

На правах рукописи



**Замотаева Валерия Александровна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ  
ИЗОТОПОЛОГОВ ДИОКСИДА СЕРЫ**

**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» и Университете Бургундии – Франш-Конте.

**Научные руководители:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Уленекв Олег Николаевич;**

Habilitation à diriger des recherches,  
Professeur des Universités **Леруа Клод**

**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

**Краснощеков 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 18 декабря 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, пр. Ленина, 2, стр. 32, аудитория 11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:



**Фомченко Анна Леонидовна**

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Информация, полученная из анализа инфракрасных Фурье-спектров высокого разрешения, играет фундаментальную роль для решения обширного круга задач таких областей как физика атмосферы, планетология, газоанализ, метеорология и т. д. В настоящее время в связи с появлением новых типов спектрометров и использованием лазерной техники резко возросли возможности эксперимента. Уже сейчас можно получать центры линий отдельных полос с точностью до  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>. Это обстоятельство открывает возможность для более точного определения фундаментальных характеристик молекул. В частности, становится возможным говорить о влиянии отклонения от приближения Борна-Оппенгеймера на структурные параметры молекулы и гармонические частоты колебаний.

Всё выше сказанное относится и к молекулам произвольного типа, в том числе к молекулам типа асимметричного волчка. Одной из наиболее практически значимых и интересных молекул типа асимметричного волчка является молекула диоксида серы и её изотопологи.

Интерес к изучению диоксида серы усиливается с каждым годом. Так из сообщения NASA Earth Observatory только за 2018 год за время своей активности вулкан Манаро Воуи (или Аоба) [1] выбросил в верхний слой тропосферы и стратосферу по крайней мере 400 тысяч тонн SO<sub>2</sub> в июле в наиболее активной фазе извержения и не менее 600 тысяч тонн всего за год – это в три раза больше, чем за все извержения 2017 года в совокупности [2]. Продолжая рассуждения об экологии, деятельность человека приводит к загрязнению серой окружающей среды в несколько раз превосходящей природное. По причине образования в огромных количествах в виде отходов (сжигание угольного горючего, нефти и природного газа; выплавка металлов и изготовление серной кислоты) диоксид серы является одним из ведущих газов, загрязняющих атмосферу. Он способствует образованию смога и представляет собой серьезную угрозу для здоровья дыхательной системы, возникновению онкологии органов пищеварения. SO<sub>2</sub>, выбрасываемый в атмосферу, «живёт» недолго, но в процессе реакций превращается в сульфатные аэрозоли, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что имеет положительный аспект, так как данное явление даёт охлаждающий эффект для климата, в виде уменьшения воздействия парниковых газов (метан, диоксид углерода) на рост атмосферной температуры. Со стороны планетологии изучение спектров диоксида серы очень важно, так как его содержание в атмосфере Венеры превосходит в миллион раз земное. В свою очередь, следы различных изотопологов двуокиси серы были зафиксированы за пределами Млечного пути, в частности, в галактике-спутнике «Большое Магелланово Облако» [3].

Необходимость в исследовании изотопологов диоксида серы обусловлена, как практическим использованием информации о характерных спектрах поглощения в заданных диапазонах, так и академическим значением

получаемой высокоточной информации. Возможность прогнозирования физико-химических и спектроскопических свойств молекулы диоксида серы, которые, как известно, определяются внутримолекулярным силовым полем или функцией потенциальной энергии – является целью данного анализа. В свою очередь, знание высокоточной информации не только о материнской молекуле, но и её изотопологах способствует определению фундаментальных параметров колебательно-вращательного гамильтониана и структурных параметров молекулы.

Исследование спектров высокого разрешения изотопологов молекул, как симметрично-, так и несимметрично-замещенных обеспечивает задачу определения параметров потенциала дополнительной высокоточной информацией. Ценность использования этой информации состоит в том, что она повышает обусловленность искомых параметров функции потенциальной энергии. К примеру, в случае несимметричного замещения характер зависимостей спектроскопических параметров от параметров потенциала меняется существенно в связи с понижением симметрии. Это обстоятельство позволяет найти ряд параметров силового поля, определение которых не возможно при использовании данных только о материнской молекуле или симметрично-замещенных модификациях. В связи с этим, комплементарной информацией являются сведения об изотопологах, полученные из анализа колебательно-вращательных спектров.

Всё вышесказанное обосновывает практическую необходимость в проведении тщательного анализа тонкой структуры спектров диоксида серы и его изотопологов, значительная часть которых не изучалась до настоящего момента.

Таким образом, **целью** данной диссертационной работы является исследование спектров высокого разрешения молекулы диоксида серы и ее изотопологов и на этой основе определение фундаментальных характеристик молекулы  $\text{SO}_2$ .

Для реализации текущей цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать тонкую структуру колебательно-вращательных полос молекул  ${}^M\text{S}^N\text{O}^K\text{O}$  ( $M=32, 34$ ;  $N/K=16, 18$ ), зарегистрированных с высоким разрешением в широком диапазоне;
- Определить энергетические структуры возбужденных колебательно-вращательных состояний с точностями не хуже экспериментальных погрешностей в определении положений колебательно-вращательных линий;
- Из решения обратных спектроскопических задач в рамках эффективных операторов определить параметры модели, отвечающие требованиям физической корректности для исследуемых систем взаимодействующих колебательно-вращательных состояний;

- На основе доступной на данный момент информации о колебательных центрах, а также колебательно-вращательных энергий возбужденных состояний для всех изотопологов, произвести уточнение параметров функции потенциальной энергии диоксида серы.

