

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Добролюбов Егор Олегович**

**Реализация колебательно-вращательной теории возмущений высоких порядков и  
интерпретация спектров высокого разрешения  $^{13}\text{C}$ -дифторхлорметана  
в области  $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Краснощеков Сергей Вадимович

Москва – 2026

## Оглавление

<b>Введение</b>		<b>4</b>
<b>1 Колебательно-вращательная теория полужестких молекул</b>		<b>16</b>
1.1 Глобальный колебательно-вращательный гамильтониан и оператор дипольного момента . . . . .		16
1.1.1 Гамильтониан Ватсона нелинейных молекул . . . . .		16
1.1.2 Лестничное представление операторов и метод нормального упорядочения . . . . .		21
1.1.3 Изоморфный гамильтониан линейных молекул . . . . .		26
1.1.4 Оператор дипольного момента и интенсивности колебательно-вращательных переходов . . . . .		28
1.2 Операторная теория возмущений Ван-Флека . . . . .		32
1.2.1 Формализм операторной теории возмущений . . . . .		32
1.2.2 Двухстадийная реализация операторной теории возмущений . . . . .		35
1.2.2.1 Преобразование гамильтониана по колебательным переменным . . . . .		35
1.2.2.2 Учёт резонансных членов в схеме контактных преобразований . . . . .		37
1.2.2.3 Вращательная операторная теория возмущений . . . . .		39
1.2.3 Преобразование оператора поверхности дипольного момента . . . . .		42
1.2.3.1 Колебательно преобразованный эффективный оператор дипольного момента . . . . .		43
1.2.3.2 Учёт действия генераторов вращательной редукции . . . . .		44
1.3 Колебательная теория возмущений Релея-Шрёдингера (ТВРШ) . . . . .		47
1.3.1 Формализм ТВРШ . . . . .		48
1.3.2 Аналитические свойства рядов ТВРШ высоких порядков . . . . .		50
1.3.3 Предсказание резонансов методом ресуммирования рядов ТВРШ . . . . .		53
<b>2 Применение методов теории возмущений для предсказания колебательных резонансов</b>		<b>56</b>
2.1 Резонансные взаимодействия изотопологов дифторхлорметана: $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ и $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . . . . .		56

2.1.1	Квантовохимические расчёты . . . . .	56
2.1.2	Гармонические и фундаментальные частоты . . . . .	57
2.1.3	Анализ колебательных резонансов . . . . .	57
2.2	Предсказание колебательных резонансов высокого порядка изотопологов OCS . . . .	60
2.2.1	Расчёт поверхности потенциальной энергии . . . . .	60
2.2.2	Построение и анализ алгебраических аппроксимаций Эрмита-Паде . . . . .	61
2.2.3	Предварительный резонансный анализ . . . . .	63
2.2.4	Резонансы основного изотополога OCS . . . . .	64
2.2.5	Резонансы изотопических модификаций . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Расчёт эффективных операторов дипольного момента и интенсивностей колебательно-вращательных переходов</b>	<b>75</b>
3.1	Неэмпирическое предсказание эффективных операторов дипольного момента молекул SO <sub>2</sub> и D <sub>2</sub> O . . . . .	75
3.1.1	Расчёт поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента . . . . .	76
3.1.2	Эффективные операторы дипольного момента колебательно-вращательных полос . . . . .	76
3.2	Предсказание и подгонка постоянных эффективных гамильтонианов D <sub>2</sub> O . . . . .	82
3.3	Расчёт интенсивностей колебательно-вращательных переходов D <sub>2</sub> O . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Анализ колебательно-вращательного спектра <sup>13</sup>CH<sup>35</sup>ClF<sub>2</sub></b>	<b>90</b>
4.1	Методы анализа колебательно-вращательных спектров . . . . .	90
4.1.1	Метод комбинационных разностей . . . . .	90
4.1.2	Диаграммы Лумиса-Вуда . . . . .	91
4.1.3	Определение параметров линий . . . . .	94
4.2	Экспериментальный спектр поглощения высокого разрешения . . . . .	95
4.3	Неэмпирический эффективный оператор дипольного момента . . . . .	96
4.4	Построение полуэмпирических списков линий полос $\nu_4$ и $2\nu_6$ изотополога <sup>12</sup> CH <sup>35</sup> ClF <sub>2</sub> . . . . .	98
4.5	Анализ спектра <sup>13</sup> CH <sup>35</sup> ClF <sub>2</sub> и построение эффективной модели . . . . .	104
	<b>Заключение</b>	<b>118</b>
	<b>Список литературы</b>	<b>122</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Инфракрасные (ИК) спектры поглощения газовых сред обусловлены их химическим составом, температурой, давлением и другими характеристиками, благодаря чему методы ИК спектроскопии находят широкое применение во множестве фундаментальных и прикладных задач. В контексте дистанционных исследований наиболее важными выступают задачи мониторинга состава атмосферы Земли с целью изучения атмосферных процессов и контроля выбросов промышленных загрязнителей, а также исследования изотопического и химического составов атмосфер экзопланет, межзвёздных газовых облаков и других астрономических объектов. Эффективность и точность такого рода исследований во многом зависят от качества и доступности данных, регистрируемых на наземных и орбитальных обсерваториях, однако не ограничиваются только ими. При интерпретации спектров и извлечении из них требуемой информации используются заранее известные спектральные параметры индивидуальных молекул и их смесей – частоты колебательно-вращательных переходов, интенсивности линий, коэффициенты ударного уширения и другие спектральные величины. Таким образом, необходимым условием для успешного применения ИК методов дистанционного исследования является полнота и точность спектральных параметров, доступных в спектроскопических базах данных (таких как HITRAN [1], GEISA [2] и EXOMOL [3]) и в оригинальных исследовательских работах. Это делает актуальной задачу получения новых и уточнения существующих спектральных характеристик молекул, которые представляют фундаментальный и прикладной интерес.

К настоящему времени высокоточные спектральные параметры многих важных молекул до сих пор остаются недостаточно исследованными. В их число входит ряд галогензамещённых алканов, которые обладают озоноразрушающими свойствами и способны накапливаться в атмосфере Земли. В частности, дифторхлорметан ( $\text{CHClF}_2$ , HCFC–22) является наиболее распространённым в атмосфере гидрофторхлоруглеродом [4] и его производство регулируется рядом международных соглашений. Несмотря на это, последние данные указывают на продолжение роста его концентрации в атмосфере [5], что свидетельствует об актуальности атмосферного мониторинга данного соединения, в том числе дистанционными методами ИК спектроскопии.

Традиционным источником высокоточных спектральных параметров является детальный анализ лабораторных ИК спектров высокого разрешения при помощи эффективных спектроскопических моделей. С увеличением числа атомов полностью эмпирический подход к получению надёжных спектральных данных сталкивается с рядом сложностей. Увеличение количества ко-

лебательных степеней свободы в многоатомных молекулах сопровождается нелинейным ростом суммарного числа фундаментальных, обертоновых, составных и горячих полос, что неизбежно приводит к их сильному перекрыванию в ИК спектрах [6–8]. Вместе с этим возрастающая плотность колебательных состояний влечёт за собой усложнение картины резонансных взаимодействий, что приводит к быстрому увеличению размера эффективной модели и трудностям в определении необходимых и физически обоснованных недиагональных эффективных постоянных, которые должны быть включены в эмпирический гамильтониан [9–11]. Более того, с увеличением числа атомов растёт величина компонентов тензора инерции, что в итоге приводит к «уплотнению» спектральных линий и общему усложнению вращательной структуры полос. Другая проблема связана с зависимостью интенсивностей колебательно-вращательных переходов от температурных условий. Из-за этого лабораторные спектры, измеренные при комнатной температуре, не позволяют достоверно определять положения и интенсивности слабых переходов между высоко возбуждёнными колебательно-вращательными состояниями, которые могут быть важны при высоких температурах [12].

Для решения указанных проблем необходимо привлекать неэмпирические данные, получаемые методами квантовой химии и теоретической молекулярной спектроскопии. С развитием вычислительной техники и методов расчёта высокоточных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) стало возможным решать вариационными методами уравнение Шрёдингера с глобальным колебательно-вращательным гамильтонианом с очень высокой точностью. При использовании уточнённых по экспериментальным данным ППЭ и ПДМ вариационные методы решения позволяют достигать точности, достаточной для того, чтобы получающиеся частоты и интенсивности линий могли быть использованы непосредственно как референсные наряду с эмпирическими величинами, определёнными из спектров высокого разрешения [13]. Тем не менее высокая вычислительная сложность и плохая масштабируемость ограничивают область применения вариационных методов небольшими и высокосимметричными молекулами. Также необходимо заметить, что полностью неэмпирическое предсказание на сопоставимом с экспериментом уровне точности таких спектральных параметров, как частот переходов и коэффициентов уширения до сих пор остаётся крайне нетривиальной задачей даже для трёхатомных молекул [13, 14].

В этой связи заслуживают внимания теоретические методы прямого предсказания параметров эффективных спектроскопических моделей, использующихся при анализе лабораторных спектров высокого разрешения. В отличие от расчёта параметров спектральных линий такие методы предоставляют информацию непосредственно о самой эффективной модели, что упрощает построение эффективных гамильтонианов и операторов дипольного момента для целей идентификации колебательно-вращательных переходов и определения параметров спектральных линий.

Вместе с этим благодаря объединению эффективных констант, полученных из решения обратной задачи и предсказанных неэмпирически, итоговая полуэмпирическая модель оказывается более физически обоснованной и может описывать частоты и интенсивности переходов практически с экспериментальной точностью, что важно для интерпретации спектров и для предсказания параметров неидентифицированных колебательно-вращательных линий.

Классические подходы к построению эффективных моделей из первых принципов основаны на решении колебательно-вращательного стационарного уравнения Шрёдингера методами теории возмущений. Одним из таких методов является каноническая операторная теория возмущений Ван-Флека (метод контактных преобразований), в рамках которой исходный гамильтониан последовательно, соответственно порядкам малости вкладов унитарно преобразуется к квази-диагональному виду. Аналогичным преобразованиям подвергается оператор дипольного момента, который перед этим также разбивается на порядки малости. Благодаря тому, что все преобразования выполняются в операторной форме, в результате получается согласованная спектроскопическая модель, которая может быть использована для описания частот и интенсивностей как изолированных полос поглощения, так и полиад взаимодействующих состояний. В зависимости от величины генераторов унитарных преобразований и выбранного резонансного критерия получающийся эффективный гамильтониан включает недиагональные члены, соответствующие колебательным и колебательно-вращательным взаимодействиям между состояниями.

Таким образом, операторная теория возмущений Ван-Флека является удобным инструментом для решения широкого круга теоретических и прикладных задач современной молекулярной спектроскопии. Тем не менее, она не является универсальным методом и обладает рядом фундаментальных ограничений. В частности, данный подход применим для систем, в которых внутримолекулярное движение может рассматриваться как движение вблизи одной равновесной геометрии, а колебательно-вращательный гамильтониан допускает разложение по нормальным координатам. При наличии движений большой амплитуды, таких как внутреннее вращение, зонтичная инверсия или низкобарьерная изомеризация, ряды теории возмущений расходятся. По этой причине операторная теория возмущений Ван-Флека используется прежде всего для описания колебательно-вращательных состояний так называемых полужёстких молекул.

Другая проблема возникает при анализе высоковозбужденных колебательных состояний и увеличении числа атомов в молекуле. С увеличением числа колебательных мод и энергии возбуждения систематическая структура резонансных взаимодействий, которая для низковозбуждённых колебательных состояний обычно подчиняется определённой полиадной форме, может нарушаться, что приводит к возникновению межполиадных резонансов. Хотя формализм операторной теории возмущений позволяет вводить в эффективную модель любые резонансные операторы, включая

межполиадные, на практике неоднозначность выбора корректного резонансного критерия может приводить к ситуациям, в которых затруднительно однозначно установить, какие резонансные взаимодействия действительно присутствуют и какова их сила. Предсказание резонансов в рамках операторной теории возмущений дополнительно усложняется тем, что сила внутри- и межполиадных резонансов может вовсе не иметь систематического характера. В таком случае необходимо использовать альтернативные теоретические подходы. Одним из перспективных методов решения данной проблемы является комбинация теории возмущений Релея-Шрёдингера (ТВРШ) высоких порядков и методов ресуммирования расходящихся рядов при помощи многозначных алгебраических аппроксимаций Паде-Эрмита (ААПЭ). Данный подход обладает строгим математическим фундаментом и ранее уже был успешно применён в контексте задачи об ангармонических резонансах в работах группы Быкова по молекулам с симметрией  $C_{2v}$  и  $C_s$  [15–17], а также в работах нашей научной группы [18, 19], включая недавнюю работу по резонансам высокого порядка в линейных молекулах [20].

Неэмпирическое исследование резонансных взаимодействий методом ресуммирования рядов ТВРШ представляет интерес для широкого круга молекулярных систем, поскольку способно дать информацию, необходимую для построения эффективных спектроскопических моделей и интерпретации экспериментальных ИК-спектров высокого разрешения. Особый интерес представляют молекулы и их изотопические модификации, спектры которых продолжают исследоваться в области умеренных колебательных возбуждений, где существенную роль играют как внутриполиадные, так и межполиадные взаимодействия состояний. К числу таких молекул относится карбонилсульфид OCS. Его изотопологи представляют интерес не только для фундаментальной молекулярной спектроскопии, но и для задач дистанционного зондирования атмосферы Земли, Венеры и экзопланет [21, 22]. Однако спектры высокого разрешения и эмпирические эффективные модели наиболее подробно исследованы только для основного изотополога OCS, тогда как для изотопических модификаций имеющиеся данные нередко ограничиваются отдельными спектральными областями и полосами. Несмотря на малый размер молекулы, карбонилсульфид характеризуется сложной системой резонансов между колебательными состояниями [23, 24]. Вследствие этого, применение метода ресуммирования рядов ТВРШ является перспективным подходом для исследования резонансных взаимодействий изотопологов OCS, которые необходимы при построении и уточнении эффективных спектроскопических моделей.

**Степень разработанности темы исследования.** Колебательно-вращательному анализу наиболее распространённых изотопологов дифторхлорметана  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{12}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$  посвящён целый ряд работ. В частности, для основного изотополога  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  в литературе можно най-

ти исследования по всем фундаментальным полосам, а именно:  $\nu_1$  [25],  $\nu_2$  [26, 27],  $\nu_3$  [28–32],  $\nu_4$  [29, 33, 34],  $\nu_5$  [35–38],  $\nu_6$  [35, 36, 39, 40],  $\nu_7$  [26, 27],  $\nu_8$  [28–32],  $\nu_9$  [35, 36, 39, 40], а также одну работу по обертопу  $2\nu_6$  [34]. Спектр изотополога  $^{12}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$  также весьма подробно исследован:  $\nu_1$  [25],  $\nu_2$  [26, 27],  $\nu_3$  [30–32],  $\nu_4$  [34],  $\nu_6$  [36],  $\nu_7$  [26, 27],  $\nu_8$  [30–32],  $\nu_9$  [36] и также  $2\nu_6$  [34]. Что касается  $^{13}\text{C}$ -замещённых изотопологов  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$ , то их ИК спектры высокого разрешения ранее фактически не исследовались. Существует единственная работа по изотопологу  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , которая посвящена интерпретации вращательной структуры основного колебательного состояния [36] и содержит эффективные постоянные достаточно высокого порядка (вплоть до секстичных включительно), что позволяет использовать их для идентификации колебательно-вращательных переходов с помощью метода комбинационных разностей. Спектры высокого разрешения изотополога  $^{13}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$  ни в микроволновой, ни в ИК областях ранее не исследовались.

Колебательно-вращательная теория возмущений Ван-Флека в операторном формализме получила наибольшее развитие в 1950-х годах в работах Амата и Нильсена [41–45], в результате чего были сформулированы общие принципы преобразования колебательно-вращательных гамильтонианов в операторной форме и получены аналитические выражения для ряда эффективных спектроскопических операторов. Позже для удобства построения операторного формализма было предложено использовать понятие супероператоров [46–48]. Важным шагом в развитии теории эффективных гамильтонианов являлось решение Ватсоном проблемы линейных зависимостей в гамильтонианах центробежного искажения [49–51], что позволило связать при помощи преобразований редукции восстанавливаемые из эксперимента величины с колебательно-вращательной теорией. Впоследствии теория вращательной редукции получила развитие для случаев резонансных взаимодействий [11, 52, 53]. Стоит заметить, что из-за сильно выраженных эффектов нежёсткости редуцированные гамильтонианы могут расходиться, и для таких случаев были предложены альтернативные формы эффективных гамильтонианов [54–56]. Эффективные операторы дипольного момента обычно получают в рамках единого формализма теории возмущений вместе с эффективными гамильтонианами. Первые работы также появились в 1950-х годах [57], и впоследствии были получены приблизительные аналитические выражения для контактно преобразованных операторов дипольного момента [58–62].

Среди существующих реализаций колебательно-вращательной операторной теории возмущений необходимо отметить несколько проектов. В работе Зайберта [63] для построения схемы контактных преобразований было использовано представление операторов углового момента при помощи гомоморфизма Йордана-Швингера, благодаря чему для преобразования колебательно-вращательных операторов достаточно использовать алгебру бозонных операторов рождения-унич-

тожения. В группе Тютерева были разработаны программные пакеты MOL\_CT, TENSOR и MIRS, в основе которых лежит представление неприводимых тензорных операторов [10, 64, 65]. Данный подход обладает рядом преимуществ при работе с высокосимметричными молекулами. Недавно в группе Краснощекова была реализована двухстадийная схема контактных преобразований гамильтонианов на основе техники нормального упорядочения операторов углового момента  $\hat{J}_z, \hat{J}_\pm$  [66].

Проблеме предсказания резонансных взаимодействий в ИК спектрах посвящено множество работ. Как правило, колебательные резонансы рассматриваются либо с точки зрения вариантов формулировок колебательной теории возмущений, либо непосредственно как результат решения вариационной задачи с ангармоническим оператором в подпространстве близких по энергии состояний [67]. В обоих подходах возникает необходимость в построении критерия, который позволял бы надёжно идентифицировать резонансные взаимодействия и отделять их от слабых ангармонических возмущений, которыми при построении эффективной модели можно пренебречь. Одним из таких критериев служит величина  $\Xi$ , которая естественным образом возникает при расчёте  $\hat{S}$ -генераторов колебательных преобразований в теории возмущений Ван-Флека [68, 69]. В рамках теории возмущений VPT2 часто используется тест Мартина [70]. Анализ сравнительно недавних публикаций свидетельствует о сохраняющемся интересе к проблеме идентификации ангармонических резонансов и развитию формулировок колебательной теории возмущений [71, 72].

Альтернативный подход к неэмпирическому анализу сложных резонансных взаимодействий был предложен в серии работ группы Быкова [15–17]. В них было показано, что расходящиеся ряды классической теории возмущений Релея-Шрёдингера, построенные для ангармонического колебательного гамильтониана, содержат в себе фундаментальную информацию об ангармонических резонансных взаимодействиях между состояниями. Резонанс трактуется как проявление расходимости рядов энергетических поправок из-за наличия точек ветвления на комплексной плоскости, связывающих римановы поверхности решений колебательных состояний. Для «извлечения» и анализа этой информации необходимо построить по расходящимся энергетическим рядам аналитическое продолжение при помощи алгебраической аппроксимации Паде-Эрмита (ААПЭ). Тогда в роли резонансного критерия выступает совпадение точек ветвлений ААПЭ двух состояний внутри единичной окружности комплексной плоскости, причём сила резонанса обратно пропорциональна модулю соответствующей точки. Несмотря на различия в формализме, существует чёткая взаимосвязь между величиной модуля точек ветвления и более «классическим» резонансным критерием  $\Xi$ , которая была продемонстрирована в работе [18]. Важным преимуществом данного подхода является универсальность резонансного критерия и способность обнаруживать межполиадные резонансы и взаимодействия высоких порядков [73]. Впоследствии в нашей группе был выполнен ряд работ по предсказанию резонансов в асимметричных волчках [18, 19, 73] и в линейных моле-

кулах [20].

Исследования ИК спектров основного изотополога карбонилсульфида охватывают весьма широкий спектральный диапазон вплоть до  $13950 \text{ см}^{-1}$  [74]. Множество резонансных взаимодействий было обнаружено при анализе его экспериментальных спектров высокого разрешения, большинство из которых подчиняются полиадной формуле  $P = 2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$  [75] вплоть до сравнительно высоких уровней возбуждения колебательных мод. По мере накопления эмпирических данных в практику исследования спектров основного изотополога OCS вошли глобальные эффективные модели [23, 74, 76, 77]. При построении таких моделей используются данные об эмпирически установленных взаимодействиях между колебательными состояниями, что позволяет воспроизводить как резонансы низких [78, 79], так и высоких [23, 80] порядков. В некоторых случаях отклонения наблюдаемых частот от предсказаний эффективных моделей свидетельствуют о вероятных межполиадных взаимодействиях [23], однако систематические исследования таких взаимодействий к настоящему моменту отсутствуют. По сравнению с основной молекулой резонансные взаимодействия изотопических модификаций исследованы значительно меньше. В ряде работ были обнаружены взаимодействия, уже известные для основного изотополога [24, 78], а также некоторые взаимодействия высоких порядков [81]. Среди изотопических модификаций наиболее подробно изучены резонансы в молекуле  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ , однако в целом имеющиеся данные по изотопологам остаются весьма ограниченными.

**Целью** данной диссертационной работы является интерпретация экспериментального ИК спектра высокого разрешения молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , а также реализация и применение методов теории возмущений высокого порядка для неэмпирического предсказания резонансов и интенсивностей в колебательно-вращательных спектрах многоатомных молекул.

**Объектами исследования** работы являются экспериментальный ИК спектр высокого разрешения обогащённой по изотопу  $^{13}\text{C}$  смеси изотопологов дифторхлорметана и колебательно-вращательные спектры поглощения молекул OCS,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{CHClF}_2$ .

**Предметом исследования** работы являются колебательно-вращательные переходы экспериментального ИК спектра высокого разрешения молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , а также резонансные взаимодействия и интенсивности колебательно-вращательных переходов в указанных молекулах, их эффективные спектроскопические модели.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработка и реализация неэмпирического подхода к построению эффективных операторов дипольного момента колебательно-вращательных полос поглощения молекул типа асимметричного волчка в рамках двухстадийной операторной теории возмущений Ван-Флека.
2. Разработка и реализация методов высокопроизводительных вычислений для ускорения ресурсоёмких стадий расчётов в схеме операторной теории возмущений с целью расчёта пяти и более атомных молекул.
3. Реализация классических спектроскопических методов интерпретации колебательно-вращательных спектров высокого разрешения с целью их последующего применения в анализе спектра смеси изотопологов дифторхлорметана.
4. Применение разработанного комплекса теоретических и прикладных методов для моделирования и интерпретации сложных колебательно-вращательных спектров на примере изотопологов дифторхлорметана, включая анализ экспериментального спектра изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  в условиях сильного наложения спектральных линий.
5. Реализация колебательной теории возмущений Релея-Шредингера в операторах  $\hat{a}_{d,g}, \hat{a}_{d,g}^\dagger$  и применение метода ресуммирования рядов алгебраическими аппроксимантами Эрмита-Паде для исследования резонансов в изотопологах молекулы OCS.

