиях рекомендованных ВАК; 3 статьи в

международных журналах индексируемых в *Web of Science* и *Scopus*; 11 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Настоящая диссертация состоит из введения, 4 глав, 1 приложения и заключения общим объемом 149 страниц, в том числе содержит 19 рисунков, 29 таблиц и список использованной литературы из 117 наименований.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность исследования. На основе этого формулируется тема, цель и задачи. Определяются научная и практическая значимость диссертационной работы, защищаемые научные положения, конкретизируется личный вклад автора. Кратко описывается содержание работы по главам.

Первая глава содержит в себе основную информацию, необходимую для понимания оригинальной части работы. В этой главе обсуждаются особенности анализа спектров молекул типа асимметричного волчка, в том числе правила отбора для квантовых переходов. Дополнительные правила отбора, возникающие при учете спиновой функции, также рассматриваются. Изложены основные принципы метода эффективных операторов и теории изотопозамещения.

Кроме того, в этой главе содержатся некоторые сведения о контурах линий, применяемых в колебательно-вращательной спектроскопии. Кратко описаны причины уширения и сужения спектральных линий. Проведен литературный обзор существующих на данный момент профилей спектральных линий и параметров, характеризующих их.

Вторая глава посвящена анализу Фурье-спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне $1350-1950\text{ см}^{-1}$, в котором локализовано 5 комбинационных полос, сильно взаимодействующих друг с другом. Представлены наборы вращательных, центробежных и резонансных параметров различного порядка малости эффективного гамильтониана, полученные в ходе решения обратной спектроскопической задачи. Оценена точность восстановления экспериментальных уровней энергий в отдельности для каждого колебательного состояния.

В начале главы приводятся экспериментальные условия регистрации колебательно-вращательного спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$. Как показал анализ, между четырьмя комбинационными полосами, локализованными в этом диапазоне, возникают сильные резонансные взаимодействия типа Кориолиса и Ферми. В следствие сильного возмущения между колебательно-вращательными состояниями $(v_7=v_8=1)$ и $(v_8=v_{10}=1)$, $(v_6=v_{10}=1)$ и $(v_6=v_7=1)$ возникает, так называемый, перенос интенсивностей, что обуславливает появление в спектре переходов, запрещенных по симметрии, на состояния $(v_8=v_{10}=1)$ и $(v_6=v_7=1)$, с правилами отбора $\Delta J=0, \pm 1$, $\Delta K_a=0, \pm 2, \pm 4$, $K_c=0, \pm 2, \pm 4$.

Следует отметить, что анализ спектра комбинационной полосы v_7+v_8 проводился в работе [1]. Однако, во-первых, только сильные переходы a -типа

данной полосы были проанализированы. Во-вторых, полоса $\nu_7+\nu_8$ была изучена лишь до максимальных значений квантовых чисел $J^{макс}=35$, $K_a^{макс}=14$. В результате настоящего исследования, для полосы $\nu_7+\nu_8$ удалось идентифицировать 2150 переходов ($J^{макс}=44$, $K_a^{макс}=18$), из них более 600 переходов относятся к слабым переходам b -типа, которые изучались впервые в данной работе. Впервые для полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_6+\nu_7$ и $\nu_6+\nu_{10}$ более 2360, 1700 и 2020 переходов, соответственно, было проинтерпретировано в экспериментальном спектре (с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс}/K_a^{макс}$ - 31/21, 27/17 и 28/18, соответственно).

Особое внимание уделяется модели гамильтониана, которая используется для теоретического анализа системы взаимодействующих состояний. Следует заметить, что для $K_a \geq 6-7$ уровни состояния ($\nu_6=\nu_7=1$) возмущены состоянием ($\nu_4=\nu_8=1$). Для того, чтобы правильно описать экспериментальные колебательно-вращательные уровни, необходимо учитывать взаимодействие Кориолиса между этими состояниями, т.е. матрицу эффективного гамильтониана дополнить пятым состоянием ($\nu_4=\nu_8=1$). Учитывая квазинепрерывный характер спектра, состояние ($\nu_4=\nu_8=1$) не анализировалось и при построении матрицы эффективного гамильтониана рассматривалось как «темное». Численные значения центров полос, вращательных параметров, параметров взаимодействия Кориолиса были оценены теоретически. Остальные спектроскопические параметры для исследуемых состояний были фиксированы соответствующими параметрами основного состояния из работы [2]. В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены 103 спектроскопических параметра (26 параметров диагональных блоков, 77 резонансных параметров взаимодействия). Среднеквадратичное отклонение предсказанных и экспериментальных колебательно-вращательных энергий в среднем не превышает $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Третья глава посвящена решению одной из актуальных проблем молекулярной спектроскопии, а именно, исследованию интенсивностей колебательно-вращательных линий.