### **Методология исследования**

При выполнении данной работы были использованы некоторые основные задачи и методы квантовой механики, включающие теорию углового момента, результаты решения задачи об одномерном гармоническом осцилляторе и жестком ротаторе, теорию возмущений, а именно ее проекционная формулировка в операторной форме. Из математических приложений, необходимых для выполнения работы, использовалась теория групп. В основе численных расчетных схем лежат вариационный метод и метод наименьших квадратов. Алгоритмы для выполнения количественных расчетов и аналитические выкладки осуществлялись на языке программирования FORTFAN и в математической аналитической среде MAPLE. Методы Фурье-спектроскопии были использованы для реализации экспериментальной части исследования.

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

- Соотношение  $P'_{ij} = (\alpha_A)^i (\alpha_C)^j P_{ij}$ , полученное на основании изотопических свойств, где  $\alpha_A = A'/A$ ,  $\alpha_C = C'/C$ ,  $A', C'$  и  $A, C$  – вращательные постоянные изотополога и материнской молекулы соответственно, позволяет предсказывать спектроскопические параметры симметрично-замещённого изотополога с точностью не хуже 5–10 % для  $\Delta$ - и  $H$ -параметров.
- Описание колебательно-вращательной структуры первой гексады резонирующих колебательно-вращательных состояний в молекуле  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  со среднеквадратичным отклонением  $1,74 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  возможно при условиях: 1) учёта в диагональных блоках гамильтониана Уотсона десятых степеней операторов  $J$  и  $J_z$  при описании переходов со значениями  $J \leq 50$  и  $K_a \leq 15$ ; 2) включении в модель главных вкладов резонансов типа Ферми, рассчитанных на основании потенциальной функции и фиксированных в процессе весовой подгонки.
- Предложенный в работе подход, заключающийся в определённом выборе Морзе-подобных координат, позволяет с точностью не хуже  $0,02 \text{ см}^{-1}$  воспроизводить колебательную структуру всех известных на настоящий момент изотопологов диоксида серы.

### **Степень достоверности результатов подтверждается:**

- Внутренней непротиворечивостью полученных результатов. Согласием с основными принципами и следствиями колебательно-вращательной теории;

- В тех случаях, когда это было возможно, согласием результатов проведённых исследований с данными, полученными в работах других авторов.

**Научная новизна** работы определяется следующим:

- Впервые с высоким разрешением зарегистрированы инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , в диапазоне комбинационных и обертоновых полос;
- Впервые выполнен анализ тонкой структуры ряда колебательно-вращательных полос поглощения молекулы диоксида серы и её многообразных изотопических модификаций;
- Впервые получены параметры эффективных гамильтонианов полиад взаимодействующих состояний для молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , позволяющие восстановить с экспериментальной точностью колебательно-вращательную структуру исследуемых спектров;
- Впервые выполнен мульти-изотопический расчёт внутримолекулярной потенциальной функции диоксида серы, учитывающий колебательные центры и колебательно-вращательные уровни основного и возбужденных состояний как симметрично-замещенных модификаций  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ , так и несимметрично-замещенной модификации  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ .

#### **Практическая и теоретическая значимость работы**

Результаты исследований колебательно-вращательных спектров молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  чрезвычайно востребованы астрофизическими лабораториями, изучающими динамику развития планет и газовой-пылевой облаков в межзвездном пространстве. Также, получаемые количественные данные важны для прикладных задач атмосферной оптики и газоанализа. В международном сообществе существуют базы спектроскопических данных, такие, как HITRAN и GEISA, которые регулярно пополняются, в том числе информацией, полученной в ходе исследований, выполненных в диссертационной работе. Полученная в работе высокоточная информация может служить основой для верификации и корректировки параметров внутримолекулярного силового поля диоксида серы, определяемых как полуэмпирическими, так и квантово-химическими методами, например *ab initio*.

**Данная диссертационная работа была выполнена при финансовой поддержке:**

- Стипендии фонда некоммерческих программ «Династия» (2014 – 2015 гг.);
- Стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов (приказ № 843 от 28.08.2017г.);

- Гранта Благотворительного Фонда культурных инициатив (Фонда Михаила Прохорова) для студентов старших курсов, аспирантов и молодых преподавателей «Академическая мобильность» (2014 г.);
- Тревел-гранта «25<sup>th</sup> HRMS Travel Grants» для поездки на международную конференцию по спектроскопии высокого разрешения «HRMS-2018» (2018 г.);
- Гранта французского правительства имени В. И. Вернадского на написание диссертации под совместным научным руководством (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия – Университет Бургундии – Франш-Конте, Дижон, Франция, 2017 – 2019 гг.).

### **Апробация результатов работы**

Основные сведения, включённые в диссертационную работу, обсуждались и докладывались на следующих международных научных коллоквиумах и конференциях: The 26<sup>th</sup> International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 26–30, 2019); XIX<sup>e</sup> Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur (Besançon, France, June 11–12, 2018); The 25<sup>th</sup> International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Bilbao, Spain, September 3–7, 2018); The 25<sup>th</sup> International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Helsinki, Finland, August 20–25, 2017); The 24<sup>th</sup> International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, Czech Republic, August 30 – September 3, 2016); The 24<sup>th</sup> International Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 24–28, 2015); The XVIII<sup>th</sup> Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Tomsk, Russia, June 30 – July 4, 2015); The 23<sup>rd</sup> International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Bologna, France, September 2–6, 2014).