#### **Научная новизна работы:**

1. Выполнена интерпретация колебательно-вращательного спектра высокого разрешения изотополога дифторхлорметана  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и определены эффективные постоянные эмпирического эффективного гамильтониана центробежного искажения взаимодействующей диады  $\nu_4/\nu_6 + \nu_9$ .
2. Разработан новый метод предсказания эффективных операторов дипольного момента полос поглощения асимметричных волчков в специальном симметризованном базисе с учётом преобразований вращательной редукции на основе метода нормального упорядочения операторов углового момента и  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера.
3. Проведён систематический неэмпирический анализ колебательных резонансов изотопологов карбонилсульфида ( $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  и  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ) в широком энергетическом диапазоне.

**Методология и методы исследования** Для расчёта неэмпирических геометрий, поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента молекул был использован квантовохимический метод связанных кластеров CCSD(T). Построение поверхностей осуществлялось путём численного дифференцирования аналитических гессианов и производных компонент дипольного момента, полученных квантовохимически в точках одно- и многомоновых малых смещений ядер вдоль нормальных координат. Для неэмпирического предсказания резонансных эффективных моделей изотопологов дифторхлорметана была использована колебательная операторная теория возмущений Ван-Флека второго и четвёртого порядков. Расчёт параметров эффективных операторов дипольного момента полос поглощения был выполнен в рамках колебательно-вращательной операторной теории возмущений Ван-Флека с использованием техники нормального упорядочения колебательных, вращательных операторов и  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера. При этом использовалась схема преобразования оператора дипольного момента как с учётом, так и без учёта преобразований вращательной редукции. Неэмпирическое предсказание колебательных резонансов изотопологов карбонилсульфида было основано на расчёте энергетических рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера высокого порядка с последующим аналитическим продолжением кватричными алгебраическими аппроксимациями Эрмита-Паде. Идентификация и количественный анализ резонансов заключался в установлении координат совпадающих точек ветвления. При колебательно-вращательном анализе спектра изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  использовались промежуточные высокоточные полуэмпирические списки линий и стандартные спектроскопические методы интерпретации – принцип комбинационных разностей и диаграммы Лумиса-Вуда. Решение обратной спектроскопической задачи основывалось на подгонке постоянных эффективного  $A$ -редуцированного гамильтониана Ватсона с резонансными членами к эмпирическим уровням энергии методом наименьших квадратов.

#### **Теоретическая и практическая значимость:**

Результаты анализа колебательно-вращательного спектра высокого разрешения  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  впервые предоставляют высокоточные референсные спектральные данные для данного изотополога дифторхлорметана, которые могут быть включены в международные спектроскопические базы данных и использованы для дистанционного мониторинга состава атмосферы Земли. Разработанная методика расчёта эффективных операторов дипольного момента позволяет предсказывать интенсивности колебательно-вращательных переходов и строить физически обоснованные эффективные модели, которые могут быть использованы для анализа спектров высокого разрешения и решения обратной задачи. Результаты резонансного анализа шести изотопологов карбонилсульфида предоставляют детальную информацию об ангармонических взаимодействиях, которая может

быть использована для построения локальных и глобальных спектроскопических эффективных моделей и интерпретации спектров высокого разрешения.

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

1. Идентификация более 3750 колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_4$  изотополога дифторхлорметана  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  в диапазоне  $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$  позволяет определить более 2100 эмпирических уровней энергии, которые могут быть описаны эффективным  $A$ -редуцированным резонансным гамильтонианом Ватсона диады  $\nu_4/\nu_6 + \nu_9$  со среднеквадратичной ошибкой  $2.65 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .
2. Реализация колебательно-вращательной операторной теории возмущений Ван-Флека с использованием техники нормального упорядочения операторов углового момента  $J_z, J_{\pm}$  и функций Вигнера  $D_{0,\varepsilon}^1$  с учётом вращательной редукции систематически решает проблему неэмпирического расчёта эффективных операторов дипольного момента.
3. Моделирование колебательных резонансов ряда изотопологов карбонилсульфида с помощью ресуммирования рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера на основе неэмпирической геометрии и ангармонической поверхности потенциальной энергии, полученных методом CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z, даёт высокоточную количественную информацию об их колебательных резонансах и полиадных структурах.

**Достоверность** реализации метода предсказания интенсивностей колебательно-вращательных переходов и эффективных операторов дипольных моментов подтверждается количественным согласием расчётных величин интенсивностей с высокоточными данными из международной базы данных HITRAN и согласием предсказанных и экспериментальных спектров изотопологов дифторхлорметана. Достоверность результатов колебательно-вращательного анализа ИК спектра поглощения высокого разрешения изотополога дифторхлорметана  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  подтверждается высокоточным воспроизведением эмпирических энергий верхних вращательных состояний идентифицированных переходов эффективным  $A$ -редуцированным гамильтонианом Ватсона и выполнением комбинационного принципа. Достоверность теоретического предсказания и анализа колебательных резонансов в изотопологах карбонилсульфида подтверждается многочисленными эмпирическими литературными данными.

**Личный вклад:**

Автором выполнена интерпретация колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  и построены эмпирические эффективные спектроскопические модели; разработан новый пакет программ для анализа колебательно-вращательных спектров и решения обратной задачи; выполнены предсказание и анализ резонансов в изотопологах карбонилсульфида; разработана, реализована и использована методика построения эффективных операторов дипольного момента полос поглощения с учётом преобразований вращательной редукции. Личный вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим.

**Апробация работы:** Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», Москва, Россия (2023); The 28th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (2023); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», Москва, Россия (2024); The 29th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Cologne, Germany (2025); Юбилейная XXV Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика», Москва, Россия (2025); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2026», Москва, Россия (2026).

**Публикации:** Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 статьях общим объёмом 5.9 п.л., опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Список публикаций:

1. **Dobrolyubov E.O.**, Polyakov I.V., Millionshchikov D.V., Krasnoshchekov S.V. Vibrational resonance phenomena of the OCS isotopologues studied by resummation of high-order Rayleigh-Schrödinger perturbation theory // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2024. – Vol. 316. – pp. 108909. EDN: MZCDKC. 2.1 п.л. Вклад автора 70%. Импакт-фактор 1.9 (JIF).
2. **Добролюбов Е.О.**, Мануйлов В.М., Краснощечков С.В. Предсказание колебательно-вращательного спектра поглощения полосы  $\nu_2$  молекулы  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  решением прямой задачи операторным методом возмущений и уточнение эффективных вращательных гамильтонианов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2024. – Т. 65, № 4. – С. 292-305. EDN: HZMRRX. 1.1 п.л. Вклад автора 70%. Импакт-фактор 0.32 (РИНЦ).

**Dobrolyubov E.O.**, Manuylov V.M., Krasnoshchekov S.V. A Prediction of the Vibration-Rotation

Absorption Spectra of the  $D_2^{16}O$  Molecule  $\nu_2$  Band by Solving the Operator Perturbation Theory Direct Problem and a Refinement of the Effective Rotational Hamiltonians // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2024. – Vol. 79. – pp. 246 – 256. EDN: LUWHTN. 1.1 п.л. Вклад автора 70%. Импакт-фактор 0.5 (JIF).

3. **Dobrolyubov E.O.**, Efremov I.M., Krasnoshchekov S.V., Polyakov I.V., Laptev V.B., Klimin S.A., Millionshchikov D.V., Naumenko O.V. High-resolution ro-vibrational analysis of HCFC-22: Deciphering  $\nu_4$  and  $2\nu_6$  bands of  $^{12}CH^{35}ClF_2$  and  $\nu_4$  band of  $^{13}CH^{35}ClF_2$  species // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2026. – Vol. 348. – pp. 109721. EDN: UWIPJH. 2.7 п.л. Вклад автора 55%. Импакт-фактор 1.9 (JIF).

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах и содержит 16 рисунков и 18 таблиц. Список цитируемой литературы включает 155 наименований.

## Глава 1

### Колебательно-вращательная теория полужестких молекул

#### 1.1 Глобальный колебательно-вращательный гамильтониан и оператор дипольного момента

##### 1.1.1 Гамильтониан Ватсона нелинейных молекул

Современная форма колебательно-вращательного гамильтониана нелинейной полужесткой молекулы была получена Ватсоном [82] на основе упрощения результатов предыдущих работ [83, 84]. Она основывается на приближении Борна–Оппенгеймера и выборе молекулярной системы координат, которая удовлетворяет условиям Экарта [85] и благодаря которой взаимодействие колебательного и вращательного движений минимизируется. В наиболее общем виде колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона  $N$  атомной нелинейной молекулы в безразмерных нормальных координатах может быть представлен выражением:

$$\hat{H}_{vr} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \omega_k \hat{p}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \hat{\mu}_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) + \hat{V} - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha\alpha}. \quad (1.1)$$

Здесь  $M = 3N - 6$  обозначает число нормальных мод,  $q_k$  и  $\hat{p}_k = -i\partial/\partial q_k$  обозначают безразмерные нормальные координаты и соответствующие им операторы импульса,  $\omega_k$  это гармонические частоты. Безразмерные координаты  $q_k$  связаны с массово-взвешенными размерными координатами  $Q_k$  соотношением  $q_k = Q_k \cdot 2\pi c \sqrt{\omega_k / (hc)} (\text{Å} \cdot u^{1/2})$ , в котором  $c$  это скорость света,  $h$  – постоянная Планка, а  $u$  обозначает атомную единицу масс. Для краткости безразмерные нормальные координаты  $q_k$  далее будем называть просто нормальными координатами.  $\hat{J}_\alpha$  являются безразмерными операторами декартовых компонент  $\alpha = x, y, z$  углового момента в молекулярно-фиксированной системе координат. Они определяются с использованием углов Эйлера  $\theta, \phi$  и  $\chi$ , которые связывают

лабораторную  $(X, Y, Z)$  и молекулярно-фиксированную  $(x, y, z)$  системы координат [86]:

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= -i \left( \sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \operatorname{ctg}\theta \cos\chi \frac{\partial}{\partial\chi} \right); \\ \hat{J}_y &= -i \left( \cos\chi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - \operatorname{ctg}\theta \sin\chi \frac{\partial}{\partial\chi} \right); \\ \hat{J}_z &= -i \frac{\partial}{\partial\chi}.\end{aligned}\quad (1.2)$$

Оператор  $\hat{V}$  обозначает ангармонический потенциал, а величины  $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$  являются элементами эффективного обратного тензора инерции. Отдельный член  $\frac{1}{8} \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha\alpha}$  образован диагональными компонентами обратного тензора инерции и называется псевдопотенциалом. Входящий во второе слагаемое оператор  $\hat{\pi}_{\alpha}$  образован постоянными Кориолиса  $\zeta_{mn}^{\alpha}$ , гармоническими частотами  $\omega_l, \omega_k$  и соответствующими операторами нормальных координат и импульсов:

$$\hat{\pi}_{\alpha} = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \zeta_{k,l}^{\alpha} \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} q_k \hat{p}_l. \quad (1.3)$$

Операторы  $\hat{V}$  и  $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$  могут быть определены в виде разложения по нормальным координатам. Ангармонический потенциал  $\hat{V} = \hat{V}(q)$  является разложением поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в ряд Тейлора в точке равновесной геометрии:

$$\hat{V}(q) = \frac{1}{2!} \sum_{k=1}^M \omega_k q_k^2 + \frac{1}{3!} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} q_r q_s q_t + \frac{1}{4!} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots \quad (1.4)$$

По определению, оператор  $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$  является обратной матрицей тензора инерции  $I$  и он также может быть разложен в ряд по нормальным координатам  $q_k$ . Было показано, что все члены разложения зависят только от вращательных постоянных  $B_{\alpha}$ , соответствующих равновесной геометрической конфигурации молекулы, и от первых производных тензора инерции по нормальным координатам  $\partial I_{\alpha\beta} / \partial q_k = a_k^{\alpha\beta}$  [87]. Ниже приведено разложение  $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$  по колебательным переменным вплоть до четвёртого порядка:

$$\frac{1}{2} \hat{\mu}_{\alpha\beta} = \hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(0)} + \hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(1)} + \hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(2)} + \hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(3)} + \hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(4)}, \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(0)} &= +\delta_{\alpha\beta}B_{\alpha}, \\
\hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(1)} &= -B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{k=1}^M a_k^{\alpha\beta}q_k, \\
\hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(2)} &= +\frac{3}{4}B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{\gamma}B_{\gamma}\sum_{k=1}^M\sum_{l=1}^M a_k^{\alpha\gamma}a_l^{\gamma\beta}q_kq_l, \\
\hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(3)} &= -\frac{1}{2}B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{\gamma,\delta}B_{\gamma}B_{\delta}\sum_{k=1}^M\sum_{l=1}^M\sum_{m=1}^M a_k^{\alpha\gamma}a_l^{\gamma\delta}a_m^{\delta\beta}q_kq_lq_m, \\
\hat{\mu}_{\alpha\beta}^{(4)} &= +\frac{5}{16}B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{\gamma,\delta,\tau}B_{\gamma}B_{\delta}B_{\tau}\sum_{k=1}^M\sum_{l=1}^M\sum_{m=1}^M\sum_{n=1}^M a_k^{\alpha\gamma}a_l^{\gamma\delta}a_m^{\delta\epsilon}a_n^{\epsilon\beta}q_kq_lq_mq_n.
\end{aligned} \tag{1.6}$$

где  $B_{\alpha,\beta,\gamma}$  – вращательные постоянные равновесной геометрии молекулы, а  $\delta_{\alpha\beta}$  обозначает символ Кронекера. Нужно отметить, что псевдопотенциал  $-\frac{1}{8}\sum_{\alpha}\hat{\mu}_{\alpha\alpha}$  также выражается через разложение (1.5) и является вкладом от  $\hat{J}_{\alpha}$ -независимой части кинетической энергии:

$$-\frac{1}{8}\sum_{\alpha}\hat{\mu}_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{4}\sum_{\alpha}B_{\alpha} + \frac{1}{4}\sum_{\alpha}B_{\alpha}^2\sum_{k=1}^M a_k^{\alpha\alpha}q_k - \frac{3}{16}B_{\alpha}^2\sum_{\gamma}B_{\gamma}\sum_{k=1}^M\sum_{l=1}^M a_k^{\alpha\gamma}a_l^{\gamma\alpha}q_kq_l. \tag{1.7}$$

Если подставить выражения (1.3), (1.4), (1.6) и (1.7) в (1.1) и раскрыть скобки, то глобальный колебательно-вращательный гамильтониан примет вид полинома по операторам колебательных нормальных мод и вращательным операторам. Члены этого полинома могут быть классифицированы согласно степеням операторов  $\hat{H}_{mn}$ , где  $m$  – суммарная степень колебательных операторов  $q$  и  $\hat{p}$ , а  $n$  – суммарная степень вращательных операторов  $\hat{J}_{\alpha}$ .

Первые члены (1.1) и (1.4) образуют гамильтониан гармонического осциллятора, решения которого используются в качестве базисных функций колебательной задачи:

$$\hat{H}_{20} = \frac{1}{2}\sum_{r=1}^M\omega_r\hat{p}_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{r=1}^M\omega_rq_r^2 = \frac{1}{2}\sum_{r=1}^M\omega_r(\hat{p}_k^2 + q_r^2) \tag{1.8}$$

Все остальные члены (1.4) соответствуют кубическому, квартичному и т.д. ангармоническим потенциалам:

$$\hat{V}_{30} + \hat{V}_{40} + \dots = \frac{1}{6}\sum_{r=1}^M\sum_{s=1}^M\sum_{t=1}^M\phi_{rst}q_rq_sq_t + \frac{1}{24}\sum_{r=1}^M\sum_{s=1}^M\sum_{t=1}^M\sum_{u=1}^M\phi_{rstu}q_rq_sq_tq_u + \dots \tag{1.9}$$

Будучи чисто колебательными операторами, ангармонические члены (1.9) связывают колебательно-вращательные состояния с одинаковой симметрией колебательных волновых функций, что проявляется в резонансах Ферми, Дарлинг-Деннисона и др. [68, 70, 84, 88].

Разложение колебательно-вращательной кинетической энергии (1.1) даёт три группы кинетических вкладов согласно степеням вращательных операторов:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \hat{\mu}_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{J}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} \hat{J}_\beta && \rightarrow \hat{T}_{02} + \hat{T}_{12} + \hat{T}_{22} + \hat{T}_{32} + \dots \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta + \hat{\pi}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} \hat{J}_\beta) && \rightarrow \hat{T}_{21} + \hat{T}_{31} + \hat{T}_{41} + \dots \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\pi}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta && \rightarrow \hat{T}_{40} + \hat{T}_{50} + \dots
\end{aligned} \quad (1.10)$$

Поскольку разложение (1.10) может быть получено до произвольных степеней колебательных операторов, мы подробно рассмотрим только некоторые его члены. Вклады  $\hat{T}_{n2}$  получаются при подстановке  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(n)}$  и перемножении двух вращательных операторов  $\hat{J}_\alpha$  и  $\hat{J}_\beta$ . Подстановка  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(0)}$  приводит к гамильтониану жёсткого ротатора:

$$\hat{T}_{02} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta (\delta_{\alpha\beta} B_\alpha) = \frac{1}{2} (B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2) \quad (1.11)$$

Кинетические колебательно зависимые вклады  $\hat{T}_{12}$  и  $\hat{T}_{22}$  получаются, соответственно, при подстановках  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(1)}$  и  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(2)}$ :

$$\hat{T}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \left[ -B_\alpha B_\beta \sum_{m=1}^M a_m^{\alpha\beta} q_m \right] = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} B_\alpha B_\beta \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \sum_{m=1}^M a_m^{\alpha\beta} q_m \quad (1.12)$$

$$\hat{T}_{22} = \frac{3}{8} \sum_{\alpha, \beta} B_\alpha B_\beta \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \sum_{\gamma} B_\gamma \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M a_m^{\alpha\gamma} a_n^{\gamma\beta} q_m q_n \quad (1.13)$$

Кинетические члены вида  $\hat{T}_{n2}$  отвечают за эффект центробежного искажения. В рамках метода контактных преобразований удаление этих членов приводит к появлению эффективных операторов центробежного искажения четвертого и более высоких порядков по  $\hat{J}$  [87].

Линейные по вращательным операторам члены кинетической энергии  $\hat{T}_{n1}$  способны связывать состояния с разной симметрией колебательных волновых функций и приводить к резонансному взаимодействию Кориолиса. Они получаются при перемножении одного вращательного оператора и разложения обратного тензора инерции с колебательным оператором  $\hat{\pi}_\alpha$ , за счёт чего имеют степень колебательных операторов  $n \geq 2$ . Подстановка  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(0)}$  в (1.10) с последующей

перегруппировкой операторов согласно коммутационным свойствам позволяет получить  $\hat{T}_{21}$ :

$$\hat{T}_{21} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \hat{J}_\alpha (\delta_{\alpha\beta} B_\alpha) \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\beta \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} q_k \hat{p}_l + \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} q_k \hat{p}_l (\delta_{\alpha\beta} B_\beta) \hat{J}_\beta \right) \quad (1.14)$$

Из-за символа Кронекера в итоговом выражении останутся только три вклада, которые диагональны по индексам  $\alpha, \beta$ :

$$\hat{T}_{21} = - \sum_{\alpha} B_\alpha \hat{J}_\alpha \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \zeta_{kl}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} q_k \hat{p}_l \quad (1.15)$$

Аналогичным образом из подстановки  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(1)}$  получим выражение для  $\hat{T}_{31}$ :

$$\hat{T}_{31} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} B_\alpha B_\beta \left[ \hat{J}_\alpha \sum_{k,l,m} \left( a_m^{\alpha\beta} \zeta_{kl}^\beta \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} \right) q_m q_k \hat{p}_l + \hat{J}_\beta \sum_{k,l,m} \left( \zeta_{kl}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} a_m^{\alpha\beta} \right) q_k \hat{p}_l q_m \right] \quad (1.16)$$

Члены  $\hat{T}_{21}$  и  $\hat{T}_{31}$  также могут связывать колебательные состояния разной симметрии.

Чисто колебательные операторы кинетической энергии  $\hat{T}_{n0}$  возникают из сомножителей  $\hat{\pi}_\alpha$  и  $\hat{\pi}_\beta$ . Подстановка  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(0)}$  даёт оператор  $\hat{T}_{40}$ :

$$\hat{T}_{40} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta}^{(0)} \hat{\pi}_\beta = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} B_\alpha \left( \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \zeta_{kl}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} q_k \hat{p}_l \right) \left( \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \zeta_{mn}^\beta \sqrt{\frac{\omega_n}{\omega_m}} q_m \hat{p}_n \right) \quad (1.17)$$

Выражение (1.17) имеет схожую форму с членом  $\hat{T}_{21}$ :

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \left( \sum_{r \neq s} \sum_{t \neq u} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\alpha \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} \left( \frac{\omega_u}{\omega_t} \right)^{1/2} q_r p_s q_t p_u \right)$$

Наконец, подстановкой  $\mu_{\alpha\beta} \rightarrow \mu_{\alpha\beta}^{(1)}$  получим формулу для  $\hat{T}_{50}$ :

$$\hat{T}_{50} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta}^{(1)} \hat{\pi}_\beta = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} B_\alpha B_\beta \sum_j \sum_{k,l} \sum_{m,n} \left( a_j^{\alpha\beta} \zeta_{kl}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} \zeta_{mn}^\beta \sqrt{\frac{\omega_n}{\omega_m}} \right) q_k \hat{p}_l q_j q_m \hat{p}_n \quad (1.18)$$

Из-за отсутствия вращательных операторов члены  $\hat{T}_{n0}$  связывают колебательные состояния с одинаковой симметрией и формально могут быть причиной резонансов Дарлингга-Деннисона и резонансов высоких порядков, хотя по сравнению с ангармоническим силовым полем их вклад в колебательный ангармонизм как правило небольшой.