Известно, что интенсивность линии пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента. В этом случае, основная проблема при исследовании интенсивностей линий поглощения заключается в расчете матричных элементов от оператора дипольного момента, на собственных функциях начального и конечного состояний. В работе [3] данная проблема решается путем перехода от искомым матричных элементов к матричным элементам эффективного дипольного момента на собственных функциях эффективного гамильтониана, используя формализм операторной теории возмущений. В этом случае для молекул типа- XY_2 эффективный дипольный момент представляет собой сумму восьми симметризованных операторов, [3]. Однако, расчет коэффициентов (параметров) перед этими операторами является нетривиальной задачей. С одной стороны, параметры можно определить путем решения обратной спектроскопической задачи, используя в качестве исходной – информацию об экспериментально определенных интенсивностях (полуэмпирический подход). При этом, могут возникать ситуации, когда в

процессе решения обратной задачи, параметры начинают сильно коррелировать друг с другом, при этом вероятность получения набора физически необоснованных параметров возрастает. Чтобы избежать подобного рода ситуаций необходимо каким-либо образом определить значения данных параметров и использовать рассчитанные значения в качестве первого приближения. В этом случае наличие формул, позволяющих рассчитывать параметры эффективного дипольного момента, позволяют контролировать решение обратной спектроскопической задачи.

В данной главе подробно рассматривается процедура получения аналитической формы параметров эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ (C_s симметрии) на примере молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Свойства симметрии молекулы, а также основные принципы операторной теории возмущений позволяют показать, что оператор эффективного дипольного момента имеет вид алгебраической суммы 16 симметризованных операторов. В результате проведенного исследования, для молекул типа-XYZ (C_s симметрии) 6 параметров в разложении эффективного дипольного момента впервые получены как аналитические функции фундаментальных параметров.

Численная оценка полученных формул требует наличия информации о параметрах дипольного момента изотопологов диоксида серы. В общем случае параметры дипольного момента (μ_{α}^e , μ_{α}^{λ} , и т.д.) могут быть записаны в виде функций от интегралов по электронным переменным. Учитывая тот факт, что корректное вычисление такого рода интегралов для произвольных многоатомных молекул до сих пор остается трудноразрешимой задачей, то на практике эти параметры определяют исходя из экспериментальных данных об интенсивностях колебательно-вращательных линий. В большинстве случаев подобного рода информация имеется только для основной модификации. В этом случае, источником данных о соответствующих параметрах молекул изотопологов являются формулы теории изотопозамещения. В результате проведенного анализа были получены уравнения, позволяющие рассчитать компоненты равновесного дипольного момента и первые производные дипольного момента для изотопологов.

По причине отсутствия информации о значениях параметров эффективного дипольного момента для фундаментальных полос молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, численная проверка полученных формул была осуществлена на примере полосы ν_2 молекулы HDO.

В результате, выполнена количественная оценка параметров эффективного дипольного момента фундаментальных полос ν_1 , ν_2 и ν_3 молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. В случае симметричного замещения, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, и основной модификации, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, проведен сравнительный анализ результатов расчета и экспериментально определенных параметров в разложении эффективного дипольного момента. Параметры эффективного дипольного момента молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ получены впервые в настоящей диссертационной работе.