### **Публикации**

По материалам диссертации В. А. Замотаевой опубликовано 15 работ, в том числе 7 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (из них 4 статьи в зарубежных научных журналах, индексируемых *Web of Science* и *Scopus*, и 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются *Web of Science* и *Scopus*), 8 публикаций в сборниках материалов международных научных конференций. Общий объём публикаций – 7,05 а.л., авторский вклад – 5,285 а.л. В опубликованных работах достаточно полно изложены материалы диссертации.

### **Личный вклад автора**

- Постановка большинства задач была проведена совместно с научными руководителями, профессором К. Леруа и д.ф.-м.н., профессором О. Н. Уленековым;
- Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследования;
- Часть работы, связанная с интерпретацией спектров, а также получение информации о параметрах спектральных линий, проводилась, непосредственно, самим автором;
- Разработка алгоритмов для определения параметров потенциальной функции диоксида серы проводилась автором под непосредственным руководством д.ф.-м.н., профессора Уленекова О.Н.;
- Экспериментальная часть исследований была проведена в лаборатории теоретической химии Технического университета Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) под руководством профессора З. Бауэрэккера.

### **Объём и структура диссертационной работы**

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения общим объёмом 183 страницы. Также включает 47 таблиц, 31 рисунок и 104 наименования в списке цитируемой литературы.

### **Содержание работы**

Во **введении** изложена необходимость научного исследования, обозначена цель работы и поставлены задачи для её реализации. Также приведён полный обзор литературных данных по теме исследования для каждой изотопической модификации диоксида серы, обоснована новизна полученных результатов, практическая и теоретическая значимость исследования, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, перечислены методы, использованные при выполнении работы.

**Первая глава** носит ознакомительный характер. В ней содержатся некоторые сведения из физики молекул, а так же основные понятия, необходимые для интерпретации результатов, полученных в данном исследовании. В частности, *в первом разделе* вводится понятие приближения Борна-Оппенгеймера и его отличие от адиабатического. *Во втором разделе* идёт разбор всех величин, образующих гамильтониан трёхатомной молекулы в нормальных координатах. В след за этим, *в третьем разделе*, приводятся сведения из теории изотопозамещения, необходимой для расчета параметров эффективного гамильтониана изотополога, в частности, параметров резонансных взаимодействий и сдвигов центров полос. Далее идут сведения из теории групп, в частности приводится описание всех элементов таких точечных групп симметрии, как  $C_{2v}$  и  $C_s$ , к которым относятся исследуемые молекулы (*четвёртый раздел*). *В пятом разделе* показана необходимость в переходе к симметризованному вращательному базису, вводится понятие

функций Ванга. В заключительном, шестом, разделе содержатся общие сведения об интенсивностях колебательно-вращательных линий. Приведена теоретическая модель, развитая в работах Фло и др. (см., например, [4]) и общепринятая методика расчета количественных характеристик поглощения молекулы.

Во второй главе представлен анализ инфракрасных Фурье-спектров симметричных изотопологов диоксида серы:  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . В частности, в начале второй главы идёт повествование об общих свойствах молекулы диоксида серы. Исходя из математических свойств характеров представлений, по полному представлению  $\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$  преобразуются все  $3N = 9$  степеней свободы молекулы диоксида серы. После вычета представлений, по которым преобразуются трансляции и вращение молекулы, останется колебательная часть  $\Gamma_{\text{vibr}} = 2A_1 + B_1$ , из чего следует, что молекула диоксида серы имеет три нормальных колебания, соответствующих центрам полос (см. Рисунок 1). Следует также упомянуть, что ввиду ядерной спиновой статистики, только вращательные состояния с чётным значением суммы квантовых чисел ( $K'_a + K'_c$ ) разрешены для молекулы диоксида серы, в случае, если колебательное состояние имеет симметрию  $A_1$ , и нечетным значением – в случае  $B_1$ .

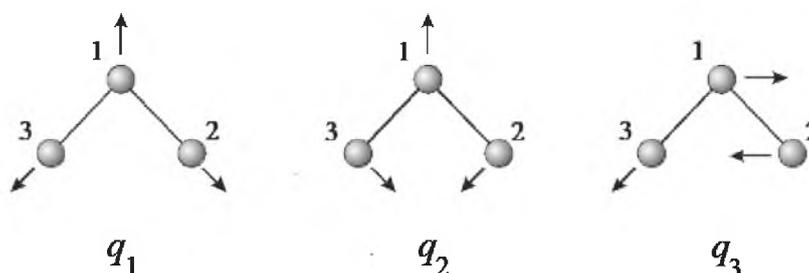


Рисунок 1 – Форма нормальных колебаний молекул типа XY<sub>2</sub>

Экспериментальная часть данного исследования была проведена в лаборатории теоретической химии в Техническом Университете Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) под руководством профессора З. Бауэрэккера. На первом этапе эксперимента был получен образец  $^{18}\text{O}_2$  путем контролируемой реакции изохорного горения серы в естественном изотопном составе  $^{18}\text{O}_2$  (см., к примеру, [5]). Следует отметить, сера горит нетипичным синим пламенем и выделяет огромное количество тепла, приводящее к значительному увеличению давления в герметичной колбе. Эти факторы были обязательным образом учтены, так как колба может разрушиться и взорваться. На следующем этапе из-за примесей воды в течение 27 часов происходит парциальная реакция обмена кислорода благодаря образовавшейся сернистой кислоте, что приводит к увеличению других изотопических соединений диоксида серы. Для регистрации колебательно-вращательных спектров был использован Фурье-спектрометр высокого разрешения Bruker IFS 120HR и Bruker IFS 125HR.