## 1.1.2 Лестничное представление операторов и метод нормального упорядочения

Для удобства численно-аналитических расчётов операторы нормальных координат могут быть представлены в эквивалентной форме с использованием операторов рождения и уничтожения:

$$q = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{2}}i(\hat{a}^\dagger - \hat{a})$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(q - i\hat{p}), \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q + i\hat{p})$$

Эти операторы образуют алгебру Гейзенберга, которая является алгеброй Ли и определяется коммутационными соотношениями [89]:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} = 1; \quad [\hat{a}, 1] = [\hat{a}^\dagger, 1] = 0$$

Операторы углового момента также образуют изоморфные друг другу алгебры Ли  $so(3) \cong su(2)$ , однако их коммутационные соотношения зависят от системы координат и отличаются знаком структурных постоянных [90]. Ниже приведены коммутационные соотношения операторов углового момента в лабораторно и в молекулярно фиксированных системах координат ( $\hat{J}_{X,Y,Z}$  и  $\hat{J}_{x,y,z}$ , соответственно):

$$\begin{aligned} [\hat{J}_X, \hat{J}_Y] &= i\hat{J}_Z, & [\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] &= i\hat{J}_X, & [\hat{J}_Z, \hat{J}_X] &= i\hat{J}_Y \\ [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= -i\hat{J}_z, & [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= -i\hat{J}_x, & [\hat{J}_z, \hat{J}_x] &= -i\hat{J}_y \end{aligned} \quad (1.19)$$

Эти операторы могут быть преобразованы в лестничное представление. Обозначив лестничные операторы в лабораторной системе как  $\hat{J}_\pm^L$  и в молекулярной системе как  $\hat{J}_\pm^M$  запишем стандартные выражения через их декартовы компоненты:

$$\hat{J}_\pm^L = \hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y, \quad \hat{J}_\pm^M = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$$

При действии на собственные функции симметричного волчка  $|JKM\rangle$  (см. раздел 1.1.4) операторы в лабораторной системе координат изменяют квантовое число  $M$ , а в молекулярной системе – квантовое число  $K$ . При этом из-за отличия в коммутационных соотношениях оператор  $\hat{J}_+^M$  действует как понижающий, а  $\hat{J}_-^M$  – как повышающий для числа  $K$ . Соответствующие выражения для

их действия на  $|JKM\rangle$  имеют вид:

$$\begin{aligned}\hat{J}_{\pm}^M|JKM\rangle &= \sqrt{(J(J+1) - K(K \mp 1))}|JK \mp 1M\rangle \\ \hat{J}_{\pm}^L|JKM\rangle &= \sqrt{(J(J+1) - M(M \pm 1))}|JKM \pm 1\rangle\end{aligned}\quad (1.20)$$

Нас будут преимущественно интересовать лестничные операторы молекулярной системы координат, и чтобы их индексы по смыслу соответствовали характеру действия на квантовое число  $K$ , мы переобозначим лестничные операторы молекулярно фиксированной системы координат как  $\hat{J}_+$  и  $\hat{J}_-$  и запишем их согласно следующему выражению:

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-), \quad \hat{J}_y = \frac{1}{2}i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \\ \hat{J}_+ &= \hat{J}_x - i\hat{J}_y, \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \quad (\hat{J}_{\pm})^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}\end{aligned}\quad (1.21)$$

При этом коммутационные соотношения и действие операторов  $\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}$  на вращательные волновые функции  $|JK\rangle$  соответствуют выражениям:

$$\begin{aligned}[\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= 2\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \pm\hat{J}_{\pm}, \\ \hat{J}_z|JK\rangle &= K|JK\rangle, \\ \hat{J}_{\pm}|JK\rangle &= \sqrt{(J(J+1) - K(K \pm 1))}|JK \pm 1\rangle\end{aligned}\quad (1.22)$$

То, что колебательные операторы и операторы углового момента образуют алгебры Ли, является особо важным фактом для численно-аналитических расчётов с участием сложения и умножения операторов, на которых построен формализм операторной теории возмущений. Множество всех полиномов от этих операторов можно рассматривать как ассоциативную алгебру с единицей. Данная алгебра образует так называемую универсальную обёртывающую алгебру  $U(g)$ , для которой справедлива теорема Пуанкаре-Биркгоффа-Витта [91]. Согласно этой теореме, если установить строгую очерёдность элементов алгебры Ли, то мономы, составленные из степеней этих элементов, расположенных в заданном порядке, образуют базис в  $U(g)$ . Из этого следует, что любой колебательный или вращательный оператор может быть однозначно представлен в виде разложения по нормально упорядоченному базисному набору. Благодаря этому алгебраические операции могут быть значительно упрощены, поскольку с алгоритмической точки зрения они сводятся к комбинации двух процедур: преобразованию произведения операторов к нормально упорядоченному представлению и сложению базисных векторов. При этом процедура нормального упорядочения не требует сложных символьных некоммутативных вычислений и может быть представлена в формульном виде.

Для приведения неупорядоченных произведений колебательных операторов (операторов рождения и уничтожения) к нормально упорядоченной форме может быть использовано следующее выражение [92]:

$$(\hat{a}^\dagger)^{n_1} \hat{a}^{n_2} (\hat{a}^\dagger)^{n_3} \hat{a}^{n_4} = (\hat{a}^\dagger)^{n_1+n_3} \hat{a}^{n_2+n_4} + \sum_{i=1}^{\min(n_2, n_3)} \frac{1}{i!} \left( \prod_{j=0}^{i-1} (n_2 - j)(n_3 - j) \right) (\hat{a}^\dagger)^{n_1+n_3-i} \hat{a}^{n_2+n_4-i}. \quad (1.23)$$

В то же время, для лестничных операторов углового момента задача нормального упорядочения оказывается значительно более сложной. Недавно [91] было предложено аналитическое выражение для нормального упорядочения произведения шести вращательных операторов:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z^a \hat{J}_+^b \hat{J}_-^c \hat{J}_z^d \hat{J}_+^e \hat{J}_-^f &= \sum_{j=0}^d \binom{d}{j} (c-b)^j \sum_{k=0}^{\min(c,e)} \binom{e}{k} \frac{c!}{(c-k)!} \sum_{l=0}^k s(k, l) \times \\ &\times \sum_{m=0}^l (-2)^m \binom{l}{m} (2b-c+e)^{l-m} \hat{J}_z^{a+d-j+m} \hat{J}_+^{b+e-k} \hat{J}_-^{c+f-k}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

где  $s(k, l)$  – числа Стирлинга первого рода. Данное выражение (1.24), несмотря на свою математическую корректность, может быть представлено в более элегантном и структурно прозрачном виде, для чего был предложен следующий альтернативный вывод.

Нормальное упорядочение операторов углового момента может быть выполнено при помощи двух общих правил перестановки операторов. Первое правило («соотношения сдвига») записывается для функции от  $\hat{J}_z$  имеет следующий вид [65]:

$$\hat{J}_\pm^n f(\hat{J}_z) = f(\hat{J}_z \mp n) \hat{J}_\pm^n; \quad f(\hat{J}_z) \hat{J}_\pm^n = \hat{J}_\pm^n f(\hat{J}_z \pm n). \quad (1.25)$$

Второе правило необходимо для переноса оператора  $J_-^n$  через  $J_+^m$ :

$$\hat{J}_-^n \hat{J}_+^m = \sum_{k=0}^{\min(n,m)} \mathcal{K}_k^{n,m} \left[ \prod_{s=0}^{k-1} (-2\hat{J}_z - n + m - s) \right] \hat{J}_+^{m-k} \hat{J}_-^{n-k} \quad (1.26)$$

где комбинаторная константа  $\mathcal{K}_k^{n,m}$  определяется как симметричная функция относительно иднеков  $n$  и  $m$ :

$$\mathcal{K}_k^{n,m} = k! \binom{n}{k} \binom{m}{k} = \frac{n!m!}{k!(n-k)!(m-k)!}. \quad (1.27)$$

Используя данные соотношения, нормальное упорядочение произведения  $AB = \hat{J}_z^a \hat{J}_+^b \hat{J}_-^c \cdot \hat{J}_z^d \hat{J}_+^e \hat{J}_-^f$  можно выполнить в несколько этапов. В первую очередь необходимо поменять местами операторы

$\hat{J}_-^c$  и  $\hat{J}_-^d$ :

$$AB = \hat{J}_-^a \hat{J}_+^b (\hat{J}_z + c)^d \hat{J}_-^c \hat{J}_+^e \hat{J}_-^f. \quad (1.28)$$

Затем получившаяся пара операторов  $\hat{J}_-^c \hat{J}_+^e$  переставляется при помощи выражения (1.26):

$$\hat{J}_-^c \hat{J}_+^e = \sum_{k=0}^{\min(c,e)} \mathcal{K}_k^{c,e} \left[ \prod_{s=0}^{k-1} (-2\hat{J}_z - c + e - s) \right] \hat{J}_+^{e-k} \hat{J}_-^{c-k}. \quad (1.29)$$

Подставляя этот результат в (1.28) и объединяя степени операторов  $\hat{J}_-^{c-k} \hat{J}_-^f = \hat{J}_-^{c+f-k}$  получим следующее промежуточное выражение:

$$AB = \sum_{k=0}^{\min(c,e)} \mathcal{K}_k^{c,e} \hat{J}_-^a \hat{J}_+^b (\hat{J}_z + c)^d \left[ \prod_{s=0}^{k-1} (-2\hat{J}_z - c + e - s) \right] \hat{J}_+^{e-k} \hat{J}_-^{c+f-k}. \quad (1.30)$$

Для завершения нормального упорядочения необходимо поменять местами множитель  $\hat{J}_+^b$  и находящиеся справа от него  $\hat{J}_-$ -зависимые операторы при помощи соотношения (1.25):

$$AB = \sum_{k=0}^{\min(c,e)} \mathcal{K}_k^{c,e} \hat{J}_-^a (\hat{J}_z - b + c)^d \left[ \prod_{s=0}^{k-1} (-2\hat{J}_z + 2b - c + e - s) \right] \hat{J}_+^{b+e-k} \hat{J}_-^{c+f-k}. \quad (1.31)$$

Заметим, что произведение множителей в квадратных скобках (1.31) может быть записано при помощи чисел Стирлинга первого рода  $S(k, j)$ :

$$\prod_{s=0}^{k-1} (-2\hat{J}_z + 2b - c + e - s) = \sum_{j=0}^k S(k, j) (-2\hat{J}_z + C)^j; \quad C = 2b - c + e. \quad (1.32)$$

Чтобы получить итоговое выражение для нормального упорядочения остаётся раскрыть  $\hat{J}_-$ -зависимые биномы:

$$\begin{aligned} \hat{J}_-^a (\hat{J}_z - b + c)^d &= \sum_{i=0}^d \binom{d}{i} (c-b)^i \hat{J}_-^{a+d-i}, \\ (-2\hat{J}_z + C)^j &= \sum_{m=0}^j \binom{j}{m} (-2)^m C^{j-m} \hat{J}_-^m \end{aligned} \quad (1.33)$$

Подставив выражения (1.33) в (1.31) и объединив степени операторов  $\hat{J}_-$  получим окончательное выражение для нормального упорядочения произведений базисных мономов:

$$J_-^a J_+^b J_-^c J_+^d J_-^e J_+^f = \sum_{k=0}^{\min(c,e)} \mathcal{K}_k^{c,e} \left[ \sum_{i=0}^d \binom{d}{i} (c-b)^i \sum_{j=0}^k S(k, j) \sum_{m=0}^j \binom{j}{m} (-2)^m C^{j-m} J_-^{a+d-i+m} \right] J_+^{b+e-k} J_-^{c+f-k} \quad (1.34)$$

Полученное аналитическое выражение (1.34), будучи математически эквивалентным пред-

ложенному ранее в литературе (1.24) обладает рядом преимуществ. Во-первых, оно четко разделяет полиномиальную часть и лестничные операторы. Степени операторов  $\hat{J}_+^{b+e-k}$  и  $\hat{J}_-^{c+f-k}$  зависят исключительно от внешнего индекса суммирования  $k$ . Это позволяет вынести их в качестве общего множителя за скобки внутренних сумм по  $i$ ,  $j$  и  $m$ . В противоположность этому, в выражении (1.24) показатели степеней лестничных операторов зависят от индексов внутреннего суммирования, что связывает их с полиномиальной частью. Во-вторых, в (1.34) выявляется скрытая комбинаторная симметрия. Асимметричный множитель  $\binom{e}{k} \frac{c!}{(c-k)!}$  из уравнения (1.24) заменен на симметричный коэффициент  $\mathcal{K}_k^{c,e} = k! \binom{c}{k} \binom{e}{k}$ . Такая форма элегантно отражает эквивалентности вкладов между операторами  $J_-^c$  и  $J_+^e$ , а стандартное математическое определение биномиальных коэффициентов естественным образом обращает слагаемые в нуль при выходе за пределы допустимых индексов, избавляя от необходимости введения факториалов от отрицательных чисел. Наконец, введение параметра  $C = 2b - c + e$  позволяет компактно записать параметры сдвига, значительно упрощая структуру финального выражения, что делает алгебраическое разложение наглядным и удобным для алгоритмической реализации.

Итоговое выражение (1.34) было численно верифицировано при помощи тестовой программы, которая применяет к волновым функциям жесткого ротатора  $|J, K\rangle$  как исходный неупорядоченный оператор (путем последовательного применения правил действия операторов  $J_z$ ,  $J_+$ ,  $J_-$ ), так и выведенное нами аналитическое разложение. Были протестированы сотни тысяч возможных комбинаций степеней операторов  $a, b, c, d, e, f$  в диапазоне от 0 до 6 при значениях квантового числа полного углового момента  $J \leq 9$ . Максимальная относительная погрешность между результатами прямого вычисления и аналитического разложения оказалась в пределах машинной точности, что служит доказательством корректности полученной формулы.

Благодаря двум выражениям (1.34) и (1.23) любой колебательно-вращательный оператор  $\hat{O}_{vib-rot}$  может быть представлен в обобщённой нормально упорядоченной форме:

$$\hat{O}_{vib-rot} = \sum_{s=1}^N c_s \hat{J}_z^{j_s} \hat{J}_+^{k_s} \hat{J}_-^{l_s} \prod_{r=1}^M (\hat{a}_r^\dagger)^{m_{sr}} (\hat{a}_r)^{n_{sr}} \quad (1.35)$$

В случае колебательно-вращательного гамильтониана за счёт эрмитовости колебательной части выражение можно записать несколько другим способом:

$$\hat{H}_{vib-rot} = \sum_{s=1}^N h_s \hat{J}_z^{j_s} \hat{J}_+^{k_s} \hat{J}_-^{l_s} \left[ \prod_{r=1}^M (\hat{a}_r^\dagger)^{m_{sr}} (\hat{a}_r)^{n_{sr}} + \prod_{r=1}^M (\hat{a}_r^\dagger)^{n_{sr}} (\hat{a}_r)^{m_{sr}} \right] \quad (1.36)$$

### 1.1.3 Изоморфный гамильтониан линейных молекул

Для описания колебательно-вращательного движения линейных молекул Ватсон предложил использовать изоморфный гамильтониан вида [93]:

$$\hat{H}_{iso} = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^M \hat{p}_k^2 + \mu [(\hat{J}_x - \hat{\pi}_x)^2 + (\hat{J}_y - \hat{\pi}_y)^2] \right) + V(q). \quad (1.37)$$

В отличие от гамильтониана нелинейных молекул (1.1) в изоморфный гамильтониан входят  $M = 3N - 5$  нормальных мод, у него отсутствует псевдопотенциал, а оператор колебательно-вращательной кинетической энергии имеет более простую форму. В настоящей работе изоморфный гамильтониан используется только в контексте решения чисто ангармонической колебательной задачи. Для этого необходимо ввести условие  $\hat{J} \equiv 0$ , а также учесть тот факт, что изоморфный гамильтониан имеет избыточный набор собственных функций. Для случая электронного состояния  $^1\Sigma$  лишние собственные функции могут быть исключены за счёт наложения условия Сейвица  $\hat{J}_z = \hat{\pi}_z$ , где  $\hat{\pi}_z$  это оператор  $z$ -компоненты колебательного углового момента:

$$\hat{\pi}_z = q_x \hat{p}_y - q_y \hat{p}_x = i(\hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger - \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y). \quad (1.38)$$

Таким образом, решение чисто колебательной задачи может быть получено в базисных волновых функциях  $|\psi_i^{(0)}\rangle$  с нулевыми собственными значениями колебательного углового момента  $\hat{\pi}_z |\psi_i^{(0)}\rangle = 0$ . Такие волновые функции могут быть построены из линейных комбинаций функций гармонического приближения вырожденных нормальных мод путём решения задачи на собственные значения  $\hat{\pi}_z$ . Другим способом построения базисных функций является переход к полярному представлению координат вырожденных нормальных колебаний. В таком представлении базисные функции становятся собственными для  $\hat{\pi}_z$  и для оператора изотропного гармонического осциллятора  $\hat{H}_{xy}$ , а их квантовые числа приобретают другой смысл и позволяют в явном виде определить собственное значение колебательного углового момента.

Для перехода к новому представлению введём циркулярные лестничные операторы  $\hat{a}_{d,g}^\dagger$  и  $\hat{a}_{d,g}$ , которые выражаются как линейные комбинации лестничных операторов вырожденных нормальных мод:

$$\begin{aligned} \hat{a}_d &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x - i\hat{a}_y), & \hat{a}_d^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x^\dagger + i\hat{a}_y^\dagger), \\ \hat{a}_g &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x + i\hat{a}_y), & \hat{a}_g^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x^\dagger - i\hat{a}_y^\dagger). \end{aligned} \quad (1.39)$$

Такое преобразование сохраняет коммутационные соотношения. В новом представлении операторо-

ры  $\hat{H}_{xy}$  и  $\hat{\pi}_z$  выражаются через  $\hat{N}_d = \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d$  и  $\hat{N}_g = \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g$ :

$$\hat{H}_{xy} = \omega(\hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d + \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g + 1) = \omega(N_d + N_g + 1), \quad (1.40)$$

$$\hat{\pi}_z = (\hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d - \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g) = N_d - N_g. \quad (1.41)$$

Согласно соотношениям (1.40) и (1.41) квантовые числа операторов  $\hat{H}_{xy}$  и  $\hat{\pi}_z$  (соответственно,  $\nu$  и  $l$ ) связаны с собственными числами операторов  $\hat{N}_d$  и  $\hat{N}_g$  как  $\nu = n_d + n_g$  и  $l = n_d - n_g$ .

Как и в случае лестничных операторов нормальных мод, на практике удобнее пользоваться операторами  $\hat{a}_{d,g}^\dagger, \hat{a}_{d,g}$  в нормально упорядоченном представлении. Для этого можно получить выражение, которое переводит нормально упорядоченные операторы нормальных мод непосредственно в нормально упорядоченные циркулярные операторы. Рассмотрим упорядоченную четвёрку операторов  $(\hat{a}_x^\dagger)^i a_x^j (\hat{a}_y^\dagger)^k a_y^l$ . Подставим в пару  $(\hat{a}_x^\dagger)^i \hat{a}_x^j$  определение циркулярных лестничных операторов (1.39):

$$\begin{aligned} (\hat{a}_x^\dagger)^i \hat{a}_x^j &= \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^i (\hat{a}_d^\dagger + \hat{a}_g^\dagger)^i \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^j (\hat{a}_d + \hat{a}_g)^j = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^{i+j} (\hat{a}_d^\dagger + \hat{a}_g^\dagger)^i (\hat{a}_d + \hat{a}_g)^j = \\ &= \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^{i+j} \left(\sum_{p=0}^i \frac{i!}{p!(i-p)!} (\hat{a}_g^\dagger)^{i-p} (\hat{a}_d^\dagger)^p\right) \left(\sum_{q=0}^j \frac{j!}{q!(j-q)!} (\hat{a}_g)^{j-q} (\hat{a}_d)^q\right) = \\ &= \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^{i+j} i!j! \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^j \frac{1}{p!q!(i-p)!(j-q)!} (\hat{a}_g^\dagger)^{i-p} \hat{a}_g^{j-q} (\hat{a}_d^\dagger)^p \hat{a}_d^q. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Аналогичную подстановку сделаем в пару  $(\hat{a}_y^\dagger)^k \hat{a}_y^l$ :

$$(\hat{a}_y^\dagger)^k \hat{a}_y^l = (-1)^k \left(\frac{I\sqrt{2}}{2}\right)^{k+l} k!l! \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^l \frac{(-1)^{r+s}}{r!s!(k-r)!(l-s)!} (\hat{a}_g^\dagger)^r \hat{a}_g^s (\hat{a}_d^\dagger)^{k-r} \hat{a}_d^{l-s}. \quad (1.43)$$

Итоговое выражение до нормального упорядочения примет вид:

$$\begin{aligned} (\hat{a}_x^\dagger)^i \hat{a}_x^j (\hat{a}_y^\dagger)^k \hat{a}_y^l &= \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^{i+j+k+l} (I)^{k+l} (-1)^k i!j!k!l! \times \\ &\times \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^j \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^l \frac{(-1)^{r+s} \times (\hat{a}_g^\dagger)^{i-p} \hat{a}_g^{j-q} (\hat{a}_g^\dagger)^r \hat{a}_g^s (\hat{a}_d^\dagger)^p \hat{a}_d^q (\hat{a}_d^\dagger)^{k-r} \hat{a}_d^{l-s}}{p!q!r!s!(i-p)!(j-q)!(k-r)!(l-s)!} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Для нормального упорядочения четвёрок  $(\hat{a}_g^\dagger)^{i-p} \hat{a}_g^{j-q} (\hat{a}_g^\dagger)^r \hat{a}_g^s$  и  $(\hat{a}_d^\dagger)^p \hat{a}_d^q (\hat{a}_d^\dagger)^{k-r} \hat{a}_d^{l-s}$  используется

формула (1.23):

$$\begin{aligned}
(\hat{a}_g^\dagger)^{i-p} \hat{a}_g^{j-q} (\hat{a}_g^\dagger)^r \hat{a}_g^s &= (\hat{a}_g^\dagger)^{i-p+r} \hat{a}_g^{j-q+s} + \sum_{t=1}^{\min(j-q,r)} \frac{1}{t!} \left( \prod_{u=0}^{t-1} (j-q-u)(r-u) \right) (\hat{a}_g^\dagger)^{i-p+s_3-t} \hat{a}_g^{j-q+s-t}; \\
(\hat{a}_d^\dagger)^p \hat{a}_d^q (\hat{a}_d^\dagger)^{k-r} \hat{a}_d^{l-s} &= (\hat{a}_d^\dagger)^{p+k-r} \hat{a}_d^{q+l-s} + \sum_{t=1}^{\min(q,k-r)} \frac{1}{t!} \left( \prod_{u=0}^{t-1} (q-u)(k-r-u) \right) (\hat{a}_d^\dagger)^{p+k-r-t} \hat{a}_d^{q+l-s-t}
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Итоговое выражение для перевода нормально упорядоченных лестничных операторов вырожденных нормальных мод в нормально упорядоченные циркулярные лестничные операторы получается подстановкой (1.45) в (1.44):

$$\begin{aligned}
(\hat{a}_x^\dagger)^i \hat{a}_x^j (\hat{a}_y^\dagger)^k \hat{a}_y^l &= (-1)^k (\sqrt{-1})^{k+l} i! j! k! l! 2^{-\frac{i+j+k+l}{2}} \times \\
&\times \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^j \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^l \frac{(-1)^{r+s}}{p! q! r! s!} \left( (i-p)! (j-q)! (k-r)! (l-s)! \right)^{-1} \times \\
&\times \left[ (\hat{a}_g^\dagger)^{i+r-p} \hat{a}_g^{j+s-q} (\hat{a}_d^\dagger)^{k+p-r} \hat{a}_d^{q-s+l} + \right. \\
&+ \sum_{t=1}^{\min(q,k-r)} \frac{1}{t!} \left( \prod_{u=0}^{t-1} (k-r-u)(q-u) \right) (\hat{a}_g^\dagger)^{i+r-p} \hat{a}_g^{j+s-q} (\hat{a}_d^\dagger)^{k+p-r-t} \hat{a}_d^{l+q-s-t} \\
&+ \sum_{t=1}^{\min(r,j-q)} \frac{1}{t!} \left( \prod_{u=0}^{t-1} (j-q-u)(r-u) \right) (\hat{a}_g^\dagger)^{r-p+i-t} \hat{a}_g^{s-q+j-t} (\hat{a}_d^\dagger)^{k+p-r} \hat{a}_d^{l+q-s} \\
&+ \sum_{t=1}^{\min(r,j-q)} \frac{1}{t!} \sum_{u=1}^{\min(q,k-r)} \frac{1}{u!} \left( \prod_{v=0}^{t-1} (j-q-v)(r-v) \right) \left( \prod_{w=0}^{u-1} (k-r-w)(q-w) \right) \times \\
&\left. \times (\hat{a}_g^\dagger)^{i-p+r-t} \hat{a}_g^{j-q+s-t} (\hat{a}_d^\dagger)^{k+p-r-u} \hat{a}_d^{l+q-s-u} \right]
\end{aligned} \tag{1.46}$$

### 1.1.4 Оператор дипольного момента и интенсивности колебательно-вращательных переходов

Интенсивность колебательно-вращательной линии определяется как интеграл коэффициента поглощения  $\alpha(\sigma)$  и задаётся выражением [58, 94]:

$$k_\sigma = \int \alpha(\sigma') d\sigma' = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N_a g_{A''} \sigma}{Q(T)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \sigma\right) \right] \exp\left(-\frac{E_{A''}}{kT}\right) \mathbf{S}(A'' \rightarrow A'). \tag{1.47}$$

Здесь  $A''$  и  $A'$  обозначают начальный (нижний) и конечный (верхний) уровни с энергиями  $E_{A''}$  и  $E_{A'}$  соответственно,  $\sigma = (E_{A'} - E_{A''})/hc$  – волновое число перехода,  $g_{A''}$  – обусловленная ядерными спинами степень вырождения нижнего уровня  $A''$ ,  $Q(T)$  – зависящая от температуры внутренняя функция по состояниям, и  $\mathbf{S}(A'' \rightarrow A')$  обозначает силу колебательно-вращательной линии. Ве-

личина  $\exp\left(-\frac{E_{A''}}{kT}\right)$  является относительной заселённостью нижнего уровня  $A''$ , и  $1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT}\sigma\right)$  соответствует вкладу индуцированного испускания. Функция состояний может быть рассчитана в приближении гармонического осциллятора и жёсткого ротатора по стандартным аналитическим формулам. В данном приближении  $Q(T)$  является произведением вкладов колебательной, вращательной и ядерной подсистем, которые не зависят друг от друга:

$$Q(T) \approx Q_{vib}(T) \cdot Q_{rot}(T) \cdot Q_{nuc} \quad (1.48)$$

При отсутствии внешнего поля  $Q_{nuc}$  не зависит от температуры, поскольку все спиновые состояния ядер являются вырожденными.