Глава 4 посвящена решению двух задач, а именно: (а) экспериментальное определение параметров эффективного дипольного

момента фундаментальной полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$; (б) исследование слабых переходов в «горячих» полосах $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ и $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

В качестве первого шага была выполнена идентификация линий в спектре и решена обратная спектроскопическая задача. Ранее в работе [3], рассматриваемый диапазон для данной молекулы исследовался. Однако, как показал анализ, зарегистрированный в нашем случае спектр высокого разрешения позволил получить значительно большее количество информации о колебательно-вращательной энергетической структуре молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, по сравнению с работой [3]. В результате, 7777 колебательно-вращательных переходов ($J^{max}=84$, $K_a^{max}=14$) определены для полосы ν_2 (для сравнения, в работе [3] $J^{max}=74$, $K_a^{max}=28$). Следуя процедуре взвешенного варьирования, с использованием численных значений экспериментальных колебательно-вращательных энергий, было определено 20 спектроскопических параметров диагонального блока эффективного гамильтониана, которые воспроизводят значения 1488 колебательно-вращательных энергий с $d_{rms}=0,99 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, по сравнению с $d_{rms}=1,85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, полученным в работе [4].

Следует обратить внимание на тот факт, что точность определения интенсивностей линий из спектров напрямую зависит от корректно заданной величины парциального давления компонентов газовой смеси. В связи с этим в данной главе предложена процедура контроля и определения относительного содержания молекул в экспериментальном образце. Предлагаемый метод состоит из нескольких этапов:

- Используя формализм теории изотопозамещения и операторной теории возмущений получено соотношение, позволяющее связать друг с другом главные вклады в разложении эффективного дипольного момента фундаментальных полос молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, что, в свою очередь, позволило численно оценить параметр $^{010}\mu_1 = -0,13557$ Д полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$.
- Используя предсказанное значение параметра $^{010}\mu_1$, были рассчитаны значения интенсивностей $^{(проб)}S_v^N$ для 17 тестовых линий. С другой стороны, интенсивность линии может быть напрямую извлечена из спектра с помощью описания контура линии одним из известных профилей. В данном случае, для тех же самых 17 тестовых линий была рассчитана интенсивность $^{(расчет)}S_v^N$ с помощью профиля Армана-Тран, при условии, что парциальное давление молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в экспериментальном образце составляет **100%**.
- Уравнение (1), а также рассчитанные значения $^{(проб)}S_v^N$ и $^{(расчет)}S_v^N$ позволяют оценить относительное содержание молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в экспериментальном образце.

$$P_{парц} = \frac{^{(проб)}S_v^N}{^{(расчет)}S_v^N} \cdot P_{образ} \quad (1)$$

Отношение $^{(расчет)}S_v^N / ^{(проб)}S_v^N = 2,733$, $P_{образ} = 0,1$ мбар. В результате, искомое парциальное давление равно $P_{парц} = 0,0366 \pm 0,0008$ мбар.

Полученное значение парциального давления использовалось в процессе анализа интенсивностей линий и определения параметров эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Аппроксимация формы линии выполнялась с помощью профиля Армана-Тран. В результате определены интенсивности 1572 линий, значения которых использовалось в процессе решения обратной задачи для определения параметров эффективного дипольного момента. В качестве варьируемых параметров использовалось два параметра: $^{010}\mu_1$ и $^{010}\mu_4$. Значения других параметров из таблицы 1 в процессе варьирования фиксировались значениями соответствующих параметров молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ из работы [4]. Следует отметить, что параметр $^{010}\mu_1$, полученный из решения обратной задачи (см. таблицу 1) принимает значение, близкое к теоретически рассчитанному, $-0,13557$ Д. Точность воспроизведения значений интенсивностей 1572 линий с четырьмя параметрами модели составила 4,5%.

Впервые из анализа слабых «горячих» переходов $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ определена вращательная структура колебательных состояний (111) и (021). Следует заметить, что характерной особенностью данной молекулы является наличие в спектре линий, которые соответствуют переходам

Таблица 1. Эффективные параметры дипольного момента полосы ν_2

Оператор	Параметр	Значение, [4]	
		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$
1	2	3	4
k_{zx}	$^{010}\mu_1$	-0,13573	-0,134802(70)
$\{k_{zx}, J^2\}$	$^{010}\mu_2$		
$\{k_{zx}, J_z^2\}$	$^{010}\mu_3 \cdot 10^{-4}$	-0,144	-0,144
$\{ik_{zy}, J_x\}$	$^{010}\mu_4 \cdot 10^{-3}$	0,585	0,5694(71)
$\{k_{xz}, iJ_y\}$	$^{010}\mu_5 \cdot 10^{-4}$	0,533	0,533
$\{k_{zx}, \{J_x, J_z\}\}$	$^{010}\mu_6$		
$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, J_{xy}^2\} - \{ik_{zy}, i\{J_x, J_y\}\}]$	$^{010}\mu_7$		
$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, J_{xy}^2\} + \{ik_{zy}, i\{J_x, J_y\}\}]$	$^{010}\mu_8$		