Несмотря на то, что спектры инфракрасной, микроволновой и субмиллиметровой областей молекулы диоксида серы изучались начиная с середины прошлого века, представленный в данной работе анализ очень слабого второго деформационного обертона,  $3\nu_2$ , был проведён впервые. Вследствие высокой чувствительности настоящих спектрометров, оснащённых оптической ячейкой Уайта из нержавеющей стали, обладающей достаточно большой длиной оптического пути при относительно высоких давлениях, удалось получить малое отношение шума к регистрируемому сигналу, что способствовало успешной регистрации и анализу сверхслабого второго деформационного обертона  $3\nu_2$  и соответствующей «горячей» полосы  $3\nu_2 - \nu_2$  материнской молекулы, а также интерпретации «горячих» переходов, принадлежащих её изотопологу  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$  в районе полосы  $2\nu_2 - \nu_2$  ( $J^{max} = 18$ ). Для интерпретации спектра использовался традиционный метод комбинационных разностей основного колебательного состояния. В сумме для всех вышеперечисленных сверхслабых состояний было идентифицировано более 3000 переходов и получено более 1200 уровней энергий верхнего состояния.

Величины абсолютных интенсивностей фундаментальной полосы  $\nu_2$  материнской молекулы были определены из аппроксимации формы линии контуром Хартманна – Тран. Для подтверждения достоверности полученных результатов на Рисунке 2 представлена хорошая взаимная корреляция экспериментального и расчётного контуров.

В результате процедуры мультиспектральной весовой подгонки интенсивностей 992 линий были получены значения 4 параметров эффективного дипольного момента, которые воспроизводят интенсивности исходных экспериментально полученных линий со среднеквадратичным отклонением не превышающим 5,7 %.

Далее из аппроксимации выбранных линий по средством контура Хартманна – Тран были определены величины полуширин 132 колебательно-вращательных линий ( $J^{max} = 53$ ,  $K_a^{max} = 20$ ), а из их зависимостей от давления коэффициенты самоуширения  $\gamma_{self}$  (см. Рисунок 3).

По причине ограниченности в количестве исходной экспериментальной информации для изотополога  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  была рассмотрена проблема численной оценки спектроскопических постоянных  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  на основе значений соответствующих параметров материнской молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ .

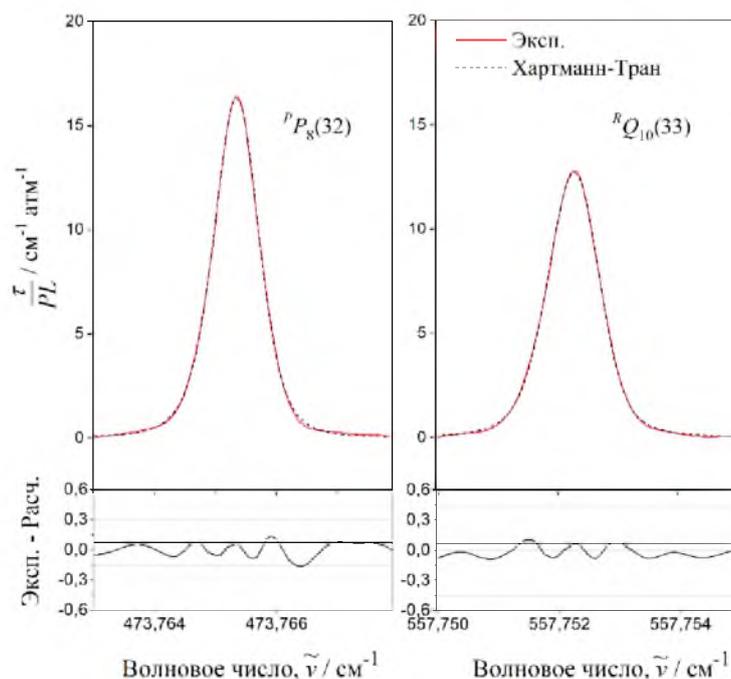


Рисунок 2 – Пример аппроксимации формы экспериментальных линий контуром Хартманна – Гран, принадлежащих фундаментальной полосе  $\nu_2$  молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Следовательно, с одной стороны, для решения обратной спектроскопической задачи требуется меньшее число параметров, с другой стороны, исключение некоторых параметров (в первую очередь параметров центробежного искажения высоких порядков) может привести к сильному отклонению задействованных параметров центробежного искажения от значений соответствующих параметров  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Последнее, в свою очередь, является физически не обоснованным, если вспомнить, что масса молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  изменяется не намного по сравнению с  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ .

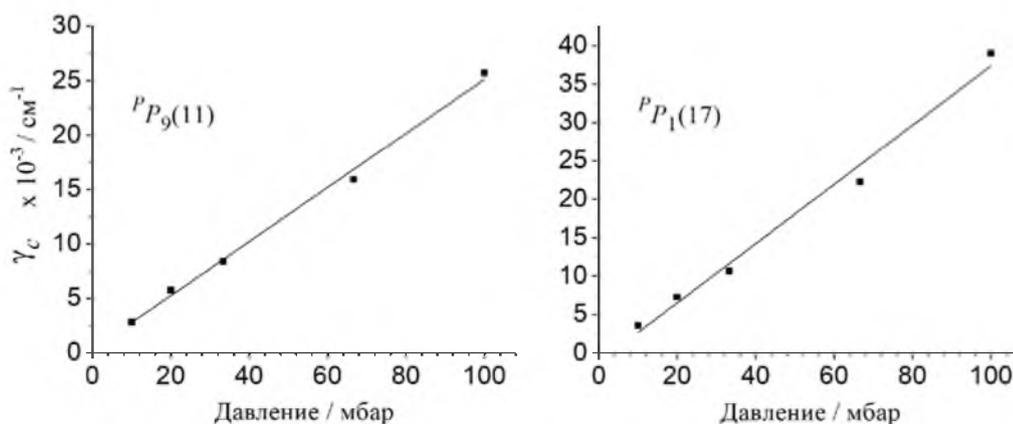


Рисунок 3 – Зависимость полуширины спектральной линии от давления изучаемого образца в ячейке