Для молекулы типа асимметричного волчка не существует точных аналитических выражений для вращательных уровней энергии, поэтому для упрощения расчёта вращательной функции состояний дополнительно вводится высокотемпературное классическое приближение [95]. В таком приближении вращательная функция по состояниям зависит от температуры, трёх вращательных постоянных  $A, B$  и  $C$ , а также симметрии молекулы, и может быть найдена по формуле:

$$Q_{rot}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_r} \left(\frac{kT}{hcA}\right)^{1/2} \left(\frac{kT}{hcB}\right)^{1/2} \left(\frac{kT}{hcC}\right)^{1/2} \quad (1.49)$$

где  $\sigma_r$  обозначает число симметрии и равняется количеству неразличимых ориентаций молекулы в пространстве, которые могут быть получены вращением. Для расчёта колебательного вклада помимо температуры необходимо знать значения фундаментальных частот  $\nu_i$  всех  $3N - 6$  колебательных мод:

$$Q_{vib}(T) = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} \quad (1.50)$$

Выражения (1.49) и (1.50) достаточно просты и удобны в использовании, однако для высокоточного предсказания интенсивностей необходимо учитывать точное решение модели жёсткого ротатора асимметричного волчка, а также эффекты ангармонизма, центробежного искажения и колебательно-вращательного взаимодействия [96]. В современных спектроскопических базах данных вместо аналитических выражений используют численное суммирование по всем эмпирическим и предсказанным высокоточными методами состояниям молекулы, что позволяет в полной мере учесть упомянутые выше вклады [97].

Общее выражение для силы линии с учётом произвольной ориентации молекулы в про-

странстве может быть записано следующим образом:

$$\mathbf{S}(A'' \rightarrow A') = \sum_{a''} \sum_{a'} \sum_{\xi=X,Y,Z} |\langle \psi_{a''} | \hat{\mu}_\xi | \psi_{a'} \rangle|^2 = \sum_{a''} \sum_{a'} \sum_{\alpha=x,y,z} 3 |\langle \psi_{a''} | \hat{\lambda}_{Z\alpha} \hat{\mu}_\alpha | \psi_{a'} \rangle|^2. \quad (1.51)$$

В данном выражении  $a''$ ,  $a'$  обозначают индексы суммирования, а переход от представления компонент оператора дипольного момента в лабораторной системе координат  $\xi = (X, Y, Z)$  к представлению в молекулярной системе координат  $\alpha = (x, y, z)$  происходит за счёт направляющих косинусов  $\hat{\lambda}_{Z\alpha}$ . Волновые функции  $\psi_{a'}$  и  $\psi_{a''}$  являются собственными функциями глобального колебательно-вращательного гамильтониана и могут быть представлены в виде разложения по базисным функциям колебательной и вращательной подсистем. Для представления вращательных функций обычно используются линейные комбинации функций симметричных волчков  $|JKM\rangle$ , которые зависят от углов Эйлера [98]:

$$|JKM\rangle = (-1)^{M-K} \left( \frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{M,K}^J(\phi, \theta, \chi) = (-1)^{M-K} \left( \frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} e^{iM\phi} d_{MK}^J(\theta) e^{iK\chi} \quad (1.52)$$

Если учесть условие нормировки  $\sum_M 3 |\langle J''M | J'M \rangle|^2 = 1$ , то вклад вырождения уровней по  $M$  в (1.51) исчезнет, и выражение для силы линии упростится. Благодаря этому вместо  $|JKM\rangle$  для описания собственных функций гамильтониана достаточно использовать базис из упрощённых цилиндрических функций  $|JK\rangle$ . Таким образом, обозначив нижнее и верхнее состояния как  $\psi''$  и  $\psi'$ , итоговое выражение для силы линии будет записываться следующим образом:

$$\mathbf{S}(A'' \rightarrow A') = \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle \psi'' | \hat{\lambda}_{Z\alpha} \hat{\mu}_\alpha | \psi' \rangle|^2. \quad (1.53)$$

Компоненты оператора дипольного момента  $\hat{\mu}_\alpha$  могут быть представлены в виде разложений в ряд Тейлора по нормальным координатам относительно равновесной геометрической конфигурации:

$$\hat{\mu}_\alpha(q) = \mu_\alpha^0 + \sum_r \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} q_r + \frac{1}{2!} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s + \frac{1}{3!} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t + \dots \quad (1.54)$$

Между направляющими косинусами и вращательными операторами (1.2) существует коммутационное соотношение:

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{\lambda}_{\xi\beta}] = -i \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\lambda}_{\xi\gamma}. \quad (1.55)$$

в котором  $e_{\alpha\beta\gamma}$  обозначает символ Леви-Чивиты,  $\xi = X, Y, Z$  и  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ :

$$e_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{если } (i, j, k) \text{ равны } (1, 2, 3), (2, 3, 1), \text{ или } (3, 1, 2), \\ -1 & \text{если } (i, j, k) \text{ равны } (3, 2, 1), (1, 3, 2), \text{ или } (2, 1, 3), \\ 0 & \text{если } i = j, \text{ или } j = k, \text{ или } k = i \end{cases}$$

При действии направляющих косинусов  $\hat{\lambda}_{Zx}$  и  $\hat{\lambda}_{Zy}$  на базисные вращательные функции возникают линейные комбинации, в которые входят функций с  $\Delta K = \pm 1$ . Вместо направляющих косинусов можно использовать  $\hat{D}_{0,\varepsilon}^1$ -функции Вигнера, действие которых можно условно рассматривать как действие операторов «рождения-уничтожения» проекции углового момента на ось  $z$  [98, 99]. Мы будем использовать преобразование направляющих косинусов в  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функции в соответствии с определением из [98]:

$$\hat{\lambda}_{Zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{0,1}^1 - D_{0,-1}^1); \quad \hat{\lambda}_{Zy} = i\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{0,1}^1 + D_{0,-1}^1); \quad \hat{\lambda}_{Zz} = D_{0,0}^1 \quad (1.56)$$

Благодаря такой замене члены оператора дипольного момента можно сгруппировать соответственно трём  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функциям, действие которых образует линейную комбинацию с  $\Delta K$  строго определённого значения:

$$D_{0,\varepsilon=0,\pm 1}^1 |JK\rangle = (-1)^K \sqrt{2J+1} \sum_{\tau=0,\pm 1} \begin{pmatrix} 1 & J & J+\tau \\ \varepsilon & K & -(K+\varepsilon) \end{pmatrix} \sqrt{2(J+\tau)+1} |J+\tau, K+\varepsilon\rangle \quad (1.57)$$

где величины  $\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$  обозначают 3- $j$  символы Вигнера. Как и направляющие косинусы,  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функции не коммутируют с операторами углового момента. Поскольку в данной работе операторные вычисления производятся в представлении лестничных вращательных операторов, то мы приведём коммутационные соотношения  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций с  $\hat{J}_z, \hat{J}_+, \hat{J}_-$  в явном виде:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_+, D_{0,1}^1] &= 0, & [\hat{J}_+, D_{0,0}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,1}^1, & [\hat{J}_+, D_{0,-1}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,0}^1 \\ [\hat{J}_-, D_{0,1}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,0}^1, & [\hat{J}_-, D_{0,0}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,-1}^1, & [\hat{J}_-, D_{0,-1}^1] &= 0 \\ [\hat{J}_z, D_{0,1}^1] &= D_{0,1}^1, & [\hat{J}_z, D_{0,0}^1] &= 0, & [\hat{J}_z, D_{0,-1}^1] &= -D_{0,-1}^1 \end{aligned} \quad (1.58)$$

Хотя операторы углового момента не входят в выражение (1.54), процедура контактных преобразований вносит их в эффективный оператор дипольного момента (см. раздел 1.2.3). Для алгоритмической реализации операторной алгебры с  $D_{0,\varepsilon}^1$  особую важность представляет алгебраическая структура, которая образована соотношениями (1.58). Можно показать, что вращательные опера-

торы  $\hat{J}_z, \hat{J}_+, \hat{J}_-$  вместе с функциями  $D_{0,\varepsilon}^1$  образуют шестимерную алгебру Ли [91]. Благодаря этому к ним также применима теорема Пуанкаре-Биркгоффа-Витта, и их произведения могут быть преобразованы в нормально упорядоченное представление при помощи аналитических формул [91]:

$$J_z^a J_+^b J_-^c D_{0,\varepsilon=0,\pm 1}^1 = \sum_{\theta=-1}^1 (-\sqrt{2})^{\varepsilon+\theta} D_{0,\theta}^1 (J_z + \theta)^a \sum_{k=-1}^{\min(\varepsilon,\theta)} 2^{-k} \binom{c}{\varepsilon-k} \binom{b}{\theta-k} J_+^{b-\theta+k} J_-^{c-\varepsilon+k}. \quad (1.59)$$

Таким образом, произвольный оператор дипольного момента  $\hat{M}$  может быть записан в виде операторных мономов, образованных произведениями нормально упорядоченных колебательных и вращательных операторов, а также  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функциями Вигнера:

$$\hat{M} = \sum_{\varepsilon=0,\pm 1} \sum_{s=1}^N c_{s,\varepsilon} D_{0,\varepsilon}^1 \hat{J}_z^{j_s} \hat{J}_+^{k_s} \hat{J}_-^{l_s} \prod_{r=1}^M (a_r^\dagger)^{m_{sr}} (a_r)^{n_{sr}} \quad (1.60)$$

## 1.2 Операторная теория возмущений Ван-Флека

Операторная теория возмущений Ван-Флека, или метод контактных преобразований, является разновидностью теории возмущений в операторной форме [44, 45]. Этот метод позволяет связать в аналитическом виде параметры молекулярного гамильтониана и поверхности дипольного момента с эффективными спектроскопическими моделями, которые используются при работе с экспериментальными данными. По этой причине он является одним из основных и наиболее эффективных средств решения задач молекулярной спектроскопии. Применительно к колебательно-вращательной задаче многоатомных молекул, метод контактных преобразований позволяет предсказывать параметры колебательного ангармонизма, колебательно-вращательного взаимодействия, нередуцированных и редуцированных гамильтонианов центробежного искажения, резонансных постоянных взаимодействий Ферми и Кориолиса, а также параметры эффективных колебательно зависимых дипольных моментов и дипольных моментов отдельных полос поглощения. Вместе с этим он также предоставляет возможность вычислять поправки к энергиям и волновым функциям до сколь угодно высоких порядков теории возмущений.

### 1.2.1 Формализм операторной теории возмущений

Рассмотрим задачу на множество собственных значений  $E$  и собственных функций  $\Psi$  некоторого колебательно-вращательного гамильтониана  $\hat{H}$ . При этом будем считать, что гамильтониан  $\hat{H}$  может быть представлен в виде суммы невозмущенной части  $\hat{H}_0$  и оператора возмущения, который, в соответствии с определёнными соображениями, записывают в виде суммы убывающих по

порядку величины слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{H}_n = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{H}_n \quad (1.61)$$

Уравнение на собственные функции и собственные значения возмущенного оператора можно переписать в эквивалентном виде с использованием унитарного оператора  $\hat{U}$ , действие которого не меняет собственные значения:

$$\hat{U}\hat{H}(\hat{U}^{-1}\hat{U})\Psi = \hat{U}E\Psi \quad (1.62)$$

Обозначив  $\tilde{H} = \hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1}$  и  $\tilde{\Psi} = \hat{U}\Psi$ , мы получим уравнение Шрёдингера с унитарно преобразованным гамильтонианом:

$$\tilde{H}\tilde{\Psi} = E\tilde{\Psi} \quad (1.63)$$

При действии унитарного преобразования на гамильтониан меняются и его собственные функции. В связи с этим необходимо согласовывать операторы величин, рассчитываемых на волновых функциях гамильтониана, что эквивалентно преобразованию этих операторов теми же самыми унитарными операторами. Действительно, если обозначить оператор физической величины как  $\hat{O}$ , то его матричный элемент в собственных функциях (1.61) изменится:

$$\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle = \langle \tilde{\Psi}_i | \hat{U} \hat{O} \hat{U}^{-1} | \tilde{\Psi}_j \rangle = \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{O} | \tilde{\Psi}_j \rangle \quad (1.64)$$

Этот факт является ключевым для получения эффективных операторов дипольного момента.

В общем случае, унитарный оператор  $\hat{U}$  является произвольным, и его вид определяется из дополнительных условий. В частности, он может быть выбран таким образом, чтобы преобразованному оператору  $\tilde{H}$  соответствовали собственные функции нулевого приближения, обычно известные в аналитической форме, т.е.  $\tilde{\Psi} \equiv \Psi_0$ . Иными словами, матрица преобразованного оператора  $\tilde{H}$  в базисе собственных функций оператора  $\hat{H}_0$  будет иметь диагональную форму. Это условие эквивалентно коммутационности невозмущенного оператора и унитарно преобразованного полного оператора:

$$[\tilde{H}, \hat{H}_0] = 0 \quad (1.65)$$

В методе контактных преобразований точный оператор  $\hat{U}$  представляется в виде произведения  $n$  унитарных операторов соответственно разбиению (1.61) полного гамильтониана на порядки малости, которые последовательно приводят его к диагональной форме:

$$\hat{U} = \hat{U}_n \hat{U}_{n-1} \dots \hat{U}_2 \hat{U}_1 \quad (1.66)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению преобразований  $\hat{U}_k$ , которые должны с заданной степенью точности диагонализировать оператор  $\hat{H}$  в базисе собственных функций невозмущенного оператора  $\hat{H}_0$ . Для этого каждый унитарный оператор в (1.66) может быть представлен в экспоненциальной форме:

$$\hat{U}_k = e^{i\hat{S}_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\hat{S}_k)^n}{n!} = 1 + i\hat{S}_k - \frac{1}{2}\hat{S}_k^2 + \dots \quad (1.67)$$

где  $\hat{S}_k$  – некоторый эрмитовый оператор (называемый  $S$  – генератором), который определяет соответствующее  $k$ -ое унитарное преобразование. Для того, чтобы получить выражения для контактно преобразованных членов гамильтониана, необходимо ввести формальный скалярный параметр возмущения  $\lambda$  в полный гамильтониан (1.61) и под экспоненты каждого преобразования из (1.66). Параметр возмущения возводится в степень порядка малости соответствующего члена гамильтониана (1.61), и выражение для унитарно преобразованного гамильтониана принимает следующий вид:

$$\tilde{H} = e^{i\lambda^n \hat{S}_n} e^{i\lambda^{n-1} \hat{S}_{n-1}} \dots e^{i\lambda \hat{S}_1} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 + \dots + \lambda^n \hat{H}_n) e^{-i\lambda \hat{S}_1} \dots e^{-i\lambda^{n-1} \hat{S}_{n-1}} e^{-i\lambda^n \hat{S}_n} \quad (1.68)$$

После этого унитарные операторы  $\hat{U}_k$  в форме (1.67) необходимо подставить в (1.68), раскрыть скобки и собрать слагаемые при одинаковых степенях  $\lambda$ . При этом член гамильтониана  $k$ -го порядка малости  $\hat{H}_k$  может быть преобразован  $m \leq k$  раз. Запишем общее выражение для  $m$ -кратно преобразованного члена возмущенного гамильтониана  $k$ -го порядка малости [48]:

$$\tilde{H}_k^{(m)} = \tilde{H}_k^{(m-1)} + \sum_{j=1}^{\lfloor k/m \rfloor} \frac{i^j}{j!} \underbrace{[\hat{S}_m, [\hat{S}_m, \dots [\hat{S}_m, \hat{H}_{k-mj}^{(m-1)}] \dots]}_j \quad (1.69)$$

Отдельного внимания заслуживает случай, когда в выражении (1.69) степень контактного преобразования  $m$  и порядок возмущения  $k$  совпадают. В таком случае это выражение фактически приводит к операторному уравнению на вид генератора  $\hat{S}_k$ :

$$\tilde{H}_k^{(k)} = \tilde{H}_k^{(k-1)} + i[\hat{S}_k, \hat{H}_0] \quad (1.70)$$

Условие на диагональный вид оператора  $\tilde{H}_k^{(k)}$  требует, чтобы коммутатор  $i[\hat{S}_k, \hat{H}_0]$  удалял все недиагональные члены оператора  $\tilde{H}_k^{(k-1)}$ . Решение этого уравнения можно получить используя матричное представление в базисе гамильтониана нулевого приближения  $\hat{H}_0$ , на чём основан проекционный формализм операторной теории возмущений [100]. Из диагональности  $\tilde{H}_k^{(k)}$  следует, что после интегрирования (1.70) в базисных функциях  $\Psi_i^{(0)} \neq \Psi_j^{(0)}$  левая часть уравнения должна

обратиться в нуль. Благодаря этому возникает новое уравнение, с помощью которого может быть найден матричный элемент  $\hat{S}_k$ :

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \tilde{H}_k^{(k-1)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = i(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{S}_k | \Psi_j^{(0)} \rangle \quad (1.71)$$

Учитывая различие индексов  $i \neq j$  окончательное выражение для оператора  $\hat{S}_k$  в проекционном формализме записывается следующим образом:

$$\hat{S}_k = \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \tilde{H}_k^{(k-1)} | \Psi_j^{(0)} \rangle}{i(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})} |\Psi_i^{(0)}\rangle \langle \Psi_j^{(0)}| \quad (1.72)$$

Уравнение (1.70) может быть непосредственно решено в операторной форме, однако такой подход требует знания выражений для коммутаторов  $[\hat{S}_k, \hat{H}_0]$  в явном виде. Это несколько ограничивает общность операторного подхода, поскольку не для всех  $\hat{H}_0$  существуют «хорошие» коммутационные соотношения. Тем не менее такой подход позволяет непосредственно получить эффективные операторы, используемые в спектроскопических моделях.