как a -, так и b - типов, т.е. все полосы в этой молекуле являются гибридными. «Горячая» полоса $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ локализована в спектральном диапазоне 1800-1900 см^{-1} . Поскольку данная полоса довольно слабая, были идентифицированы несколько переходов, принадлежащие ей (в основном в Q ветви). Полоса $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ локализована в диапазоне 2400-2500 см^{-1} . Обратная задача для каждого колебательного состояния решалась в отдельности, т. е. полосы были рассмотрены как локальные. Параметры эффективного гамильтониана оценивались на основе следующей формулы

$$P^{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} = \nu_1 P^{(100)} + \nu_2 P^{(010)} + \nu_3 P^{(001)}. \quad (11)$$

В результате решения обратной задачи с использованием 363 значений колебательно-вращательных энергий состояний (111) и (021) были определены, в совокупности, 36 спектроскопических параметров (из них 9 параметров варьировалось), которые воспроизводят экспериментальные данные с точностью $d_{rms} = 0,99 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}$. Прделанный анализ позволил смоделировать

спектры исследуемых полос на основе полученных спектроскопических параметров.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты проведенных исследований:

- Для молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне $1350-1950\text{ см}^{-1}$ получены спектроскопические параметры, описывающие систему пяти сильно взаимодействующих состояний, позволяющие воспроизводить положения линий в спектре со средним отклонением $d_{rms}=2,5\cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$;
- Впервые для полос $\nu_8+\nu_{10}$ и $\nu_6+\nu_7$ найдены запрещенные переходы d -типа, проявляющиеся в спектре только как следствие резонансных взаимодействий с близкорасположенными состояниями;
- На основе формализма операторной теории возмущений, а также теории групп впервые получен аналитический вид параметров в разложении эффективного дипольного момента для фундаментальных полос молекул типа-XYZ (C_s симметрии);
- Разработан алгоритм и создана программа на аналитическом языке программирования MAPLE, позволяющая производить численные оценки эффективных параметров дипольного момента для ранее не исследованных фундаментальных полос молекул типа-XYZ (C_s симметрии);
- В результате обработки экспериментальных данных с использованием профиля Армана-Тран, впервые были определены интенсивности более 1500 отдельных линий полосы ν_2 молекулы $^{34}SO_2$, для которых найдено описание четырьмя параметрами в модели эффективного дипольного момента со средним отклонением $d_{rms}=4,5\%$;
- Впервые проведено исследование колебательно-вращательной структуры состояний (111) и (021) с помощью анализа «горячих» переходов с состояния (010).

Цитируемая литература

[1] Hegelund F. The high-resolution infrared spectrum of the $\nu_7+\nu_8$ and $\nu_4+\nu_8$ bands of trans- d_8 -2-ethylene // J. Mol. Spectrosc. – 1989. – Vol.136. – P.45–58.

[2] Tan T. L., Ng L. L., Gabona M. G. The hybrid A/B type ν_{12} band of transehtylene-1,2- d_2 by high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – Vol. 312. – P. 6–12.

[3] Lafferty W. J., Flaud J.-M., Sams R. L., Ngom E. H. A. High-resolution analysis of the (000), (010), (100), (001) and (020), (110) and (011) vibrational states of $^{34}S^{16}O_2$ // J. Mol. Spectrosc. – 2008. – Vol.252. – P.72–76.

[4] Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Gromova O. V., Quack M., Mellau G. C., Sydow C., Bauerecker S. Extended analysis of the high resolution FTIR spectrum of $^{32}S^{16}O_2$ in the region of the ν_2 band: Line positions, strengths, and pressure broadening widths // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2018. – Vol. 210. – P. 141–155.

Публикации автора по теме диссертации.