Из теории изотопозамещения известно, что в случае симметричного замещения ядер в молекулах типа  $XY_2$  симметрии  $C_{2v}$ , где отношение  $\frac{m'-m}{m'}$  достаточно мало, коэффициенты центробежного искажения  $P$  и  $P'$  основного колебательного состояния основной и замещённой модификаций можно связать следующим простым соотношением:

$$P'_{ij} = (\alpha_A)^i (\alpha_C)^j P_{ij}, \quad (1)$$

где  $\alpha_A$  и  $\alpha_C$  – отношения значений вращательных постоянных  $A$  и  $C$  основного колебательного состояния молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  к соответствующим параметрам  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  ( $A'$  и  $C'$ ). Формула (1) была применена к изотопическому замещению  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2 \leftarrow ^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . В этом случае параметры  $A'$  и  $C'$  были оценены из анализа переходов  $J^{max} \leq 4$  имеющегося экспериментального спектра. Было обнаружено более 2800 переходов с  $J^{max}/K_a^{max}$  равными 65/22 и 58/16 для полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , соответственно. На основании полученных данных было составлено 305 инфракрасных комбинационных разностей основного колебательного состояния, после чего была обнаружена необходимость переопределения вращательной структуры и спектроскопических постоянных основного колебательного состояния молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ . В процессе анализа фундаментальных полос, появилась необходимость в улучшении структуры основного колебательного состояния. С использованием полученной вращательной структуры состояния (000) был проведен новый анализ и получено 1088 верхних энергий для обеих полос. Основываясь на этих значениях, с учётом резонансных взаимодействий Ферми и Кориолиса, а также с учётом взаимодействия с «тёмным» состоянием (020), была решена обратная спектроскопическая задача и определены вращательные постоянные, параметры центробежного искажения и резонансные параметры полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . В качестве иллюстрации преимущества полученного набора параметров, на Рисунке 4 изображены две поверхности, соответствующие зависимости разности между экспериментальным значением волнового числа перехода и расчетным значением (с новым набором параметров – синяя поверхность, с набором из [6,7] – красная), от квантовых чисел  $J$  и  $K_a$  верхнего уровня, для состояния (001).

С ростом квантового числа  $K_a$  эта разность резко возрастает для значений, рассчитанных со старым набором параметров, в то время как синяя поверхность всюду близка к 0. Также следует заметить, в ранее выполненных работах по исследованию спектров в инфракрасном диапазоне для молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  не учитывалось резонансное взаимодействие между фундаментальными полосами  $\nu_1$  и  $\nu_3$ .

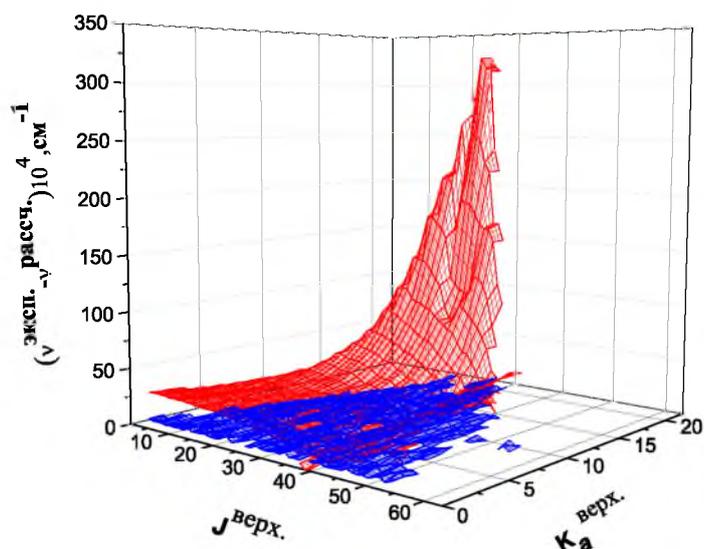


Рисунок 4 – График зависимости  $\Delta = \nu^{\text{эксп.}} - \nu^{\text{расч.}}$  от квантовых чисел  $J$  и  $K_a$  верхнего энергетического уровня состояния (001) молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$

Как было отмечено выше, до настоящего времени спектры высокого разрешения изотополога  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  были проанализированы только в нескольких публикациях. А комбинационные полосы  $\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$  и дважды возбуждённые  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$  были изучены только для молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и в данной работе представлены впервые для изотополога  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ . Выполнение правил отбора и комбинационных разностей соответствующих колебательно-вращательных переходов, указывает на корректность в идентификации этих состояний. Серии проинтерпретированных переходов продлились до квантовых чисел  $J^{\text{max}} = 81 / K_a^{\text{max}} = 26$ . В процессе весовой подгонки на основе 8580 идентифицированных переходов было получено 3613 энергий верхних состояний.

В **третьей главе** представлен анализ инфракрасных Фурье-спектров несимметричного изотополога диоксида серы:  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Что касается изотополога  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , то его распространённость в природе составляет всего 0,2%. По этой причине большая часть работ, в которых были изучены спектры высокого разрешения данного соединения, датируется серединой прошлого века. Более того информация об исследовании изотополога  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  в инфракрасной части спектра ранее не упоминается в научной литературе. Таким образом, для изотопозамещённой модификации диоксида серы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  впервые был проведён инфракрасный анализ спектров высокого разрешения в диапазонах 930–1580 и 2100–2700  $\text{см}^{-1}$ . Регистрация спектров проводилась при различных экспериментальных условиях. Часть

результатов такого исследования, а именно, спектры I и III, снятые при разных давлениях, в качестве иллюстрации приведены на Рисунке 5.