## 1.2.2 Двухстадийная реализация операторной теории возмущений

### 1.2.2.1 Преобразование гамильтониана по колебательным переменным

При построении генераторов унитарных преобразований, отвечающих условию (1.65) важную роль играет вид оператора нулевого приближения  $\hat{H}_0$ . В колебательно-вращательной задаче существует несколько схем разбиения исходного полного гамильтониана по порядкам малости. Рассмотрим схему Ока [101], в которой в качестве  $\hat{H}_0$  выбирается гамильтониан гармонического приближения. При этом операторы углового момента считаются на один порядок меньшими колебательных операторов. При таком условии гамильтонианом первого порядка является кубический ангармонизм  $\hat{H}_{30} = \hat{V}_3$ , а второго порядка – оператор  $\hat{H}_{40} + \hat{H}_{21} + \hat{H}_{02}$ , то есть гамильтониан жёсткого ротатора входит в возмущение второго порядка малости. Благодаря такой схеме разбиения для построения генераторов  $\hat{S}$  достаточно знать следующее коммутационное соотношение между гармоническим приближением и колебательными операторами рождения-уничтожения [46, 47]:

$$[\hat{H}_0, (\hat{a}_k^\dagger)^l \hat{a}_k^m] = \omega_k (l - m) (\hat{a}_k^\dagger)^l \hat{a}_k^m. \quad (1.73)$$

Поскольку колебательные и вращательные операторы коммутируют, то для выполнения условия (1.65) достаточно аннулировать все операторы, которые являются недиагональными по

колебательным компонентам. Для колебательно-вращательного гамильтониана в форме (1.36) это может быть сделано при помощи генераторов унитарных преобразований общего вида:

$$\hat{S}_K = -i \sum_j h_j \hat{J}_z^{p_s} \hat{J}_+^{q_s} \hat{J}_-^{r_s} \left( \sum_{k=1}^M (m_{jk} - n_{jk}) \omega_k \right)^{-1} \left[ \prod_{k=1}^M (\hat{a}_k^\dagger)^{m_{jk}} (\hat{a}_l)^{n_{jk}} + \prod_{k=1}^M (\hat{a}_l^\dagger)^{n_{jk}} (\hat{a}_k)^{m_{jk}} \right], \quad (1.74)$$

В схеме Ока генераторы (1.74) являются точным решением операторного уравнения (1.70). Благодаря соотношению (1.73) определение генераторов (1.74) становится тривиальной задачей, поскольку они следуют сразу из соответствующих колебательно недиагональных членов. Отдельного внимания заслуживает случай чисто колебательного гамильтониана, который часто возникает в задачах построения эффективных колебательных гамильтонианов и определения резонансных взаимодействий. Будучи частным случаем колебательно-вращательного гамильтониана (1.36) он имеет схожую форму, но без операторов углового момента:

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{s=1}^N h_s \left[ \prod_{r=1}^M (\hat{a}_r^\dagger)^{m_{sr}} (\hat{a}_r)^{n_{sr}} + \prod_{r=1}^M (\hat{a}_r^\dagger)^{n_{sr}} (\hat{a}_r)^{m_{sr}} \right] \quad (1.75)$$

Соответствующие ему генераторы унитарных преобразований  $\hat{S}_K$  также упрощаются:

$$\hat{S}_K = -i \sum_j h_j \left( \sum_{k=1}^M (m_{jk} - n_{jk}) \omega_k \right)^{-1} \left[ \prod_{k=1}^M (\hat{a}_k^\dagger)^{m_{jk}} (\hat{a}_l)^{n_{jk}} + \prod_{k=1}^M (\hat{a}_l^\dagger)^{n_{jk}} (\hat{a}_k)^{m_{jk}} \right], \quad (1.76)$$

Схема Ока не всегда является оптимальным вариантом разбиения колебательно-вращательного гамильтониана на порядки малости. При достаточно высоких значениях квантовых чисел  $J$  величина вращательной энергии может быть сопоставима с энергией колебаний. В таком случае считать вращательные операторы на один порядок меньшими колебательных операторов некорректно, и более обоснованным становится рассматривать их как операторы одного порядка малости (схема Нильсена). В связи с этим классификация колебательно-вращательного гамильтониана кардинально меняется, и теперь в качестве нулевого приближения будет выступать сумма гамильтонианов гармонического осциллятора и жёсткого ротатора. Это приводит к возникновению дополнительного коммутатора с оператором жёсткого ротатора:

$$\tilde{H} = \hat{H} + i[\hat{S}, \hat{H}_0] = \hat{H} + i[\hat{S}, \hat{H}_{20}] + i[\hat{S}, \hat{H}_{02}] \quad (1.77)$$

В этом случае подход к определению генератора общего вида (1.74) из схемы Ока не позволяет получить точное решение операторного уравнения (1.70). Действительно, при удалении

колебательно недиагональных членов исходного оператора (например,  $\hat{T}_{12}$ ) условие на коммутруемость  $\hat{S}$  с  $\hat{H}_{20}$  не гарантирует коммутруемости  $\hat{S}$  с  $\hat{H}_{02}$ , и найденный таким способом генератор  $\hat{S}$  даёт приближённое решение операторного уравнения. Тем не менее коммутатор  $\hat{S}$  с  $\hat{H}_{02}$  значительно меньше коммутатора  $\hat{S}$  с  $\hat{H}_{20}$ , при этом за счёт свойств алгебры Ли операторов углового момента коммутатор  $[\hat{S}, \hat{H}_{02}]$  в общем случае повышает степень вращательного оператора генератора  $\hat{S}$ . Благодаря этому можно использовать такой же способ определения генераторов  $\hat{S}$  как в схеме Ока, при этом добавляя коммутатор  $[\hat{S}, \hat{H}_{02}]$  в гамильтониан следующего порядка малости. В настоящей работе используется именно такая схема построения контактных преобразований колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона.

### 1.2.2.2 Учёт резонансных членов в схеме контактных преобразований

Формализм теории возмущений требует, чтобы ряд операторных поправок, возникающих при преобразовании исходного колебательно-вращательного гамильтониана достаточно быстро сходился. В таком случае преобразованный эффективный гамильтониан на каждом порядке малости будет иметь физически обоснованные операторные величины, корректно описывающие колебательно-вращательную динамику молекулы, а его энергии будут совпадать с энергиями гамильтониана до преобразования. На практике при реализации схемы контактных преобразований генераторы  $\hat{S}$  могут приводить к большим операторным поправкам, которые делают итоговый операторный ряд расходящимся.

Рассмотрим общее выражение для элемента  $\hat{S}$ -генератора (1.74). Вместе с операторами углового момента и колебательными операторами оно содержит численный коэффициент, который далее будем обозначать как  $\Xi_j$ :

$$\Xi_j = h_j \left( \sum_{k=1}^M (m_{jk} - n_{jk}) \omega_k \right)^{-1}. \quad (1.78)$$

Коэффициент  $\Xi_j$  получается путем деления постоянных  $h_j$  членов исходного непреобразованного гамильтониана на выражение, образованное суммой произведений гармонических частот на коэффициенты, соответствующие степеням колебательных операторов рождения-уничтожения. Выражение (1.69) показывает, что при расчёте операторных поправок генераторы  $\hat{S}$  многократно перемножаются, и от величины  $\Xi_j$  зависит скорость сходимости соответствующего унитарного преобразования. Когда  $\Xi_j$  оказывается большим, то соответствующий ему вклад в генератор контактного преобразования будет приводить к расходимости операторного ряда. Такая ситуация соответствует случаю резонанса и возможна, либо когда коэффициент  $h_j$  подлежащего удалению

члена гамильтониана является большим, либо когда знаменатель (1.78) мал.

Расходимости теории возмущений можно избежать путём исключения из схемы построения контактных преобразований резонансных членов генераторов. При этом условие резонансного случая может быть естественным образом сформулировано в предположении о существовании некоторого порогового значения  $\Xi$ , для которого все операторы с коэффициентами, превышающими этот порог, считаются резонансными. В работе [68] было предложено использовать в качестве резонансного критерия пороговое значение  $\Xi \approx 0.1$ . Это значение является приблизительным и может быть скорректировано для конкретной молекулы, в том числе с использованием эмпирических данных. Заметим, что если рассматривать только резонансы Ферми первого порядка (типов 1/2 и 1/11), то величины  $\Xi_j$  легко могут быть выражены через гармонические частоты и кубические силовые постоянные:

$$\Xi_{iik}^{(I)} = \frac{1}{2\sqrt{8}} \left| \frac{\phi_{iik}}{2\omega_i - \omega_k} \right|; \quad \Xi_{ijk}^{(II)} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left| \frac{\phi_{ijk}}{\omega_i + \omega_j - \omega_k} \right|. \quad (1.79)$$

Выражение (1.79) наглядно показывает как коэффициент  $\Xi_j$  может быть связан с молекулярными постоянными исходного гамильтониана. Задание порогового значения  $\Xi \approx 0.1$  даёт весьма универсальный количественный критерий для исключения резонансных членов, хотя он может быть использован вместе с некоторыми дополнительными предположениями. Так, знаменатель в уравнении (1.78), составленный из линейной комбинации гармонических частот, отвечает за разность энергий гармонического приближения двух взаимодействующих состояний, и его значение может выступать в качестве вспомогательного критерия:

$$\Delta E_j = \left| \sum_{k=1}^M (m_{jk} - n_{jk}) \omega_k \right|. \quad (1.80)$$

В литературе были предложены и другие виды резонансных критериев, причём наиболее подробно изучены способы отделения слабых ангармонических взаимодействий от случаев колебательных резонансов. В частности, в расчётах по методу VPT(2), которые основаны на выражениях в замкнутой форме для ангармонических постоянных, часто используется т.н. тест Мартина [70], который учитывает эффекты удаления резонансных знаменателей в выражениях для диагональных и недиагональных ангармонических постоянных. Однако в настоящей работе при анализе и исключении резонансных вкладов в  $\hat{S}$ -генераторы будет использоваться величина коэффициента  $\Xi_k$ .

При исключении резонансного генератора  $\hat{S}_j$  из схемы контактных преобразований соответствующий член недиагонального оператора остаётся в гамильтониане в неизменном виде.

Однако этот член также участвует в построении контактных преобразований в роли компонента преобразованного гамильтониана соответствующего порядка малости. Поэтому по мере повышения порядка операторной теории возмущений в итоговом эффективном гамильтониане возникают новые недиагональные члены с более высокими степенями колебательных и вращательных операторов.

### 1.2.2.3 Вращательная операторная теория возмущений

После преобразования по колебательным операторам результирующий эффективный гамильтониан может быть непосредственно использован для расчёта энергий и волновых функций колебательно-вращательных состояний. Для этого операторные члены должны быть проинтегрированы в базисе из колебательных функций гармонического приближения и вращательных функций  $|JK\rangle$ . Если оператор сначала проинтегрировать в функциях гармонического приближения, то в итоге получится эффективный гамильтониан центробежного искажения  $\hat{H}^{rot}$ , который в общем случае из-за наличия резонансных членов может быть недиагональным по колебательным компонентам. Гамильтониан  $\hat{H}^{rot}$  является эрмитовым и инвариантным относительно операции обращения времени ( $t$ ):

$$\hat{H}^{rot} = (\hat{H}^{rot})^\dagger = t\hat{H}^{rot}t^{-1} = (t\hat{H}^{rot}t^{-1})^\dagger. \quad (1.81)$$

Рассмотрим модельную систему из двух колебательных состояний  $\psi_1^0$  и  $\psi_2^0$ . После интегрирования  $\hat{H}^{rot}$  в колебательных функциях  $\psi_1^0$  и  $\psi_2^0$  эффективный гамильтониан будет иметь матричное представление вида:

$$\hat{H}^{rot} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11}^{rot} & \hat{H}_{12}^{rot} \\ (\hat{H}_{12}^{rot})^\dagger & \hat{H}_{22}^{rot} \end{pmatrix} \quad (1.82)$$

Структура диагональных операторов  $\hat{H}_{ii}^{rot}$  одинакова для всех  $i$  и в общем случае зависит только от симметрии молекулы. В то же время вид недиагональных операторов  $\hat{H}_{ij}^{rot}$  зависит не только от симметрии молекулы, но и от типа представлений к которым принадлежат  $i$ -ое и  $j$ -ое колебательные состояния. Действительно, в случае чисто колебательного резонанса (например, Ферми и Дарлинг-Деннисона) представления, по которым преобразуются колебательные состояния совпадают, вследствие чего недиагональный вращательный гамильтониан  $\hat{H}_{ij}^{rot}$  должен быть образован полносимметричными членами, такими как  $\hat{J}^2$  и  $\hat{J}_z^2$ . Напротив, колебательно-вращательные резонансы Кориолиса связывают колебательные состояния принадлежащие разным неприводимым представлениям, поэтому для сохранения полносимметричности гамильтониана вращательные операторы  $\hat{H}_{ij}^{rot}$  не могут состоять из полносимметричных членов.

Гамильтониан (1.82) всё ещё не является конечной формой эффективного гамильтониана с

однозначно определяемыми из эмпирических частот или энергий параметрами и содержит линейно-зависимые члены. Для получения гамильтониана с независимыми эффективными постоянными оператор (1.82) должен быть дополнительно преобразован. Рассмотрим диагональный вращательный оператор  $\hat{H}_{ii}^{rot}$  в эрмитизированной упорядоченной форме декартовых компонентов оператора углового момента:

$$\hat{H}_{ii}^{rot} = \sum_{p,q,r} h_{i,pqr} (\hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r + \hat{J}_z^r \hat{J}_y^q \hat{J}_x^p); \quad p, q, r \geq 0; \quad mod(p+q+r) = 0. \quad (1.83)$$

В 1966 году Ватсон предложил ввести дополнительное преобразование в форме коммутатора, которое устраняет зависимость между параметрами диагонального квартичного ( $p+q+r=4$ ) гамильтониана центробежного искажения асимметричного волчка [102]. Фактически такое преобразование соответствует первой поправке операторной теории возмущений Ван-Флека, а его  $\hat{S}$ -генератор удаляет ненулевые матричные элементы с  $\Delta K = \pm 4$ . Впоследствии этот подход, называемый вращательной редукцией, был распространён на гамильтонианы асимметричных волчков вплоть до октичных ( $p+q+r=8$ ) [51, 66, 103, 104], а также были получены условия на удаление линейных зависимостей в квази-симметричных молекулах ( $S$ -редукция) [103].

В настоящей работе нас будет интересовать эффективный диагональный гамильтониан центробежного искажения в  $A$ -редуцированной форме, который подходит для описания вращательных состояний асимметричных волчков с существенно различающимися вращательными постоянными ( $A \neq B \neq C$ ). Для упрощения обозначений опустим нижние индексы диагональных операторов, подразумевая, что эффективные  $A$ -редуцированные постоянные зависят от индекса колебательного состояния соответствующего гамильтониана центробежного искажения (1.83):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{(A)}^{rot} &= \hat{H}_{(A)}^{quad} + \hat{H}_{(A)}^{quartic} + \hat{H}_{(A)}^{sextic}; \\ \hat{H}_{(A)}^{quad} &= B_x^{(A)} \hat{J}_x^2 + B_y^{(A)} \hat{J}_y^2 + B_z^{(A)} \hat{J}_z^2 \\ &= \frac{1}{2}(B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) \hat{\mathbf{J}}^2 + [B_z^{(A)} - \frac{1}{2}(B_x^{(A)} + B_y^{(A)})] \hat{J}_z^2 + \frac{1}{4}(B_x^{(A)} - B_y^{(A)}) (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2); \\ \hat{H}_{(A)}^{quartic} &= -\Delta_J (\hat{\mathbf{J}}^2)^2 - \Delta_{JK} \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \frac{1}{2} \{ \delta_J \hat{\mathbf{J}}^2 + \delta_K \hat{J}_z^2, \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \}; \\ \hat{H}_{(A)}^{sextic} &= \Phi_J (\hat{\mathbf{J}}^2)^3 + \Phi_{JK} (\hat{\mathbf{J}}^2)^2 \hat{J}_z^2 + \Phi_{KJ} \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^4 + \Phi_K \hat{J}_z^6 + \frac{1}{2} \{ \phi_J (\hat{\mathbf{J}}^2)^2 + \phi_{JK} \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^2 + \phi_K \hat{J}_z^4, \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \}. \end{aligned} \quad (1.84)$$

В выражении (1.84) представлен  $A$ -редуцированный секстичный гамильтониан, разбитый по величине суммарной степени операторов углового момента (квадратичные, квартичные и секстичные). Операторы  $(\hat{\mathbf{J}}^2)^n J_z^m$  образуют диагональные элементы  $J$ -зависимых матриц, в то время как элементы с антикоммутаторами образуют матричные элементы вида  $\langle JK | \hat{H}^{rot} | JK \pm 2 \rangle$ . Для того чтобы получить  $A$ -редуцированный гамильтониан исходный оператор (1.83) должен быть разбит на

порядки малости согласно четным степеням вращательных операторов  $\hat{H}_k^{rot} \sim \hat{J}^{2k+2}$  и последовательно преобразован при помощи контактных преобразований, приводящих его к тридиагональной форме, то есть удаляющих все члены, для которых  $\langle J, k | \hat{H}^{rot} | J, k \pm 2(n+1) \rangle \neq 0$ ,  $n \geq 1$ . В общем виде генераторы контактных преобразований  $A$ -редукции могут быть выражены следующим образом:

$$\hat{S} = \sum_{p,q,r} s_{pqr} (\hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r + \hat{J}_z^r \hat{J}_y^q \hat{J}_x^p), \quad (1.85)$$

где  $s_{pqr}$  обозначают численные коэффициенты, а суммарная степень вращательных операторов является нечётной вследствие коммутационных соотношений алгебры углового момента. Необходимо отметить, что условие на определение  $\hat{S}$ -генераторов отличается от того, которое было использовано при приведении исходного колебательно-вращательного гамильтониана к квази-диагональному виду, и в случае  $A$ -редукции требует, чтобы преобразованный гамильтониан имел тридиагональную форму. Поэтому контактно преобразованные в рамках вращательной редукции операторы не обязаны коммутировать с гамильтонианом нулевого приближения ( $[\hat{H}_{0,2}^{rot}, \hat{H}_{0,2(n+1)}^{rot}] \neq 0$ ). Приведём общие выражения для получения редуцированного гамильтониана центробежного искажения вплоть до секстичного, что соответствует операторной теории возмущений второго порядка:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{02} &= \hat{H}_{02}, \\ \tilde{H}_{04} &= \hat{H}_{04} + i [\hat{H}_{02}, \hat{S}_3], \\ \tilde{H}_{06} &= \hat{H}_{06} + i [\hat{H}_{04}, \hat{S}_3] - \frac{1}{2} [[\hat{H}_{02}, \hat{S}_3], \hat{S}_3] + i [\hat{H}_{02}, \hat{S}_5]. \end{aligned} \quad (1.86)$$

В зависимости от группы симметрии молекулы вид членов гамильтониана (1.83), у которых матричное представление в функциях  $|JK\rangle$  не входит в тридиагональ  $\langle Jk | \hat{H}^{rot} | Jk \pm 2 \rangle$  отличается. С понижением симметрии число нетрёхдиагональных членов увеличивается, и вместе с этим увеличивается число коэффициентов, которые параметризуют  $\hat{S}$ -генераторы. Рассмотрим подробнее случай молекул, принадлежащих орторомбической группе симметрии ( $C_{2v}, D_{2h}, D_2$ ). Для них генератор первого преобразования  $A$ -редукции  $\hat{S}_3$  образован единственным эрмитизированным оператором:

$$\hat{S}_3 = s_{111} (\hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x). \quad (1.87)$$

Коэффициент  $s_{111}$  может быть найден по формуле:

$$s_{111} = -\frac{1}{16} (\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2\tau_{xxyy}) (B_x - B_y)^{-1}. \quad (1.88)$$

где  $\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}$  обозначают постоянные исходного гамильтониана центробежного искажения. С увеличением степени гамильтониана центробежного искажения количество коэффициентов, параметризующих генератор преобразования редукции растёт, и для преобразования секстичного гамильтониана потребуется уже три коэффициента:

$$\hat{S}_5 = s_{311} \left( \hat{J}_x^3 \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x^3 \right) + s_{131} \left( \hat{J}_x \hat{J}_y^3 \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y^3 \hat{J}_x \right) + s_{113} \left( \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z^3 + \hat{J}_z^3 \hat{J}_y \hat{J}_x \right), \quad (1.89)$$

При действии преобразований редукции на исходный гамильтониан центробежного искажения его энергии сохраняются, а собственные функции меняются. Это приводит к тому, что операторы величин, рассчитываемых на волновых функциях гамильтониана центробежного искажения также должны быть подвергнуты преобразованиям редукции. Ещё стоит отметить, что недиагональные операторы (1.82) также содержат линейно зависимые постоянные и для них существуют варианты редукции в случае резонансного взаимодействия [11, 52], однако они выходят за рамки настоящей работы.

### 1.2.3 Преобразование оператора поверхности дипольного момента

Согласно формализму операторной теории возмущений Ван-Флека эффективный гамильтониан, преобразованный при помощи корректно построенных генераторов унитарных преобразований должен сохранять собственные значения исходного гамильтониана. При этом собственные функции гамильтониана меняются, и в зависимости от использованного для определения генераторов  $\hat{S}$  условия могут быть тождественны собственным функциям гамильтониана нулевого приближения. Согласно (1.64) если некоторый оператор должен быть рассчитан в собственных функциях исходного гамильтониана, то для того чтобы рассчитать его в собственных функциях преобразованного гамильтониана он должен быть преобразован вместе с гамильтонианом теми же унитарными преобразованиями. Это касается и оператора поверхности дипольного момента, который рассчитывается в собственных функциях гамильтониана при определении силы колебательно-вращательной линии:

$$\mathbf{S}(A'' \rightarrow A') = \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle \psi'' | \hat{\lambda}_{Z\alpha} \hat{\mu}_\alpha | \psi' \rangle|^2 = \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle \psi''_0 | \hat{U}(\hat{\lambda}_{Z\alpha} \hat{\mu}_\alpha) \hat{U}^{-1} | \psi'_0 \rangle|^2 = |\langle \psi''_0 | \tilde{M}_z | \psi'_0 \rangle|^2. \quad (1.90)$$

Согласно описанной выше двухстадийной схеме теории возмущений Ван-Флека оператор дипольного момента может быть также преобразован в два этапа: при приведении глобального колебательно-вращательного гамильтониана к квази-диагональному виду по колебательным операторам, и при преобразовании эффективных гамильтонианов центробежного искажения к  $A$ -

редуцированной форме. При этом если в качестве волновых функций будут использоваться собственные функции колебательно преобразованного эффективного гамильтониана, то и оператор дипольного момента необходимо преобразовать только при помощи соответствующих колебательных унитарных преобразований. В том случае, если для расчёта матричных элементов дипольного момента используются собственные функции  $A$ -редуцированного гамильтониана, то оператор дипольного момента должен быть дополнительно преобразован с помощью генераторов  $A$ -редукции. Часто эмпирические редуцированные гамильтонианы используются в качестве источника волновых функций, и в таком случае неэмпирический эффективный оператор дипольного момента должен быть дважды преобразован в соответствие с описанной выше схемой.

### 1.2.3.1 Колебательно преобразованный эффективный оператор дипольного момента

На первом этапе оператор дипольного момента унитарно преобразуется при помощи генераторов (1.74), которые приводят исходный колебательно-вращательный гамильтониан к квазидиагональному виду. При этом перед применением унитарных преобразований члены оператора дипольного момента также должны быть разбиты по порядку малости. В настоящей работе в качестве дипольного момента нулевого приближения  $\hat{\mu}_z^{(0)}$  используются равновесный дипольный момент и его первые производные по нормальным координатам, дипольный момент первого порядка малости  $\hat{\mu}_z^{(1)}$  – вторые производные, и так далее:

$$\hat{\mu}_z = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{\lambda}_{z\alpha} \mu_\alpha(q) = \underbrace{\sum_{\alpha=x,y,z} \hat{\lambda}_{z\alpha} \left[ \mu_\alpha^0 + \sum_r \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} q_r \right]}_{\hat{\mu}_z^{(0)}} + z \underbrace{\sum_{\alpha=x,y,z} \hat{\lambda}_{z\alpha} \left[ \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s \right]}_{\hat{\mu}_z^{(1)}} + \dots \quad (1.91)$$

Для того чтобы получить выражение для колебательно преобразованного эффективного оператора дипольного момента нужно подставить разбитый по порядкам малости оператор (1.91) в выражение, аналогичное (1.68). Обозначив генератор  $k$ -го колебательного унитарного преобразования как  $\hat{S}_k^{vib}$ , а оператор дипольного момента, подвергнутый только колебательным преобразованиям как  $\tilde{M}_Z^{vib}$  запишем общее выражение для колебательно преобразованного эффективного оператора дипольного момента:

$$\tilde{M}_Z^{vib} = e^{iz^n \hat{S}_n^{vib}} e^{iz^{n-1} \hat{S}_{n-1}^{vib}} \dots e^{iz \hat{S}_1^{vib}} (\hat{\mu}_z^{(0)} + z \hat{\mu}_z^{(1)} + \dots + z^n \hat{\mu}_z^{(n)}) e^{-iz \hat{S}_1^{vib}} \dots e^{-iz^{n-1} \hat{S}_{n-1}^{vib}} e^{-iz^n \hat{S}_n^{vib}} \quad (1.92)$$

Как и в случае эффективного гамильтониана, экспоненциальные операторы необходимо представить в (1.92) виде ряда (1.67), раскрыть скобки и собрать слагаемые при одинаковых степенях переменной  $z$ . В качестве примера приведём выражение для колебательно преобразованного эф-

эффективного оператора дипольного момента второго порядка [105]:

$$\tilde{M}_Z^{vib,(2)} = \left( \hat{\mu}_z^{(0)} + i \left[ \hat{S}_1^{vib}, \hat{\mu}_z^{(0)} \right] - \frac{1}{2} \left[ \hat{S}_1^{vib}, \left[ \hat{S}_1^{vib}, \hat{\mu}_z^{(0)} \right] \right] + i \left[ \hat{S}_2^{vib}, \hat{\mu}_z^{(0)} \right] \right) + \left( \hat{\mu}_z^{(1)} + i \left[ \hat{S}_1^{vib}, \hat{\mu}_z^{(1)} \right] \right) + \hat{\mu}_z^{(2)}. \quad (1.93)$$

Вычисление коммутаторов и сбор подобных операторных членов осуществляется в нормально упорядоченном представлении (1.60), и в нём же записывается итоговый оператор. Отметим, что в отличие от исходного оператора дипольного момента полученный после колебательных унитарных преобразований эффективный оператор содержит операторы углового момента. Дополнительная вращательная зависимость возникает за счёт действия  $S_k^{vib}$ -генераторов, которые в общем случае (1.74) образованы произведениями колебательных и вращательных операторов.