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1. **Зятькова А. Г.** Исследование спектра высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в спектральном диапазоне 1900-2000 cm^{-1} / А. Г. Зятькова, С. И. Кузнецов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, № 7. – С. 107–112. – 0,37/0,36 а.л.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Ziatkova A. G. Study of the high resolution spectrum of the trans- $C_2H_2D_2$ molecule in the spectral region of 1900-2000 cm^{-1} / A. G. Ziatkova, S. I. Kuznetsov // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, № 7. – P. 1206–1211. – DOI: 10.1007/s11182-017-1196-2.

2. **Зятькова А. Г.** Инфракрасный спектр высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$ полосы $\nu_7 + \nu_8$ / А. Г. Зятькова, Ю. С. Аслаповская, О. В. Громова, Е. С. Бехтерева, А. Л. Фомченко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 10. – С. 77–81. – 0,75 / 0,57 а.л.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Ziatkova A. G. High resolution infrared spectrum of the $\nu_7 + \nu_8$ band of the trans- $C_2H_2D_2$ molecule / A. G. Ziatkova, Yu. S. Aslapovskaya, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, A. L. Fomchenko // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 59, № 10. – P. 1604–1609. – DOI: 10.1007/s11182-017-0951-8.

3. Ulenikov O. N. First high resolution study of the interacting $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_7$ bands and re-analysis of the $\nu_7 + \nu_8$ band of trans- D_2 -ethylene / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, Yu. S. Aslapovskaya, **A. G. Ziatkova**, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. – Vol. 184. – P. 76–88. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.06.040. – 1,44 / 0,7 а.л. (*Web of Science и Scopus*).

4. Фомченко А. Л. Определение констант форм колебаний молекулы C_2H_4 / А. Л. Фомченко, А. С. Белова, К. Б. Берёзкин, **А. Г. Зятькова** // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 7. – С. 130–136. – 0,48 / 0,05 а.л.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Fomchenko A. L. Determination of transformation coefficients of the C_2H_4 molecule / A. L. Fomchenko, A. S. Belova, K. B. Berezkin, **A. G. Ziatkova** // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 59, is. 7. – P. 1062–1070. – DOI: 10.1007/s11182-016-0872-y.

5. Ulenikov O.N. First rotational analysis of the (111) and (021) vibrational state of $S^{16}O^{18}O$ from the “hot” $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, **A. G. Ziatkova**, E. A. Sklyarova, S. I. Kuznetsov, C. Sydow, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 202. – P. 98–103. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.06.040. – 0,35 / 0,3 а.л. (*Web of Science и Scopus*).

6. **Зятькова А. Г.** Исследование спектра высокого разрешения молекулы $S^{18}O^{16}O$ «горячей полосы» $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ / А. Г. Зятькова, О. В. Громова, О. Н. Улеников // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, №. 1. – С. 35-39 – 0,4 / 0,35 а.л.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Ziatkova A. G. Study of the High resolution spectrum of the $S^{18}O^{16}O$ molecule in the hot $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ band / A. G. Ziatkova, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov // Russian Physics Journal. – 2017 – Vol. 61, №. 1. – P. 36-40. – DOI: 10.1007/s11182-018-1363-0.

7. **Зятькова А. Г.** Исследование количественных характеристик поглощения в полосе ν_2 молекулы $^{34}SO_2$ / А. Г. Зятькова, Ю. Б. Моржикова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018 – Т. 61, №. 4. – С. 172-176. – 0,4 / 0,38.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Ziatkova A. G. Study of the quantitative absorption characteristics in the ν_2 band of the $^{34}SO_2$ molecule / A. G. Ziatkova, Y. B. Morzhikov // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, №. 4. – P. 796-800. – DOI: 10.1007/s11182-018-1461-z.

8. **Зятькова А. Г.** Исследование спектра высокого разрешения полосы ν_2 диоксида серы / А. Г. Зятькова, В. А. Замотаева, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. – 2018. – Т. 31, № 4. – С. 263–267. – 0,4 / 0,2.

9. Ulenikov O. N., First line strengths analysis of $^{34}SO_2$ in the ν_2 region: Isotopic relations for the dipole moment parameters / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **A. G. Ziatkova**, C. Sydow, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Vol. 229. – P. 166–178. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.11.031. – 1.1 / 1.0 а.л. (*Web of Science и Scopus*).