В следствии того, что данные полосы относятся к гибридным, можно заметить существенную разницу в сравнении с результатами прошлой главы в количестве идентифицированных переходов. Только для пяти состояний, локализующихся в данных спектральных областях, было обнаружено более 16000 переходов.

Таким образом на основе проинтерпретированных переходов в полученных спектрах, удалось определить более 6000 уровней энергии верхнего состояния для двух фундаментальных полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , и полиады взаимодействующих состояний,  $2\nu_1$ ,  $\nu_1 + \nu_3$  и  $2\nu_3$ . Путём весовой подгонки впервые получен набор параметров эффективного гамильтониана для молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , который воспроизводит колебательно-вращательную

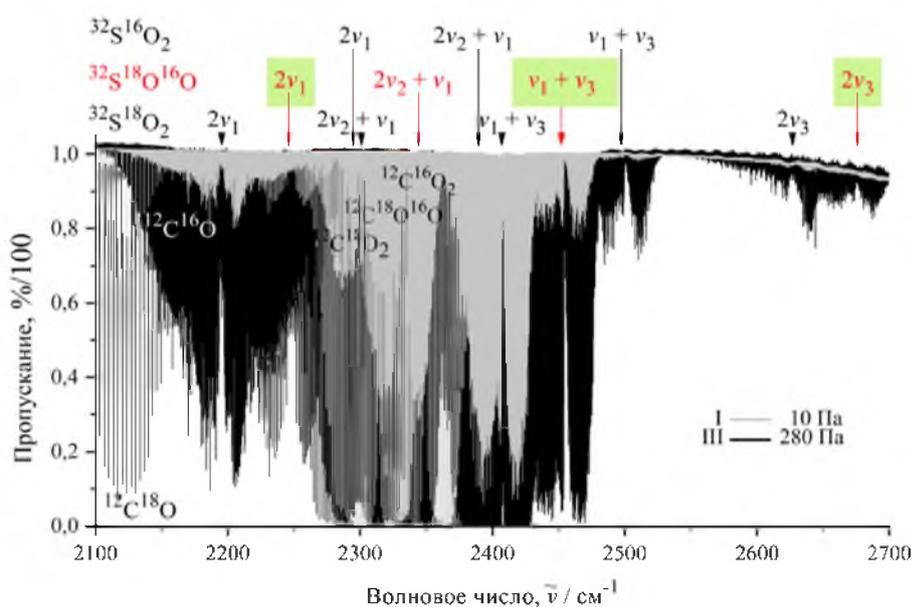


Рисунок 5 – Спектры в диапазоне 2100–2700  $\text{cm}^{-1}$  молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

структуру исходного спектра с точностью  $\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , что сравнимо с экспериментальной.

Судить о качестве результатов можно исходя из Рисунка 6, на котором в качестве примера приведены значения разницы между экспериментальными и расчётными колебательно-вращательными уровнями энергии как функции квантового числа  $J$  для изученных колебательных состояний, что демонстрирует хорошее согласие между экспериментальными и расчётными результатами.

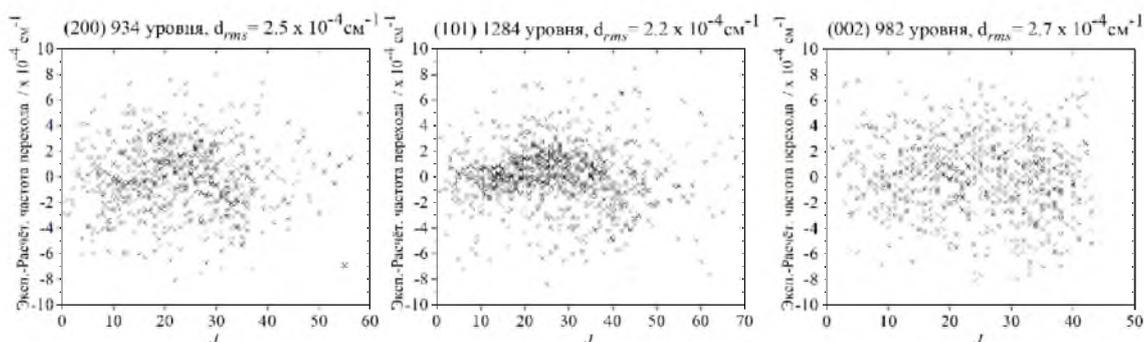


Рисунок 6 – Значения невязок для колебательно-вращательных энергий в зависимости от квантового числа  $J$  триады трёх взаимодействующих состояний (200), (101) и (002)