### 1.2.3.2 Учёт действия генераторов вращательной редукции

Колебательно преобразованный эффективный оператор дипольного момента (1.92) может быть непосредственно использован для расчёта интенсивностей колебательно-вращательных переходов. Для этого необходимо выбрать пару собственных колебательно-вращательных функций колебательно преобразованного эффективного гамильтониана и рассчитать в них матричный элемент  $\tilde{M}_Z^{vib}$ . Однако при решении обратной задачи и интерпретации спектров обычно используются редуцированные гамильтонианы центробежного искажения, собственные функции которых отличаются от функций нередуцированных гамильтонианов из-за применения дополнительного унитарного преобразования редукции. Поэтому если неэмпирический оператор дипольного момента используется для расчёта интенсивностей с помощью собственных функций  $A$ -редуцированного гамильтониана (в том числе эмпирического), то после колебательных унитарных преобразований он также должен быть подвергнут преобразованиям  $A$ -редукции. Данная задача усложняется тем, что в отличие от колебательных унитарных преобразований преобразования редукции зависят от колебательного состояния соответствующего вращательного нередуцированного гамильтониана.

Аналогично эффективному гамильтониану центробежного искажения рассмотрим модельную систему из двух колебательных состояний  $\psi_1^0$  и  $\psi_2^0$ . После интегрирования в колебательных функциях  $\psi_1^0$  и  $\psi_2^0$  эффективный колебательно преобразованный оператор дипольного момента будет иметь матричное представление вида:

$$\tilde{M}_Z^{vib} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^0 | \tilde{M}_Z^{vib} | \psi_1^0 \rangle & \langle \psi_1^0 | \tilde{M}_Z^{vib} | \psi_2^0 \rangle \\ \langle \psi_2^0 | \tilde{M}_Z^{vib} | \psi_1^0 \rangle & \langle \psi_2^0 | \tilde{M}_Z^{vib} | \psi_2^0 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{M}_{Z,11}^{vib} & \tilde{M}_{Z,12}^{vib} \\ \tilde{M}_{Z,21}^{vib} & \tilde{M}_{Z,22}^{vib} \end{pmatrix}. \quad (1.94)$$

При отсутствии перемешивания состояний диагональные эффективные операторы дипольного момента описывают микроволновые переходы между вращательными состояниями соот-

ветствующего колебательного состояния, а недиагональные операторы описывают колебательно-вращательные переходы, в том числе фундаментальные и горячие полосы. После интегрирования нормально упорядоченного эффективного оператора дипольного момента (1.60) в колебательных волновых функциях из него исчезают колебательные операторы рождения-уничтожения, а их вклад будет неявно учтён в коэффициентах перед операторными слагаемыми:

$$\tilde{M}_{Z,ij}^{vib} = \sum_{\varepsilon=0,\pm 1} \sum_{s=1}^N c_{s,\varepsilon}^{ij} D_{0,\varepsilon}^1 \hat{J}_z^{k_s} \hat{J}_+^{l_s} \hat{J}_-^{m_s} \quad (1.95)$$

Благодаря теореме Пуанкаре-Биркгоффа-Витта операторный в базисе (1.95) могут быть выполнены любые алгебраические операции над дипольным моментом, включая учёт преобразований вращательной редукции. Однако такой базис является избыточным для представления оператора, а его члены достаточно сложно интерпретировать с физической точки зрения. Поэтому эффективный оператор дипольного момента целесообразно перевести в альтернативное представление, лишённое этих недостатков. В литературе было предложено несколько операторных форм для представления разложения эффективного дипольного момента. В частности, одно из наиболее распространённых представлений использует линейные комбинации антикоммутирующих косинусов и произведений декартовых компонент оператора углового момента [94]:

$$\tilde{M}_{Z,ij}^{vib} = \sum_{\alpha} \sum_k c_{\alpha,k}^{i,j} [\hat{O}_k, \lambda_{\alpha}]_+ \quad (1.96)$$

Для представления эффективных операторов дипольного момента был построен и успешно использован (см. раздел 3.1) альтернативный операторный базис путём модификации нормально упорядоченного представления следующим образом [106]:

$$\tilde{M}_{Z,ij}^{vib} = \sum_{\varepsilon=0,\pm 1} D_{0,\pm\varepsilon}^1 \sum_{a,b,c} \left( \tilde{C}_{\varepsilon,abc}^+ \{ \hat{J}_z^a, (\hat{J}_+^b \hat{J}_-^c + \hat{J}_+^c \hat{J}_-^b) \}_+ + i \tilde{C}_{\varepsilon,abc}^- \{ \hat{J}_z^a, (\hat{J}_+^b \hat{J}_-^c - \hat{J}_+^c \hat{J}_-^b) \}_+ \right). \quad (1.97)$$

Впоследствии базис (1.97) дал наводящие соображения для построения альтернативного варианта на основе обобщённых аналогов выражений для эффективных операторов центробежного искажения. В частности, в работе [107] было предложено обобщение базиса вращательных операторов  $H_{rot}^{(\pm)}$ :

$$P(2l, m, n) + Q(2l, m, n) = \hat{J}_z^{2l} (\{ \hat{J}_+^m, \hat{J}_z^n \} + \{ \hat{J}_z^n, \hat{J}_-^m \}) + i \hat{J}_z^{2l} (\{ \hat{J}_+^m, \hat{J}_z^n \} - \{ \hat{J}_z^n, \hat{J}_-^m \}) \quad (1.98)$$

Которое может быть преобразовано к более удобному виду:

$$H_{rot}^{(\pm)} = \sum_{a,b,c} h_{abc}^{(\pm)} (\hat{J}^2)^a \{ \hat{J}_z^b, (\hat{J}_+^c + \hat{J}_-^c) \}_+ + \sum_{a,b,c} h_{abc}^{(\pm i)} (\hat{J}^2)^a \{ \hat{J}_z^b, i(\hat{J}_+^c - \hat{J}_-^c) \}_+. \quad (1.99)$$

Данное обобщение было взято за основу для построения аналогичного по структуре операторного базиса эффективного оператора дипольного момента путем добавления функций Вигнера  $D_{0,\pm\varepsilon}^1$ :

$$\tilde{M}_{Z,ij}^{vib} = \sum_{\varepsilon=0,\pm 1} D_{0,\pm\varepsilon}^1 \sum_{a,b,c} \left( C_{\varepsilon,abc}^+ (\hat{J}^2)^a \{ \hat{J}_z^b, (\hat{J}_+^c + \hat{J}_-^c) \}_+ + i C_{\varepsilon,abc}^- (\hat{J}^2)^a \{ \hat{J}_z^b, (\hat{J}_+^c - \hat{J}_-^c) \}_+ \right). \quad (1.100)$$

Такой операторный базис в явном виде отражает матричное представление эффективного оператора дипольного момента в волновых функциях  $|JK\rangle$  и по сравнению с нормально упорядоченным базисом (1.95) позволяет представить оператор в более компактной форме. Степени  $a$ ,  $b$  и  $c$  позволяют интерпретировать базисные элементы с точки зрения их вклада в интенсивность соответствующего перехода между волновыми функциями  $|JK\rangle$ , что удобно для оценки влияния  $J$  и  $K$ -зависимости силы колебательно-вращательной линии, а также для решения обратной задачи.

Для того, чтобы неэмпирический эффективный оператор дипольного момента мог быть рассчитан в собственных функциях редуцированного гамильтониана на него необходимо подействовать соответствующими преобразованиями редукции. При этом параметры генераторов этих преобразований (1.85) зависят от колебательного состояния, из-за чего унитарные преобразования (1.64), соответствующие бра и кет функциям в общем случае тоже будут различаться. Это является важной особенностью вычисления эффективного оператора дипольного момента в двухстадийной схеме операторной теории возмущений Ван-Флека. Продемонстрируем схему учёта унитарных преобразований редукции на примере квартичной редукции. Обозначив генераторы квартичной редукции  $i$ -го и  $j$ -го колебательных состояний соответственно как  $\hat{S}_{3,i}^{rot}$  и  $\hat{S}_{3,j}^{rot}$  запишем вид эффективного оператора дипольного момента после учёта первого преобразования:

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{Z,ij}^{rot} &= e^{-iz\hat{S}_{3,i}^{rot}} \left( \tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(0)} + z\tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(1)} \right) e^{iz\hat{S}_{3,j}^{rot}} = \left( 1 - iz\hat{S}_{3,i}^{rot} + \dots \right) \left( \tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(0)} + z\tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(1)} \right) \left( 1 + iz\hat{S}_{3,j}^{rot} + \dots \right) = \\ &= \tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(0)} + z \left( \tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(1)} - i\hat{S}_{3,i}^{rot} \tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(0)} + i\tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(0)} \hat{S}_{3,j}^{rot} \right). \end{aligned} \quad (1.101)$$

Данное выражение показывает, что если колебательные состояния в бра и кет функциях отличаются, то вместо коммутатора с  $\hat{S}$ -генератором будет алгебраическая разность произведений операторов. В то же время если колебательные состояния совпадают, то генераторы квартичной

редукции тоже будут совпадать и поправка от квартичной редукции примет привычный вид поправки первого порядка. Аналогичным образом нетрудно получить выражения для учёта поправок секстичной редукции.

Отдельного внимания требует классификация эффективного оператора дипольного момента по порядкам малости. В настоящей работе будет использована следующая схема разбиения:

$$\tilde{M}_{Z,ij}^{vib} = \tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(0)}(\hat{J}^0, \hat{J}) + z\tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(1)}(\hat{J}^2, \hat{J}^3) + z^2\tilde{M}_{Z,ij}^{vib,(2)}(\hat{J}^4, \hat{J}^5) + \dots \quad (1.102)$$

Необходимость такого разбиения прежде всего определяется различием между степенями генераторов вращательной редукции и самого эффективного оператора дипольного момента. Для генератора вращательной редукции  $n$ -го порядка суммарная степень по вращательным операторам определяется как  $\sim 2n + 1$ , что связано с чётностью членов вращательного гамильтониана и коммутационными соотношениями алгебры  $su(2)$ . Напротив, в разложении эффективного оператора дипольного момента могут появляться члены с любой неотрицательной целой степенью по  $J$ . Используемая схема позволяет согласовать члены оператора дипольного момента и генераторы редукции по степеням вращательных операторов.

В третьей главе на примере расчёта эффективных операторов дипольного момента молекул  $SO_2$  и  $D_2O$  будет показано, что схема (1.102) хорошо согласуется с количественными величинами поправок к разложению эффективных операторов дипольного момента.

### 1.3 Колебательная теория возмущений Релея-Шрёдингера (ТВРШ)

Теория возмущений Релея-Шрёдингера сложилась в 1920-е годы [108] и является одним из классических вариантов формулировки теории возмущений для решения стационарного уравнения Шрёдингера. В рамках её формализма полный гамильтониан системы  $\hat{H}$  рассматривается как сумма гамильтониана нулевого приближения  $\hat{H}_0$  и оператора возмущения  $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ . После этого энергии и волновые функции состояний представляются в виде разложения в ряды по параметру возмущения  $z$ , коэффициенты которых могут быть получены при помощи аналитических рекуррентных соотношений. В контексте колебательной задачи ТВРШ обычно используется для получения аналитических выражений для ангармонических поправок невысоких (второго или реже четвертого) порядков к энергии, а также для оценки резонансных взаимодействий по величине матричных элементов возмущения и близости состояний гармонического приближения [109].

Как будет показано ниже, если поправки ТВРШ рассчитываются в базисе нулевого приближения конечной размерности, то энергетические ряды можно рассматривать как ряды Тейлора многозначной функции ангармонической колебательной энергии, полученные в точке  $z = 0$ . Тогда расходимость рядов связана с аналитической структурой этой многозначной функции и определяется положениями её сингулярных точек ветвления на комплексной плоскости. Существование точек ветвления, соединяющих поверхности решений колебательных состояний может быть интерпретировано как проявление резонансных взаимодействий между этими состояниями [17, 18].

### 1.3.1 Формализм ТВРШ

При построении ТВРШ полный гамильтониан  $\hat{H}$  разбивается на две части – гамильтониан нулевого приближения  $\hat{H}_0$ , для которого решения известны и обычно могут быть найдены аналитически, и оператор возмущения  $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ . При этом оператор возмущения дополнительно параметризуется посредством введения формального скалярного параметра  $z$ , который необходим для представления энергий и волновых функций состояний в виде разложения в ряд:

$$E_n(z) = E_n^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} z^k E_n^{(k)}; \quad \Psi_n(z) = \Psi_n^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} z^k \Psi_n^{(k)} \quad (1.103)$$

Параметризацию оператора возмущения строят таким образом, чтобы при  $z = 1$  получался полный физический гамильтониан  $\hat{H}(z = 1) = \hat{H}_0 + \hat{V}$ . Существует несколько вариантов параметризации возмущения [110, 111], и в зависимости от выбранного варианта итоговые выражения для поправок к энергиям и волновым функциям будут отличаться. В предыдущих работах было показано [20, 73], что для предсказания колебательных резонансов методом ресуммирования рядов ТВРШ достаточно использовать простейший вариант параметризации, при котором весь оператор возмущения умножается на параметр в первой степени:

$$(\hat{H}_0 + z\hat{V})\Psi(z) = E_n(z)\Psi_n(z) \quad (1.104)$$

Для получения выражений для поправок  $E_n^{(k)}$  и  $\Psi_n^{(k)}$  нужно подставить разложение для энергии и волновой функции (1.103) в (1.104), раскрыть скобки и собрать получившиеся члены соответственно степеням параметра возмущения:

$$\left(E_n^{(0)} - \hat{H}_0\right)\Psi_n^{(k)} = \hat{V}\Psi_n^{(k-1)} - \sum_{l=0}^{k-1} E_n^{(k-l)}\Psi_n^{(l)}. \quad (1.105)$$

Полученное выражение удобно для дальнейшего вывода формул поправок к энергиям и волновым функциям. Для этого необходимо ввести дополнительное условие, в соответствии с которым поправки к волновым функциям каждого состояния строятся строго из ортогональных ему линейных комбинаций:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | z^k \Psi_n^{(k)} \rangle = 0; \quad k \geq 1. \quad (1.106)$$

Заметим, что норма возмущенных волновых функций может быть больше единицы:

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \left\langle \Psi_n^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} z^k \Psi_n^{(k)} \left| \Psi_n^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} z^k \Psi_n^{(k)} \right. \right\rangle = 1 + \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} z^k \Psi_n^{(k)} \left| \sum_{k=1}^{\infty} z^k \Psi_n^{(k)} \right. \right\rangle. \quad (1.107)$$

Общий аналитический вид поправок к энергиям и волновым функциям в произвольном порядке может быть получен путём домножения выражения (1.105) слева на комплексно сопряжённые функции нулевого приближения  $\langle \Psi_n^{(0)} |$  с последующим интегрированием. Ниже приведены итоговые формулы, которые впоследствии были использованы для расчёта энергетических рядов ТВРШ ангармонических колебательных состояний изотопологов карбонилсульфида:

$$E_n^{(k)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle. \quad (1.108)$$

$$\Psi_n^{(k)} = \sum_j C_{jn}^{(k)} \Psi_j^{(0)}; \quad C_{jn}^{(k)} = (E_n^{(0)} - E_j^{(0)})^{-1} \left[ \sum_l C_{ln}^{(k-1)} \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_l^{(0)} \rangle - \sum_{m=0}^{k-1} E_n^{(k-m)} C_{jn}^{(m)} \right]. \quad (1.109)$$

Выражения (1.108) и (1.109) показывают, что сходимость энергетических рядов ТВРШ определяется близостью энергий нулевого приближения и величиной матричных элементов оператора возмущения. С одной стороны, квазивырождение состояний приводит к малым величинам знаменателей, из-за чего величина поправки быстро возрастает. С другой стороны, большие значения недиагональных матричных элементов полного гамильтониана также могут приводить к медленной сходимости или даже расходимости поправок. Совокупность этих факторов традиционно используется для оценки сходимости ангармонических поправок в колебательной теории возмущений и для выявления резонансных взаимодействий между состояниями [112].

Стоит отметить, что в выражении (1.109) суммирование проводится по всем базисным функциям нулевого приближения. Однако для фиксированной функции  $\Psi_j^{(0)}$  оператор ангармонического возмущения, представленный в виде полинома по колебательным операторам нормальных мод, имеет лишь конечное число ненулевых матричных элементов  $\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_l^{(0)} \rangle$ ,  $j \neq l$ , причём эти элементы представимы в аналитической форме. Это позволяет численно рассчитывать ряды ТВРШ даже в полном базисе нулевого приближения. Тем не менее, в данной работе нас будет

интересовать расчёт поправок в базисе конечной размерности, что будет обсуждено в следующем разделе.

### 1.3.2 Аналитические свойства рядов ТВРШ высоких порядков

Как правило, при построении ТВРШ введение параметра возмущения  $z$  рассматривают как формальную процедуру, необходимую для получения аналитических выражений для поправок к энергиям и волновым функциям. Однако в задаче на собственные значения возмущённого гамильтониана, сформулированной в базисе конечной размерности, параметр возмущения имеет вполне определённый смысл комплексной переменной многозначной аналитической функции. В таком случае энергетические ряды ТВРШ приобретают смысл рядов Тейлора отдельных ветвей этой многозначной функции, которые получены в точке  $z = 0$ . Вместе с этим свойства коэффициентов рядов ТВРШ энергетических поправок могут быть связаны с аналитической структурой многозначной функции.

Для того, чтобы наглядно продемонстрировать данное утверждение, рассмотрим упрощённую модельную задачу на энергии линейно возмущённого гамильтониана в пространстве из двух базисных функций. Пусть матричное представление гамильтониана выражается в следующей форме:

$$(H^{(0)} + zV)\bar{U}(z) = \left[ \begin{pmatrix} a_0 & 0 \\ 0 & b_0 \end{pmatrix} + z \begin{pmatrix} a_1 & c \\ c & b_1 \end{pmatrix} \right] \bar{U}(z) = E(z)\bar{U}(z) \quad (1.110)$$

где  $\bar{U}$  является вектор-столбцом,  $a_0, b_0$  обозначают энергии гамильтониана нулевого приближения, и  $a_0 < b_0$  (т.е. задача является невырожденной). Решение задачи на собственные значения возмущённого гамильтониана может быть найдено из характеристического уравнения общего вида:

$$\det(H^{(0)} + zV - EI) = 0 \quad (1.111)$$

где  $E$  обозначает скаляр (энергию), а  $I$  это единичная матрица. Для двумерной задачи (1.110) уравнение (1.111) будет выглядеть следующим образом:

$$E^2 - (a_0 + b_0 + (a_1 + b_1)z)E + (a_0b_0 + (a_0b_1 + a_1b_0)z + (a_1b_1 - c^2)z^2) = 0 \quad (1.112)$$

Данное выражение является квадратным уравнением относительно  $E$ , и его решения могут быть представлены в явном аналитическом виде. Обозначив  $a(z) = a_0 + za_1, b(z) = b_0 + zb_1,$

собственные значения гамильтониана могут быть найдены по хорошо известной формуле:

$$E_{\pm}(z) = \frac{a(z) + b(z)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(a(z) - b(z))^2 + 4c^2 z^2}, \quad (1.113)$$

При построении энергетических рядов ТВРШ возмущённого гамильтониана (1.110) мы фактически находим разложение в ряд Тейлора ветвей  $E_{\pm}(z)$  двухзначной функции комплексной переменной (1.113) в точке  $z = 0$ . Согласно теории комплексного анализа, радиус сходимости рядов Тейлора для ветвей  $E_{\pm}(z)$  определяется расстоянием до ближайшей особой точки на комплексной плоскости. В случае двумерной модельной задачи такие точки соответствуют нулям подкоренного выражения  $\sqrt{(a(z) - b(z))^2 + 4c^2 z^2}$ , в которых энергии  $E_+$  и  $E_-$  принимают одинаковое значение. По построению возмущённой задачи полный физический гамильтониан соответствует параметру возмущения  $z = 1$ , поэтому в первую очередь нас интересует сходимость рядов ТВРШ на круге единичного радиуса ( $|z| \leq 1$ ). Если ближайшая точка ветвления попадает на эту окружность, то ряд ТВРШ будет расходящимся. Необходимо подчеркнуть, что каждому энергетическому ряду ТВРШ соответствует отдельная ветвь  $E_{\pm}(z)$  и, следовательно, отдельное состояние. Однако если две ветви сливаются в одной точке ветвления, то для этих ветвей (то есть состояний) эта точка является общей, и оба ряда ТВРШ будут иметь одинаковый радиус сходимости, определяемый расстоянием до неё.

Теперь рассмотрим общий случай, в котором матричное представление возмущённого гамильтониана строится в базисе произвольной (но конечной) размерности. Если гамильтониан имеет блок-диагональную структуру, то его характеристический многочлен (1.111) может быть представлен в виде произведения характеристических многочленов отдельных блоков. Для обобщения рассмотренной выше модели  $2 \times 2$  на каждый такой блок была сформулирована теорема Каца [113]:

*Теорема Каца.* Рассмотрим задачу на собственные значения  $H(z)U = EU$  размерности  $n \times n$ , где матрица  $H$  эрмитова и её элементы являются целыми функциями параметра  $z$ . Предположим, что собственные значения  $H$  не имеют пересечений друг с другом для действительных значений  $z$ . Пусть  $E_1(z), E_2(z), \dots, E_n(z)$  являются собственными значениями заданного типа симметрии. Тогда для каждой пары собственных значений  $E_i(z), E_j(z)$  существует пара комплексно сопряжённых точек ветвления  $z_{ij}, z_{ij}^*$  с ненулевой мнимой частью, в которых  $E_i(z)$  и  $E_j(z)$  совпадают.