Публикации в сборниках материалов конференций:

10. **Ziatkova A. G.** Sulfur dioxide application of operator perturbation and isotopic substitution theories to the dipole moment analysis / A. G. Ziatkova, N. V. Kashirina, Yu. S. Aslapovskaya, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Prague, Czech Republic, August 30 – September 03, 2016. – Prague, 2016. – P. 172. – 0.02 / 0.006 а.л.

11. Ulenikov O. N. High resolution Fourier transform spectrum of trans- $C_2H_2D_2$ in the region of 1200-2000 cm^{-1} / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, Yu. S. Aslapovskaya, **A. G. Litvinovskaya (Ziatkova)**, S. Bauerecker // The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bologna, Italy, September 02–06, 2014. – Bologna, 2014. – P. 242. – 0.07 / 0.05 а.л.

12. Ulenikov O. N. High resolution analysis of the $C_2H_2D_2$ -trans molecule in the region of 1400–2000 cm^{-1} / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, **A. G. Litvinovskaya (Ziatkova)**, Yu. S. Aslapovskaya, S. Bauerecker, C. Sydow // The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Dijon, France, August 24–28, 2015. – Dijon, 2015. – P. 301. – 0.05 / 0.03 а.л.

13. Ziatkova A. G. The high-resolution infrared spectrum of the set of weak bands of trans-D₂-ethylene in the region 1450–1750 cm⁻¹ / **A. G. Ziatkova**, Yu. S. Aslapovskaya // Saint Petersburg OPEN 2016: Book of Abstracts of the 3rd International School and Conference Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Saint Petersburg, Russia, March 28–30, 2016. – Saint Petersburg, 2016. – P. 599–600. – 0.09 / 0.07 а.л.

14. **Litvinovskaya (Ziatkova) A. G.** A high resolution analysis of weak absorption band of C₂H₂D₂-trans: The $\nu_8+\nu_{10}$ (A_u) band / A. G. Litvinovskaya (Ziatkova), N. I. Raspopova, F. Zhang // The XVIIIth Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2015): Abstracts of Reports. Tomsk, Russia, June 30 – July 04, 2015. – Tomsk, 2015. – P. 65. – 0.1 / 0.07 а.л.

15. **Зятькова А. Г.**, Исследование колебательно-вращательного спектра молекулы транс-C₂H₂D₂ в диапазоне 1450-1650 см⁻¹ / А. Г. Зятькова // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. Томск, Россия, Апрель 25 – 28, 2017. – Томск, 2017. – С. 132–134. – 0,2 / 0,2 а.л.

16. **Ziatkova A. G.** Application of the operator perturbation and isotopic substitution theories to the sulfur dioxide dipole moment analysis / A. G. Ziatkova, X. Chang, E. A. Sklyarova, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker // The 25th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Helsinki, Finland, August 20–25, 2017. – Helsinki, 2017. – P. 267. – 0.02 / 0.01 а.л.

17. **Ziatkova A. G.**, Fourier transform spectrum of ³⁴SO₂ in the region of the ν_2 bending fundamental band / A. G. Ziatkova, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker, C. Sydow, G. Mellau, M. Quack, O. N. Ulenikov // 25th International Conference of High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bilbao, Spain, September 03-07, 2018. – Bilbao, 2018. – P. 259. – 0.02 / 0.01 а.л.

18. **Зятькова А. Г.**, Разработка алгоритма и исследование интенсивностей в полосе ν_2 молекулы ³⁴SO₂ / А. Г. Зятькова // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. Томск, Россия, Апрель 24 – 27, 2018. – Томск, 2018. – С. 138–140. – 0,2 / 0,2 а.л.

19. Инь И. Исследование колебательно-вращательного спектра молекулы ³⁴SO₂ в диапазоне 440-620 см⁻¹ / И. Инь, **А. Г. Зятькова** // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. Томск, Россия, Апрель 24 – 27, 2018. – Томск, 2018. – С. 147–149. – 0,2 / 0,2 а.л.

20. Л. Цзинь линь Получение параметров эффективного дипольного момента в аналитическом виде для молекулы SO₂ / Л. Цзинь линь, **А. Г. Зятькова** // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. Томск, Россия, Апрель 24 – 27, 2018. – Томск, 2018. – С. 192–194. – 0,2 / 0,2 а.л.