**Четвертая глава** диссертации посвящена рассмотрению задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции (ВПФ) диоксида серы на основе использования высокоточных данных об изотопологах  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , как имеющих в литературе, так и полученных в рамках данной работы. ВПФ молекулы  $\text{SO}_2$  ранее исследовалась в работе [8], где использовалась информация о колебательных центрах материнской молекулы и ее симметрично-замещенной модификации  $^{34}\text{SO}_2$ . Для решения поставленной задачи использовался метод, развитый в работе [9], который был модифицирован с учетом большего количества изотопологов, в том числе несимметрично-замещенного  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Так для решения обратной задачи (в данном случае это определение параметров ВПФ и структуры) использовались колебательных центров полос: 42, 16, 11, 10 для  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , соответственно. Поскольку в настоящее время количество экспериментальных данных значительно увеличилось в сравнении с 2009 годом, то это обстоятельство позволило нам определить квадратичную часть, параметры структуры, 6 кубичных и 5 квартичных параметров в разложении ВПФ в естественных координатах. Помимо колебательной части в задаче также учитывалась информация о колебательно-вращательных уровнях основного состояния, (100), (020) и (001) до  $J^{max}=5$ ,  $K_a^{max}=5$ . Определенные при проведении весовой подгонки 18 параметров позволяют восстановить 79 колебательных центров полос со среднеквадратичным отклонением  $\text{vibr.}d_{rms} = 0,02 \text{ см}^{-1}$ . Для колебательно-вращательных уровней  $\text{ro-vibr.}d_{rms} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

### Основные результаты исследования

В диссертационной работе проведено исследование спектральных свойств диоксида серы. Выполнен анализ колебательно-вращательных спектров материнской молекулы и ее симметрично- и несимметрично-замещенных изотопических модификаций. Основные результаты работы:

1. Определены полуширины, коэффициенты самоуширения и интенсивности фундаментальной полосы  $\nu_2$  материнской

молекулы, а также на основе мультиспектральной весовой подгонки получены значения 4 параметров эффективного дипольного момента ( $d_{\text{rms}} = 5,7 \%$ ).

2. Экспериментальные инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , в диапазоне фундаментальных, «горячих», комбинационных и обертоновых полос были зарегистрированы в лаборатории теоретической химии Технического Университета Брауншвайга (Брауншвайг, Германия). Благодаря широкой вариативности экспериментальных условий, проведенный анализ позволил идентифицировать переходы, принадлежащие ранее не исследованным колебательно-вращательным полосам:  $3\nu_2$ ,  $3\nu_2 - \nu_2$ ,  $2\nu_2 - \nu_2$  для  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ;  $2\nu_2 - \nu_2$  для  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ;  $\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$  для  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ ;  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_3$  для молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ .
3. Для пятнадцати колебательно-вращательных состояний, включая сверхслабые, была решена обратная спектроскопическая задача. Среднеквадратичное отклонение, полученных наборов спектроскопических параметров, составило порядка  $1,5 \times 10^{-4} - 2,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , в том числе для сверхслабых состояний около  $9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , что сравнимо с погрешностями эксперимента в определении положения спектральных линий. В результате проведенного анализа для молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  было идентифицировано около 38000 колебательно-вращательных переходов, принадлежащих 17 возбужденным колебательным состояниям.
4. Полученные высокоточные данные обо всех изотопологах диоксида серы были использованы для коррекции параметров ВПФ.

В связи с вышесказанным, в перспективах на будущее планируется продолжить работу по изучению ИК спектров изотопологов диоксида серы, в частности:

- Для молекул  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  определить количественные характеристики поглощения, полуширин, уширений для всех исследованных в работе полос и на основе мультиспектрального анализа получить значения параметров эффективного дипольного момента.
- Продолжить исследование высоковозбужденных состояний  $^M\text{S}^N\text{O}^K\text{O}$  ( $M = 32, 33, 34, 36$ ;  $N/K = 16, 17, 18$ ).
- Выполнить коррекцию ВПФ молекулы диоксида серы на основе высокоточных спектроскопических данных обо всех изотопологах.

### Цитируемая литература

- [1] Remarkable geochemical changes and degassing at Vouli crater lake, Ambae volcano, Vanuatu / P. Bani [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2009. – Vol. 188, no. 4. – P. 347–357.
- [2] Venzk E. Report on Ambae (Vanuatu): techreport / Smithsonian Institution. – Bulletin of the Global Volcanism Network. – 2018. – Vol. 43, no. 2.
- [3] The detection of a hot molecular core in the Large Magellanic Cloud with ALMA / T. Shimonishi [et al.] // The Astrophysical Journal. – 2016. – Vol. 827, no. 1. – P. 72.
- [4] Flaud J. M. Line intensities for the  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  and  $\nu_1 + \nu_3$  bands of  $^{34}\text{SO}_2$  // J. M. Flaud, W. J. Lafferty, R. L. Sams // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2009. – Vol. 110, no. 9/10. – P. 669–674.
- [5] Lindenmayer J. The  $\nu_1$  bands of  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  and  $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2$  from infrared-microwave double resonance / J. Lindenmayer, H. Jones, H. D. Rudolph // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1983. – Vol. 101, no. 1. – P. 221–228.
- [6] Lindenmayer J. Diode laser and IR-MW double resonance spectroscopy of the  $\nu_1$  band of  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  / J. Lindenmayer, H. Jones, T. Volker // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1985. – Vol. 110, no. 2. – P. 357–363.
- [7] Lindenmayer J. Laser spectroscopy of sulfur dioxide: The  $\nu_1$  band of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  and the  $\nu_3$  band of  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  / J. Lindenmayer, H. Jones // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1987. – Vol. 126, no. 1. – P. 58–62.
- [8] On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of  $\text{SO}_2$  / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2009. – Vol. 257. – P. 137–156.
- [9] On the determination of the intramolecular potential energy surface of polyatomic molecules: Hydrogen sulfide and formaldehyde as an illustration / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2009. – Vol. 255. – P. 88–100.