В окрестности комплексно сопряжённой пары точек  $z_{ij}$  и  $z_{ij}^*$  поведение ветвей многозначной

функции  $E_i(z)$  и  $E_j(z)$  подчиняется выражению:

$$E_{ij}(z) = E(z_{ij}) \pm z_{ij}^{1/2} (1 - z/z_{ij})^{1/2} \left[ 2 \frac{\partial p}{\partial z} \Big|_{z=z_{ij}} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial E^2} \Big|_{E=E_{ij}} \right)^{-1} \right]^{1/2} \quad (1.114)$$

где  $p$  обозначает характеристический полином.

Согласно теореме Каца, каждая ветвь многозначной функции, то есть каждое состояние возмущённого гамильтониана, связана со всеми остальными состояниями посредством пар комплексно сопряжённых алгебраических точек ветвления второго порядка. Если для заданной пары состояний связывающие их точки ветвления находятся на единичной окружности, то ряды ТВРШ этих двух состояний будут расходящимися при  $z = 1$ . При этом у одного состояния может быть несколько пар точек ветвления на единичной окружности, и с ростом порядка теории возмущений преобладающий вклад в расходимость рядов будут давать точки ветвления с наименьшим значением модуля координат (далее такие точки будем называть доминирующими). Это утверждение следует из теоремы Дарбу [114]:

*Теорема Дарбу.* Пусть  $f(z)$  является функцией с алгебраической сингулярностью в точке  $z_i$  и в окрестности этой точки она может быть представлена в следующей форме:

$$f(z) \sim F(z)(1 - z/z_i)^\alpha + G(z), \quad (1.115)$$

где  $F(z)$  и  $G(z)$  являются функциями, которые не имеют сингулярностей для  $|z| \leq |z_i|$ . Если функция  $f(z)$  имеет только одну сингулярность на окружности с радиусом сходимости, скажем, в точке  $z_i$ , то её коэффициенты разложения в ряд Тейлора в точке  $z = 0$  могут быть асимптотически аппроксимированы коэффициентами ряда Тейлора функции  $F(z_i)(1 - z/z_i)^\alpha$ . Поскольку ветви многозначной функции  $E(z)$  связаны комплексно сопряжёнными парами квадратичных точек ветвления, то вид асимптотики коэффициентов рядов Тейлора усложняется добавлением дополнительного слагаемого и соответствует функции вида [114]:

$$F(z_i)(1 - z/z_i)^{1/2} + F(z_i^*)(1 - z/z_i^*)^{1/2}. \quad (1.116)$$

Таким образом, поведение коэффициентов энергетических рядов ТВРШ высоких порядков определяется положением ближайшей пары комплексно сопряжённых точек ветвления, поскольку выражение для собственных значений (1.114) удовлетворяет функциональной форме теоремы Дарбу с показателем степени  $\alpha = 1/2$ .

### 1.3.3 Предсказание резонансов методом суммирования рядов ТВРШ

Рассмотренный в разделе 1.3.2 формализм в явном виде связывает поведение рядов ТВРШ с аналитическими свойствами многозначной алгебраической функции энергий возмущённого гамильтониана. Взаимодействие (как слабый ангармонизм, так и резонансы) между состояниями сопровождается возникновением комплексно сопряжённых пар точек ветвления, в которых соответствующие ветви многозначной функции сливаются. Характеристики такого взаимодействия определяются свойствами этих точек ветвления, что позволяет с их помощью идентифицировать резонансы и количественно предсказывать их силу. Однако, в отличие от модельной двумерной задачи (1.110), в реальных расчётах размерность блок-диагоналей возмущенного гамильтониана может достигать нескольких тысяч, и для таких случаев не существует аналитических выражений для собственных значений возмущённого гамильтониана. Поэтому для поиска точек ветвления необходимо использовать информацию об аналитической структуре функции, которая заложена в рядах ТВРШ высоких порядков.

Простейшим методом такого анализа является сопоставление коэффициентов энергетических рядов в достаточно высоких подрядах теории возмущений. Согласно теореме Дарбу, асимптотическое поведение коэффициентов будет определяться доминирующей точкой ветвления. Поскольку точки ветвления связывают пары состояний, то если некоторая точка ветвления является доминирующей сразу для обоих состояний, то функциональные формы  $F_1(z)$  и  $F_2(z)$  (1.115) для ветвей этих состояний будут совпадать по модулю, но иметь противоположные знаки согласно выражению (1.114). Таким образом, в высоких порядках коэффициенты энергетических рядов ТВРШ для пары состояний с общей доминирующей точкой ветвления будут одинаковыми по модулю, но противоположными по знаку. Такой подход позволяет предсказывать не более одного резонансного взаимодействия для выбранного колебательного состояния, причём этот резонанс будет доминирующим.

На практике колебательные состояния часто участвуют в нескольких резонансных взаимодействиях одновременно, поэтому простое сопоставление коэффициентов не подходит для подробного анализа резонансных структур молекул. Для этой цели может быть использован метод аналитического продолжения (ресуммирования) расходящегося ряда при помощи аналитической функции, которая способна имитировать особые точки многозначной функции энергии  $E(z)$ . Поскольку, согласно теореме Каца, особыми точками являются алгебраические точки ветвления второго порядка, то закономерно использовать функцию, которая имеет несколько ветвей, тоже связанных точками ветвления. В предыдущих работах было показано [16, 20, 115], что с задачей предсказания ангармонических резонансов успешно справляются алгебраические аппроксимации

Паде-Эрмита (ААПЭ), которые в общем виде могут быть определены следующим образом [116]:

*Алгебраические аппроксимации Эрмита-Паде.* Пусть  $a_0(z), a_1(z), \dots, a_n(z)$  являются полиномами со степенями  $\deg(a_i(z)) \leq A_i, \forall i \in \{0, 1, \dots, n\}$ ,  $N = \sum_{i=0}^n A_i$ , причём для них справедливо выражение:

$$\sum_{i=0}^n a_i(z) f(z)^i = O(z^{N+n}) \quad (1.117)$$

где функция  $f(z)$  задана разложением в ряд Тейлора. Тогда алгебраической аппроксимацией Эрмита-Паде функции  $f(z)$  является множество решений уравнения (1.118) относительно  $y(z)$ :

$$\sum_{i=0}^n a_i(z) y(z)^i = 0 \quad (1.118)$$

В зависимости от типа особых точек, ААПЭ могут быть разбиты на две главные группы (за исключением тривиального случая тождественного ряда Тейлора, который возникает при  $n = 1, A_1 = 0$ ). Аппроксимация Паде соответствует  $n = 1$  и представляет собой рациональную функцию двух многочленов со степенями  $k \geq 0, l \geq 1$ :

$$P^{[k,l]}(z) = \frac{P(z)}{Q(z)} = \frac{a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots + a_k z^k}{1 + b_1 z + b_2 z^2 + \dots + b_l z^l} \quad (1.119)$$

Аппроксимация Паде имеет  $k$  нулей и  $l$  полюсов, и для построения требует знания  $k + l + 1$  коэффициентов ряда ТВРШ. Поскольку ветви многозначной функции энергии  $E(z)$  не имеют полюсов и их сингулярности ограничиваются точками ветвления, то для их ресуммирования целесообразнее использовать многозначные алгебраические аппроксиманты, простейшей из которых является квадратичная аппроксимация. Она может быть представлена в виде решения квадратного уравнения:

$$HP^{[k,l,m]}(z) = \frac{-Q(z) \pm \sqrt{Q^2(z) - 4P(z)R(z)}}{2R(z)} \quad (1.120)$$

В выражении (1.120)  $P(z), Q(z)$  и  $R(z)$  обозначают многочлены со степенями  $m, l$  и  $k$ , соответственно. Для построения квадратичной аппроксимации необходимо  $k + l + m + 2$  коэффициента энергетического ряда ТВРШ. За исключением  $k$  полюсов квадратичный аппроксимант имеет  $\max(2l, k + m)$  алгебраических точек ветвления, которые соответствуют корням дискриминанта (подкоренного выражения)  $Q^2(z) - 4P(z)R(z) = 0$ . Благодаря наличию точек ветвления квадратичный аппроксимант способен лучше имитировать аналитическую структуру многозначной функции энергии, что проявляется не только в способности воспроизводить положения точек ветвления энергетических ветвей, но и в том, что значения диагональной квадратичной аппроксимации быстрее сходятся к вариационному матричному решению в точке  $z = 1$  при устремлении

$k = l = m \rightarrow \infty$  [17]. Аналогичным образом могут быть построены кубические и квартичные аппроксимации как решения алгебраических уравнений 3 и 4 степени соответственно. Фактически таким образом может быть построена алгебраическая аппроксимация любого порядка, однако в явной форме уравнение (1.118) может быть выражено только для аппроксимаций порядка не выше четвёртого. В точках ветвления дискриминант алгебраического уравнения обращается в нуль, поэтому для определения положений точек ветвления ААПЭ необходимо найти корни соответствующего дискриминанта.

## Глава 2

# Применение методов теории возмущений для предсказания колебательных резонансов

*Результаты, изложенные в данной главе, представлены в работах [117, 118].<sup>1</sup>*

### 2.1 Резонансные взаимодействия изотопологов

#### дифторхлорметана: $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ и $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$

##### 2.1.1 Квантовохимические расчёты

Квантовохимические расчёты равновесной геометрии, гессианов электронной энергии и производных дипольного момента проводились методом CCSD(T) при помощи программного пакета CFOUR [119]. Секстичные постоянные силового поля и квинтичные постоянные поверхности дипольного момента были рассчитаны путём численного дифференцирования в смещённых геометрических конфигурациях ядер гессианов электронной энергии и производных дипольного момента, соответственно. Сетка смещённых геометрий была построена вдоль нормальных координат по 9 точкам для одномерных смещений и  $5 \times 5$  для двумерных при одинаковом шаге смещения  $h = 0.02 \text{ \AA} \cdot u^{1/2}$ . Численное дифференцирование и расчёт молекулярных постоянных ангармонического гамильтониана были выполнены в программе ANCO [9]. Расчёт гессианов и производных дипольного момента в смещённых геометриях был выполнен с электронным базисом cc-pVTZ. Для

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации были использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Dobrolyubov E.O., Polyakov I.V., Millionshchikov D.M., Krasnoshchekov S.V. Vibrational resonance phenomena of the OCS isotopologues studied by resummation of high-order Rayleigh–Schrödinger perturbation theory // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2024. – Vol. 316. – P. 108909. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 70%. Dobrolyubov E.O., Efremov I.M., Krasnoshchekov S.V., Polyakov I.V., Laptev V.B., Klimin S.A., Millionshchikov D.V., Naumenko O.V. High-resolution ro-vibrational analysis of HCFC-22: Deciphering  $\nu_4$  and  $2\nu_6$  bands of  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  and  $\nu_4$  band of  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  species // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2026. – Vol. 348. – P. 109721. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 55%.

получения более точных значений гармонических частот, постоянных равновесного дипольного момента и его первых производных был выполнен отдельный квантовохимический расчёт в базисе aug-cc-pV(Q+d)Z.

Таблица 1. Неэмпирические и полуэмпирические параметры равновесной геометрии молекулы CHClF<sub>2</sub>.

Параметр	$r_e^a$	CCSD(T)/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z
$r(\text{C-H})$	1.0850(11)	1.08589	1.08623
$r(\text{C-F})$	1.3363(5)	1.33789	1.33869
$r(\text{C-Cl})$	1.7560(9)	1.77156	1.76159
$\angle(\text{H-C-F})$	109.97(4)	110.0570	110.0029
$\angle(\text{H-C-Cl})$	109.60(6)	109.0655	109.4707
$\angle(\text{F-C-Cl})$	109.62(4)	109.6646	109.6310
$\angle(\text{F-C-F})$	108.06(6)	108.3201	108.0829

<sup>a</sup> Полуэмпирические параметры, полученные из экспериментальных вращательных постоянных и скорректированные при помощи *ab initio* постоянных  $\alpha_r^B$  [120].

В таблице 1 приведено сравнение параметров равновесной геометрии, рассчитанных двумя методами, с полуэмпирическими значениями из работы [120]. Длина связи C–Cl, полученная на уровне CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z, находится в лучшем согласии с полуэмпирическим значением по сравнению с результатом расчёта CCSD(T)/cc-pVTZ.

## 2.1.2 Гармонические и фундаментальные частоты

Предсказание резонансных взаимодействий и оценка их силы существенно зависят от точности расчёта гармонических частот. В таблице 2 представлено сравнение эмпирических частот фундаментальных полос с расчётными гармоническими частотами и фундаментальными частотами CVPT(4) изотопологов <sup>12</sup>CH<sup>35</sup>ClF<sub>2</sub> и <sup>13</sup>CH<sup>35</sup>ClF<sub>2</sub>. Расчётные величины фундаментальных частот систематически отклоняются от наблюдаемых величин в пределах от –0.02 до –2.95 см<sup>–1</sup> для обоих изотопологов. Исключением является колебание  $\nu_9$  <sup>13</sup>C–замещённой молекулы. Возможно, это связано с тем, что определение частоты  $\nu_9$  было выполнено на основе спектра низкого разрешения.

## 2.1.3 Анализ колебательных резонансов

Для неэмпирического анализа колебательных резонансов был использован критерий  $\Xi_k$ , который естественным образом возникает в операторной теории возмущений при удалении недиагональных ангармонических операторов. Данный критерий позволяет количественно оценить силу колебательных резонансов, соответствующих ангармоническим колебательным операторам

Таблица 2. Гармонические и фундаментальные частоты нормальных мод изотопологов  $^{12,13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ 

$\nu_k$	Тип колебания	Эмпирическая частота	Гарм. частота, cc-pVTZ	Гарм. частота, aug-cc-pV(Q+d)Z	Фунд. частота, CVPT(4)	$\nu_{calc}-\nu_{obs}$
$A' \ ^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$						
$\nu_1$	$\nu(\text{C-H})$	3021.6335 [25]	3158.1449	3155.4025	3018.7321	-2.9014
$\nu_2$	$\delta(\text{C-F}_2)$	1313.0936 [26]	1344.4816	1341.7684	1313.0709	-0.0227
$\nu_3$	$\nu(\text{C-F}_2)$	1108.7293 [32]	1143.6627	1130.3185	1106.4123	-2.3170
$\nu_4$	$\nu(\text{C-Cl})$	809.2726 [33]	818.5678	823.9833	808.5105	-0.7621
$\nu_5$	$\chi(\text{C-F}_2)$	596.3714 [37]	604.2972	601.4743	594.5017	-1.8697
$\nu_6$	$\delta(\text{F-C-Cl})$	412.9285 [36]	416.0421	416.9154	412.1956	-0.7329
$A'' \ ^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$						
$\nu_7$	$\rho(\text{C-F}_2)$	1351.7019 [26]	1396.4628	1383.6074	1349.0295	-2.6724
$\nu_8$	$\nu(\text{C-F}_2)$	1127.2851 [32]	1179.6670	1155.9467	1125.2531	-2.0320
$\nu_9$	$\chi(\text{C-F}_2)$	366.1972 [36]	368.4138	368.7327	365.2530	-0.9442
$A' \ ^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$						
$\nu_1$	$\nu(\text{C-H})$	3010.6 [121]	3148.2594	3145.5363	3007.6470	-2.9530
$\nu_2$	$\delta(\text{C-F}_2)$	1307.2 [121]	1338.4394	1335.8639	1307.0598	-0.1402
$\nu_3$	$\nu(\text{C-F}_2)$	1083.5 [121]	1117.2440	1104.0469	1081.0403	-2.4597
$\nu_4$	$\nu(\text{C-Cl})$	788.9 [121]	795.6649	800.9923	788.3341	-0.5659
$\nu_5$	$\chi(\text{C-F}_2)$	592.3 [121]	600.0180	597.2000	590.4984	-1.8016
$\nu_6$	$\delta(\text{F-C-Cl})$	412.8 [121]	415.7959	416.6654	412.0389	-0.7611
$A'' \ ^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$						
$\nu_7$	$\rho(\text{C-F}_2)$	1346 [121]	1389.3985	1377.6399	1343.5788	-2.4212
$\nu_8$	$\nu(\text{C-F}_2)$	1101 [121]	1152.7687	1128.7727	1099.4440	-1.5560
$\nu_9$	$\chi(\text{C-F}_2)$	363 [121]	366.9275	367.2370	363.8670	0.8670

[9, 18, 68, 69, 122]. В то же время ангармонические взаимодействия могут быть связаны с резонансными векторами [123], что вместе с распределением резонансов по их силе согласно критерию  $\Xi_k$  образует систематический метод построения полиадных квантовых чисел [68, 122]. Заметим, что в контексте данной работы наибольший интерес представляют резонансные взаимодействия во второй полиаде.

В таблице 3 приведены колебательные резонансные операторы, полученные в рамках операторной теории возмущений CVPT(2). Резонансные операторы упорядочены по убыванию силы соответствующего им ангармонического взаимодействия согласно величине критерия  $\Xi_k$ . Исходя из приведённых значений  $\Xi_k$  видно, что свойства резонансных взаимодействий различаются для двух молекул. Их полиадные формулы отличаются из-за разных коэффициентов перед колебательными модами  $\nu_1$  и  $\nu_5$ . В первую полиаду основного изотополога входят состояния  $\nu_6$  симметрии  $A'$  и  $\nu_9$  симметрии  $A''$ , а во вторую – состояния  $\nu_4, \nu_5, 2\nu_6, 2\nu_9$  симметрии  $A'$  и  $\nu_6 + \nu_9$  симметрии  $A''$ . Благодаря распределению состояний по полиадам чисто колебательная теория возмущений позволяет предположить о проявлении  $J$ -зависимых колебательно-вращательных резонансов Коориолиса.

Таблица 3. Колебательные резонансы изотопологов  $\text{CHClF}_2$ , предсказанные методом CVPT(2) и упорядоченные по убыванию  $\Xi_k$ . Все величины имеют размерность  $\text{см}^{-1}$ , за исключением безразмерного критерия  $\Xi_k$ .

$K$	Резонансный оператор	Тип симм.	Частота	Знамен., $\Delta_k$	Коэфф., $V_k$	Критерий, $\Xi_k$	Комментарий <sup>1</sup>
$^{12}\text{CHClF}_2$							
1	$\langle \nu_4   R_1   2\nu_6 \rangle$	$A'$	828.91	9.85	5.5773	0.5664	Вектор добавлен
2	$\langle \nu_1   R_2   \nu_5, \nu_7, \nu_8 \rangle$	$A'$	3148.22	14.37	4.2330	0.2945	Вектор добавлен
1	$\langle \nu_4, \nu_9   R_3   \nu_8 \rangle$	$A''$	1174.33	36.77	8.9864	0.2444	Вектор добавлен
2	$\langle \nu_2, \nu_8   R_4   \nu_3, \nu_7 \rangle$	$A''$	2505.82	16.21	2.3870	0.1472	Вектор добавлен
2	$\langle 2\nu_3   R_5   2\nu_8 \rangle$	$A'$	2286.27	51.26	6.4865	0.1265	Вектор добавлен
2	$\langle 2\nu_2   R_6   2\nu_7 \rangle$	$A'$	2725.38	83.68	9.8969	0.1183	Лин. зависимый
2	$\langle \nu_4, \nu_8   R_7   \nu_5, \nu_7 \rangle$	$A''$	1982.51	5.15	0.6072	0.1179	Вектор добавлен
1	$\langle \nu_2   R_8   \nu_4, \nu_6 \rangle$	$A'$	1291.33	100.87	10.5703	0.1048	Вектор добавлен
2	$\langle \nu_3, \nu_6   R_9   \nu_8, \nu_9 \rangle$	$A'$	1535.96	22.55	2.0277	0.0899	Вектор добавлен
$P = 8\nu_1 + 3\nu_2 + 3\nu_3 + 2\nu_4 + 2\nu_5 + \nu_6 + 3\nu_7 + 3\nu_8 + \nu_9$							
$^{13}\text{CHClF}_2$							
1	$\langle \nu_4, \nu_9   R_1   \nu_8 \rangle$	$A''$	1148.14	36.49	8.4461	0.2315	Вектор добавлен
1	$\langle \nu_4   R_2   2\nu_6 \rangle$	$A'$	815.68	31.42	5.5902	0.1779	Вектор добавлен
2	$\langle \nu_2, \nu_8   R_3   \nu_3, \nu_7 \rangle$	$A''$	2473.86	17.93	2.4781	0.1382	Вектор добавлен
2	$\langle 2\nu_3   R_4   2\nu_8 \rangle$	$A'$	2234.54	50.52	6.3028	0.1248	Вектор добавлен
2	$\langle 2\nu_2   R_5   2\nu_7 \rangle$	$A'$	2713.18	86.37	9.4987	0.1100	Лин. зависимый
2	$\langle \nu_1   R_6   \nu_5, \nu_7, \nu_8 \rangle$	$A'$	3125.88	40.82	3.7535	0.0919	Вектор добавлен
2	$\langle \nu_3, \nu_6   R_7   \nu_8, \nu_9 \rangle$	$A'$	1508.33	24.01	2.0186	0.0841	Вектор добавлен
1	$\langle \nu_2   R_8   \nu_4, \nu_6 \rangle$	$A'$	1275.33	119.33	10.0057	0.0838	Вектор добавлен
2	$\langle \nu_2, \nu_3   R_9   \nu_7, \nu_8 \rangle$	$A'$	2473.86	68.45	4.7061	0.0688	Лин. зависимый
2	$\langle \nu_2, \nu_6   R_{10}   \nu_7, \nu_9 \rangle$	$A'$	1747.65	6.09	0.3535	0.0581	Лин. зависимый
2	$\langle \nu_5, \nu_6, \nu_9   R_{11}   \nu_7 \rangle$	$A''$	1378.84	1.31	0.0763	0.0580	Пропущен
2	$\langle \nu_1   R_{12}   \nu_2, \nu_7, \nu_9 \rangle$	$A'$	3112.94	66.69	3.4304	0.0514	Вектор добавлен
$P = 7\nu_1 + 3\nu_2 + 3\nu_3 + 2\nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + 3\nu_7 + 3\nu_8 + \nu_9$							

<sup>1</sup> «Вектор добавлен» - линейно независимый резонансный вектор добавлен в список для определения полиадной формулы; «Пропущен» - вектор исключен из-за малого коэффициента  $V_k$  и знаменателя  $\Delta_k$ ; «Лин. зависимый» - резонансный вектор является линейной комбинацией уже добавленных векторов.