### Перечень основных публикаций автора по теме диссертационной работы

*Публикации в изданиях, включённых в список рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы ведущие научные результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата и доктора наук:*

1. Ulenikov O. N. First high resolution analysis of the  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ , and  $\nu_1 + \nu_3$  bands of  $\text{S}^{18}\text{O}_2$  / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **V. A. Zamotaeva**, E. A. Sklyarova, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2016. – Vol. 185. – P. 12–21. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.08.008. (*Web of Science* и *Scopus*)

2. Ulenikov O. N. Study of the high resolution spectrum of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ : The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, **V. A. Zamotaeva**, T. Buttersack, C. Sydow, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2016. – Vol. 168. – P. 29–39. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.08.010. (*Web of Science* и *Scopus*)

3. Ulenikov O. N. First higher resolution analysis of the  $\nu_1+\nu_2$  and  $\nu_2+\nu_3$  bands of  $\text{S}^{18}\text{O}_2$  / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **V. A. Zamotaeva**, S. I. Kuznetsov, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2016. – Vol. 179. – P. 187–197. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.03.038. (*Web of Science* и *Scopus*)

4. Ulenikov O. N. High resolution study of the rotational structure of doubly excited vibrational states of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ : The first analysis of the  $2\nu_1$ ,  $\nu_1+\nu_3$ , and  $2\nu_3$  bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **V. A. Zamotaeva**, S. I. Kuznetsov, C. Sydow, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 189. – P. 344–350. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.12.019. (*Web of Science* и *Scopus*)

5. **Замотаева В. А.** Исследование спектра высокого разрешения полосы  $2\nu_3$  молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  / В. А. Замотаева, Ю. С. Аслаповская, К. С. Васильев, Л. Е. Федотов, Е. С. Бехтерева, А. Г. Зятькова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, №. 1. – С. 3–7.

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

**Zamotaeva V. A.** Study of the High-Resolution Spectrum of the  $2\nu_3$  Band of the  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  / V. A. Zamotaeva, Yu. S. Aslapovskaya, K. S. Vasil'ev, L. E. Fedotov, E. S. Bekhtereva, A. G. Ziatkova // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, №. 1. – P. 1–6.

6. Зятькова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы  $\nu_2$  диоксида серы / А. Г. Зятькова, **В. А. Замотаева**, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. – 2018. – Т. 31, №. 4. – С. 263–267. – 0,4 / 0,15.

7. **Замотаева В. А.** Исследование характеристик поглощения переходов в «горячей» полосе  $2\nu_2-\nu_2$  молекулы  $^{34}\text{SO}_2$  / В. А. Замотаева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, №. 4. – С. 167–171.

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

**Zamotaeva V. A.** Study of the absorption characteristics of transitions in the hot  $2\nu_2-\nu_2$  band of the  $^{34}\text{SO}_2$  molecule / V. A. Zamotaeva // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, №. 4. – P. 790–795.

*Публикации в прочих научных изданиях:*

8. Glushkov P. A. Sulfur dioxide intramolecular potential function: multi-isotopic calculations / P. A. Glushkov, E. S. Bekhtereva, **V. A. Zamotaeva**, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker, C. Leroy // 26<sup>th</sup> International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Dijon, France, August 26–30, 2019. – Dijon, 2019. – P. 331.

9. **Zamotaeva V. A.** High resolution FTIR spectrum of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  in the region of the  $\nu_2$  and  $2\nu_2-\nu_2$  bands: line intensities and half-widths / V. A. Zamotaeva // XIX<sup>e</sup>

Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur: Book of Abstracts. Besançon, France, June 11–12, 2018. – Besançon, 2018. – P. 59.

10. **Zamotaeva V. A.** First Detection of  $\text{H}_2^{36}\text{S}$  in the Infrared Region / V. A. Zamotaeva, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, C. Leroy, C. Sydow, S. Bauerecker // 25<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bilbao, Spain, September 3–7, 2018. – Bilbao, 2018. – P. 206.

11. **Zamotaeva V. A.** Ro-vibrational study of the (030) state of sulfur dioxide / V. A. Zamotaeva, C. Leroy, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, S. I. Kuznetsov, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker // 25<sup>th</sup> International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Helsinki, Finland, August 20–25, 2017. – Helsinki, 2017. – P. 277.

12. Bekhtereva E. S. High-Resolution Study of Sulfur Dioxide:  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$  and  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  in the Region of 1800 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  / E. S. Bekhtereva, **V. A. Zamotaeva**, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, T. Buttersack, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // 24<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Prague, Czech Republic, August 30 – September 3, 2016. – Prague, 2016. – P. 60.

13. Ulenikov O. N. High Resolution Analysis Of  $\text{S}^{18}\text{O}_2$  and  $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  spectrum: The  $\nu_1$  And  $\nu_3$  Interacting Bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, **V. A. Zamotaeva**, S. Bauerecker, T. Buttersack, C. Sydow // 24<sup>th</sup> International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Dijon, France, August 24–28, 2015. – Dijon, 2015. – P. 201.

14. **Zamotaeva V. A.** High Resolution Analysis Of  $\text{S}^{18}\text{O}_2$  spectrum: The  $\nu_1$  And  $\nu_3$  Interacting Bands / V. A. Zamotaeva, Yu. V. Krivchikova, S. A. Zhdanovich // HighRus-2015: Abstracts of Reports of the XXVIII<sup>th</sup> Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk, Russia, June 30–July 04, 2015. – Tomsk, 2015. – P. 25.

15. Ulenikov O. N. Study of Spectroscopic Properties Of  $\text{XY}_2$  Molecules On The Basis Of The High Order Operator Perturbation Theory / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, **V. A. Zamotaeva**, Yu. V. Krivchikova, I. A. Konov // 23<sup>rd</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bologna, Italy, September 02–06, 2014. – Bologna, 2014. – P. 258.