В первую полиаду изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  входят состояния  $\nu_5, \nu_6$  и  $\nu_9$ . Вторая полиада данной молекулы оказывается больше и образована состояниями  $\nu_4, 2\nu_5, 2\nu_6, 2\nu_9$  и  $\nu_5 + \nu_6$  симметрии  $A'$  и состояниями  $\nu_5 + \nu_9$  и  $\nu_6 + \nu_9$  симметрии  $A''$ . Однако одной только полиадной формулы недостаточно, чтобы судить о взаимодействиях между состояниями и необходимо также учитывать величину критерия  $\Xi_k$ . В основном изотопологе резонанс Ферми между  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  был подтверждён в ряде работ [121, 124, 125] и согласно расчёту является наиболее интенсивным, в то время как в  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  он практически в 3 раза слабее из-за большей величины знаменателя  $\Delta_k$ . Это позволяет предположить, что в случае  $^{13}\text{C}$ -замещённой молекулы резонанс Ферми  $\nu_4/2\nu_6$  вносит значительно меньший вклад в возмущение полосы  $\nu_4$  и при построении эффективного гамильтониана им можно

будет пренебречь.

Анализ рассчитанных интенсивностей показывает, что в случае основного изотополога «светлое» состояние  $\nu_4$  имеет интегральную интенсивность 139 км/моль, в то время как «тёмное» состояние  $2\nu_6$  только 0.04 км/моль собственной интенсивности. При учёте вклада недиагонального матричного элемента между этими двумя состояниями итоговая интегральная интенсивность полосы  $2\nu_6$  возрастает до 28 км/моль за счёт перемешивания с состоянием  $\nu_4$ , которое достигает 21%. Эта оценка согласуется с эмпирическими данными работы [124], согласно которой соотношение интенсивностей составляет  $I(2\nu_6) : I(\nu_4) \approx 1 : 6$ .

В отличие от основного изотополога в молекуле  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  разность волновых чисел между состояниями почти втрое больше, из-за чего при учёте недиагонального матричного элемента  $w = \langle \psi_0^{\nu_4} | \hat{H}_{\nu_4/2\nu_6}^{res} | \psi_0^{2\nu_6} \rangle$  только около 5% интенсивности  $\nu_4$  заимствуется полосой  $2\nu_6$ . Это подтверждается предварительным анализом экспериментального спектра  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , в результате которого из-за низкой интенсивности полосы  $2\nu_6$  установить положение её центра не удалось.

## 2.2 Предсказание колебательных резонансов высокого порядка изотопологов OCS

### 2.2.1 Расчёт поверхности потенциальной энергии

Квартичная поверхность потенциальной энергии для всех шести исследованных изотопологов карбонилсульфида ( $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  и  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ) была получена численным дифференцированием гессиана электронной энергии по смещениям вдоль нормальных мод. Оптимизация геометрии и расчёт гессианов электронной энергии были выполнены с помощью программного пакета CFOUR [119] при помощи квантовохимического метода CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z. Анггармонический колебательный гамильтониан был построен на основе квантовохимических расчётов в точках смещённых геометрических конфигураций при помощи программы ANCO [9]. В анггармоническую часть гамильтониана входило разложение поверхности потенциальной энергии по нормальным координатам до четвёртой степени, а также чисто колебательный вклад оператора кинетической энергии (1.17). Перед расчётом рядов ТВРШ и решением вариационной задачи гамильтониан был преобразован в нормально упорядоченное представление операторов рождения-уничтожения. При этом пара вырожденных нормальных мод была сначала переведена в нормально упорядоченное представление лестничных операторов нормальных мод, после чего при помощи выражения (1.46) переведена в нормально упорядоченное представление

Таблица 4. Гармонические  $\omega_i$  и фундаментальные  $\nu_i$  частоты изотопологов карбонилсульфида, полученные неэмпирически на уровне CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z.

	OCS	OC <sup>33</sup> S	OC <sup>34</sup> S	O <sup>13</sup> CS	<sup>18</sup> OCS	O <sup>13</sup> C <sup>34</sup> S
$\omega_1$	874.00	867.93	862.20	869.38	852.60	857.41
$\nu_1$	857.79	852.03	846.57	853.31	836.88	841.98
$\omega_2$	525.40	524.99	524.60	509.76	519.85	508.94
$\nu_2$	523.29	522.79	522.32	507.94	518.04	506.91
$\omega_3$	2094.80	2094.46	2094.14	2039.90	2057.83	2039.27
$\nu_3$	2062.82	2062.38	2061.97	2009.51	2027.14	2008.53

циркулярных лестничных операторов. Вычисление матричных элементов было выполнено в базисе, в котором вырожденные моды были представлены при помощи квантовых чисел  $n_d$  и  $n_g$  и подчинялись условию Сейвица для чисто колебательного движения ( $n_d = n_g$ ). Итоговый базис был составлен из волновых функций первых 30 колебательных полиад, упорядоченных по возрастанию полиадного квантового числа, задаваемого полиадной формулой вида:

$$P = 2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3. \quad (2.1)$$

где  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  обозначают квантовые числа колебаний нормальных мод, соответствующих связи C–S, изгибному колебанию и связи C–O. Такой вид полиадной формулы является общепринятым в литературе и отражает условное соотношение гармонических частот  $2\omega_1 \approx 4\omega_2 \approx \omega_3$ .

Длины связей в оптимизированной геометрии составили  $R_{CO} = 1.1584 \text{ \AA}$  и  $R_{CS} = 1.5669 \text{ \AA}$ . Значения предсказанных гармонических и фундаментальных частот приведены в таблице 4. Отклонения полученных гармонических частот основного изотополога от эмпирических значений находятся в пределах 0.2% [23]. Сравнение полученных вариационным методом с ангармоническим гамильтонианом двадцати нижних колебательных частот с эмпирическими значениями приведено в таблице 5. Необходимо отметить, что несмотря на то, что невязки между некоторыми предсказанными и эмпирическими частотами могут достигать нескольких десятков обратных сантиметров, результаты предыдущих работ указывают на то, что качество полученного ангармонического гамильтониана достаточно для определения резонансных взаимодействий при помощи метода ресуммирования рядов ТВРШ (см., например, [73]).

## 2.2.2 Построение и анализ алгебраических аппроксимаций Эрмита-Паде

Ряды энергетических поправок ТВРШ были рассчитаны вплоть до 210 порядка при помощи выражений (1.108) и (1.109) в том же базисе, в котором ангармоническая задача была решена

Таблица 5. Эмпирические и вариационные частоты  $\nu_{ijk}$  основного изотополога карбонилсульфида ( $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ).

Сост.	Литература	CCSD(T)	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \%$	Сост.	Литература	CCSD(T)	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \%$
$\nu_{10^00}$	858.97 [126]	857.79	-1.18	0.14	$\nu_{02^01}$	3095.55 [77]	3091.30	-4.25	0.14
$\nu_{02^00}$	1047.04 [127]	1046.58	-0.46	0.04	$\nu_{06^00}$	3170.64 [128]	3138.58	-32.06	1.01
$\nu_{20^00}$	1710.98 [77]	1709.22	-1.76	0.10	$\nu_{40^00}$	3393.97 [128]	3394.30	0.33	0.01
$\nu_{12^00}$	1892.23 [77]	1886.80	-5.43	0.29	$\nu_{32^00}$	3564.48 [128]	3550.09	-14.39	0.40
$\nu_{00^01}$	2062.20 [77]	2062.82	0.62	0.03	$\nu_{24^00}$	3762.83 [24]	3720.53	-42.30	1.12
$\nu_{04^00}$	2104.83 [77]	2095.32	-9.51	0.45	$\nu_{20^01}$	3768.50 [24]	3770.57	2.07	0.05
$\nu_{30^00}$	2555.99 [77]	2554.61	-1.38	0.05	$\nu_{12^01}$	3937.43 [24]	3903.43	-34.00	0.86
$\nu_{22^00}$	2731.40 [77]	2721.26	-10.14	0.37	$\nu_{16^00}$	3990.11 [128]	3950.43	-39.68	0.99
$\nu_{10^01}$	2918.11 [128]	2923.25	5.14	0.18	$\nu_{00^02}$	4101.39 [24]	4100.27	-1.12	0.03
$\nu_{14^00}$	2937.15 [128]	2907.99	-29.16	0.99	$\nu_{04^01}$	4141.21 [24]	4111.67	-29.54	0.71

вариационно. При расчёте рядов ТВРШ возникает проблема численной неустойчивости арифметических операций со стандартным для современных компилируемых языков программирования 128 битным (приблизительно 34 значащие цифры) представлением чисел с плавающей точкой. Для решения данной проблемы численная процедура вычисления поправок ТВРШ была реализована на языке FORTRAN 95 с применением специализированного модуля длинной арифметики [129]. Для того чтобы исключить влияние численной неустойчивости на коэффициенты энергетических поправок расчёт рядов был выполнен с 600 значащими цифрами. Расчёт рядов ТВРШ был выполнен для колебательных состояний из первых 18 полиад сформированных согласно полиадной формуле (2.1), что в итоге составило 125 состояний для каждого изотополога.

Ранее в работе [17] было показано, что наилучший результат ресуммирования расходящихся рядов ТВРШ ангармонической задачи достигается при использовании квартичных диагональных ААПЭ. В связи с этим данный тип аппроксимаций также был использован в настоящей работе. Как показывают результаты предыдущих работ [20, 73], для выявления резонансных точек ветвления в ангармонической задаче достаточно ограничиться диагональными квартичными аппроксимациями Эрмита-Паде с полиномами 40-й степени. Для вычисления коэффициентов определяющих аппроксимации полиномов был использован специальный рекурсивный алгоритм [130, 131], который позволяет последовательно получать диагональную ААПЭ заданного (в данном случае четвёртого) порядка. Чтобы исключить ошибки округления при вычислении полиномов ААПЭ была использована длинная арифметика с 600 значащими цифрами. Для определения точек ветвления аппроксимаций численно определялись нули соответствующих дискриминантов при помощи алгоритма Лаггера, также реализованного в длинной арифметике.

В случае квартичных диагональных ААПЭ с полиномами 40-й степени число нулей дискриминанта аппроксимации достигает 240, и некоторые из них не соответствуют истинным точкам

ветвления и должны быть исключены из рассмотрения. В разделе 1.3.2 было показано, что у пар взаимодействующих колебательных состояний соответствующие энергетические ветви как функции параметра возмущения  $z$  должны пересекаться в общих точках ветвления, причем если взаимодействие сильное и фактически является резонансом, то такие точки должны находиться на круге единичного радиуса комплексной плоскости ( $|z| \leq 1$ ). Поэтому алгоритм поиска общих (истинных) точек ветвления автоматически сравнивал нули дискриминантов аппроксимаций разных колебательных состояний, и считал пару точек ветвления  $z_i$  и  $z_j$   $i$ -го и  $j$ -го колебательных состояний совпадающими только в том случае, если их координаты отличались не более чем на  $|z_i - z_j| \leq 10^{-6}$ . Для отсека неустойчивых точек ветвления дополнительно рассчитывались квартичные диагональные ААПЭ с полиномами 39-й степени, для которых аналогичным образом находились точки ветвления и сравнивались с точками ветвления ААПЭ с 40 степенью полиномов. Если при переходе от 39-й к 40-й степени полиномов координата общей точки ветвления менялась менее чем на  $10^{-6}$ , то она считалась устойчивой и принималась как физически значимая. В противном случае она считалась неустойчивой и исключалась из резонансного анализа.

### 2.2.3 Предварительный резонансный анализ

Анализ точек ветвлений позволяет получить полную картину колебательных резонансов в молекуле и является самодостаточным подходом. Однако, чтобы продемонстрировать возможности резонансного анализа, основанного на приложении теории из раздела 1.3.2 непосредственно к энергетическим рядам ТВРШ, был выполнен предварительный анализ рассчитанных рядов. Теорема Дарбу позволяет связать антифазное поведение некоторых рядов с резонансом между соответствующими колебательными состояниями. В том случае, если коэффициенты рядов двух состояний асимптотически близки по модулю и противоположны по знаку, то это указывает на то, что оба состояния имеют общую доминирующую точку ветвления, при этом связывающий их резонанс является наиболее сильным сразу для обоих состояний.

В результате сопоставления коэффициентов энергетических рядов ТВРШ основного изотополога было выявлено 32 пары рядов, демонстрирующих такое поведение. Все эти пары образованы состояниями, которые формально связаны резонансным взаимодействием  $\nu_2 \pm 4, \nu_3 \mp 1$ , что уже на этапе предварительного анализа указывает на преобладающий вклад данного взаимодействия в резонансную структуру карбонилсульфида. Отдельного внимания заслуживает влияние изотопозамещения на расходимость рядов ТВРШ. На рисунке 1 представлены коэффициенты энергетических рядов ТВРШ состояний  $(0\ 0^0\ 1)$  и  $(0\ 4^0\ 0)$  шести изотопологов карбонилсульфида в специальных логарифмических координатах, учитывающих знак коэффициента. График нагляд-

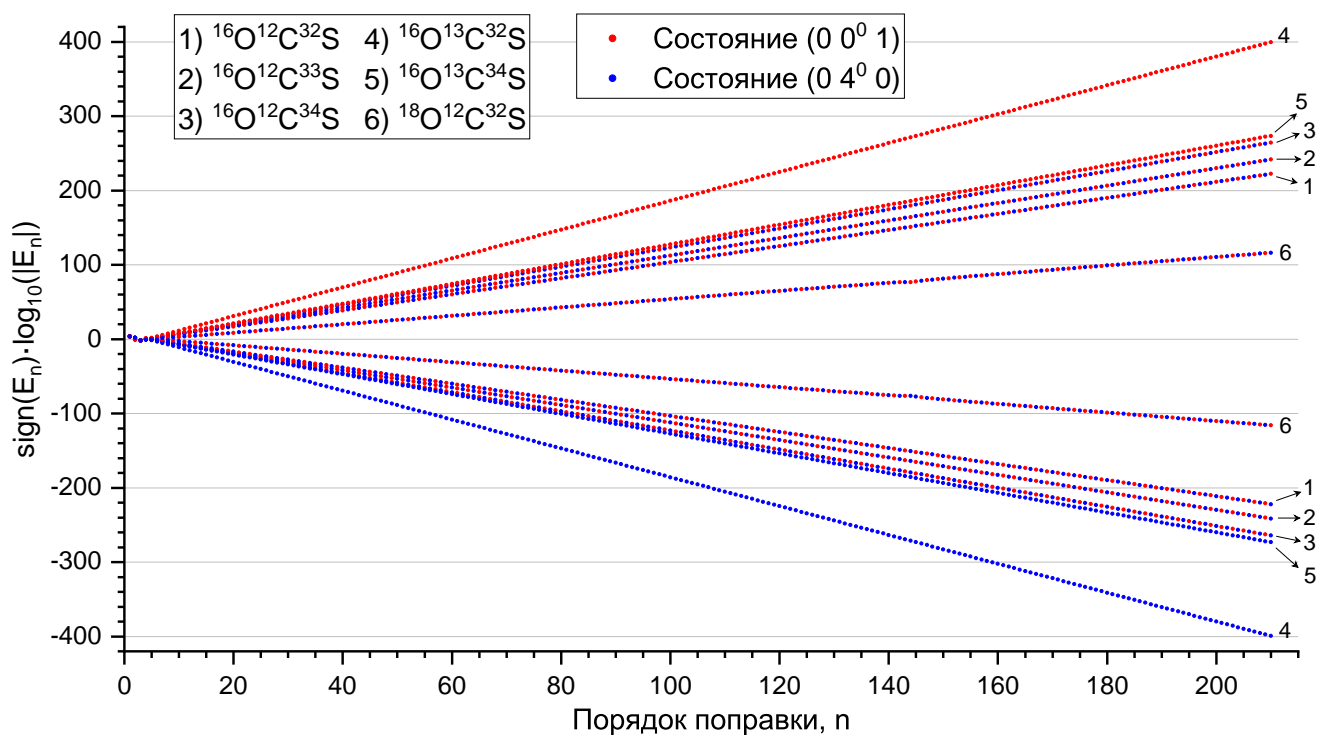


Рисунок 1. Коэффициенты поправок энергетических рядов ТВРШ колебательных состояний  $(0\ 0^0\ 1)$  и  $(0\ 4^0\ 0)$  шести изотопологов карбонилсульфида.

но демонстрирует антифазное поведение знаков и близость модулей коэффициентов рядов двух состояний, связанных резонансом посредством общей доминирующей точки ветвления. Согласно (1.116) различие в расходимости рядов может быть связано с относительным изменением положения точки ветвления, общей для взаимодействующих состояний. В таком случае резонанс между  $(0\ 0^0\ 1)$  и  $(0\ 4^0\ 0)$  у изотополога  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  должен быть наиболее сильным, и соответствующая точка ветвления будет значительно меньше по модулю, чем точки других изотопологов. В то же время этот резонанс в изотопологе  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  будет наименее выраженным, а его точка ветвления наибольшей по модулю. Между изотопологами под номерами 1–3,5 (см. рисунок 1) сила резонанса не будет настолько сильно различаться, как и положение соответствующих точек ветвления. Ниже мы покажем, что сделанные при первичном анализе выводы подтверждаются резонансным анализом на основе точек ветвления.

## 2.2.4 Резонансы основного изотополога OCS

Наиболее полные литературные данные о резонансных взаимодействиях доступны для основного изотополога карбонилсульфида  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ , поэтому подробное обсуждение результатов резонансного анализа будет сделано для этой молекулы. Помимо восстановления точек ветвления многозначной функции колебательной энергии  $E(z)$  ресуммирование позволяет с высокой точностью воспроизводить вариационные энергии состояний, по которым были построены ап-

проксимации, а также соседних состояний, потенциально вовлечённых в резонанс с исходным состоянием. Это свойство указывает на точность воспроизведения аппроксимацией аналитической структуры соответствующей энергетической ветви, хотя, как было показано ранее [20], оно не является необходимым условием для предсказания резонансных точек ветвления. В таблице 6 приведены вариационные и ресуммированные энергии, а также резонансные точки ветвления колебательных состояний для первых десяти полиад. Для обозначения резонансов использована векторная нотация, предложенная в работе [123]. Данная нотация удобна тем, что позволяет интерпретировать резонансы высоких порядков как линейные комбинации «элементарных» резонансов, образующих глобальную резонансную структуру молекулы. Так, например, резонансное взаимодействие между состояниями  $(1\ 6^0\ 0)$  и  $(0\ 4^0\ 1)$  может быть представлено как линейная комбинация элементарных резонансов  $R_1 = (0, \pm 4^0, \mp 1)$  и  $R_2 = (\pm 1, \mp 2^0, 0)$  как  $R_1 + R_2$ . Межполиадные резонансы, нарушающие полиадную формулу (2.1), в таблице выделены жирным шрифтом.

#### *Резонансы первого порядка*

Анализ резонансных точек ветвления указывает на существование лишь одного резонанса первого порядка:  $R_2 = (\pm 1, \mp 2^0, 0)$ . Данное взаимодействие многократно наблюдалось при анализе экспериментальных спектров и связано с кубической силовой постоянной  $k_{122}$ . Впервые оно было обнаружено в работе [79] между парами состояний  $(1\ 0^0\ 0) - (0\ 2^0\ 0)$  и  $(2\ 0^0\ 0) - (1\ 2^0\ 0)$ , причём во втором случае взаимодействие было более выраженным. Однако результаты ресуммирования не подтверждают достаточно сильного взаимодействия между этими парами и указывают скорее на относительно слабое ангармоническое возмущение. Об этом свидетельствуют величины модулей точек ветвления, связывающих ветви энергии данных пар состояний, которые равны 3.3 и 1.9, соответственно. Для пары состояний  $(1\ 2^0\ 0) - (0\ 4^0\ 0)$  модуль точки ветвления равен 1.1, что при сопоставлении с парой из той же колебательной полиады  $(2\ 0^0\ 0) - (1\ 2^0\ 0)$  указывает на то, что сила взаимодействия  $R_2$  возрастает вместе со степенью колебательного возбуждения деформационной моды. Эту тенденцию подтверждает сравнение резонансных точек ветвления между другими парами с разными степенями возбуждения моды  $\nu_2$ . В качестве примера приведём три пары состояний двенадцатой полиады  $(4\ 4^0\ 0) - (3\ 6^0\ 0)$ ,  $(3\ 6^0\ 0) - (2\ 8^0\ 0)$  и  $(2\ 8^0\ 0) - (1\ 10^0\ 0)$ , для которых модули точек ветвления уменьшаются в ряду и соответственно равны 0.8645, 0.6093 и 0.4432. Ресуммирование указывает на то, что полноценный резонанс возникает начиная с 6 полиады между состояниями  $(1\ 4^0\ 0)$  и  $(0\ 6^0\ 0)$ , которые связаны точкой ветвления с величиной модуля 0.7023. При дальнейшем увеличении степени колебательного возмущения данный резонанс возникает множество раз как в виде индивидуального взаимодействия  $R_2$ , так и в составе других взаимодействий.

Таблица 6. Точки ветвления квартичных диагональных ААПЭ энергетических рядов ТВРШ основного изотополога карбонилсульфида (полиады 4–10) и соответствующие резонансные операторы<sup>a</sup>.

Полиада, состояние	Вариационная энергия, см <sup>-1</sup>	$\Delta E$ , см <sup>-1</sup>	Координата т-ки ветвления	Модуль точки	Второе состояние	Тип резонанса	Обозначение резонанса
<i>P</i> = 4							
(0 4 <sup>0</sup> 0)	4096.6578	1·10 <sup>-29</sup>	(-0.082744, -0.000900)	0.082749	(0 0 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
(0 0 <sup>0</sup> 1)	4064.1615	6·10 <sup>-29</sup>	(-0.082744, -0.000900)	0.082749	(0 4 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
<i>P</i> = 6							
(1 4 <sup>0</sup> 0)	4909.3273	4·10 <sup>-21</sup>	(-0.637302, 0.295103)	0.702311	(0 6 <sup>0</sup> 0)	(±1 <sup>0</sup> , ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(-0.120972, 0.002545)	0.120999	(1 0 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
(0 6 <sup>0</sup> 0)	5139.9199	5·10 <sup>-29</sup>	(-0.637302, 0.295103)	0.702311	(1 4 <sup>0</sup> 0)	(±1 <sup>0</sup> , ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(-0.637302, 0.295103)	0.702311	(1 0 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(-0.028223, -0.000112)	0.028223	(0 2 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
(1 0 <sup>0</sup> 1)	4924.5839	2·10 <sup>-26</sup>	(-0.637302, 0.295103)	0.702311	(0 6 <sup>0</sup> 0)	(±1 <sup>0</sup> , ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(-0.120972, -0.002545)	0.120999	(1 4 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
(0 2 <sup>0</sup> 1)	5092.6385	6·10 <sup>-28</sup>	(-0.028223, -0.000112)	0.028223	(0 6 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
<i>P</i> = 8							
(0 4 <sup>0</sup> 1)	6113.0052	7·10 <sup>-8</sup>	(-0.017050, 0.000050)	0.017050	(0 8 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.017050, 0.000050)	0.017050	(0 0 <sup>0</sup> 2)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(0.540635, 0.561356)	0.779363	(1 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(0 0 <sup>0</sup> 2)	6101.6081	9·10 <sup>-12</sup>	(-0.017050, 0.000050)	0.017050	(0 8 <sup>0</sup> 0)	(0, ±8 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub>
			(-0.017050, 0.000050)	0.017050	(0 4 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(0.540635, -0.561356)	0.779363	(1 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ±6 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
			(-0.952400, 0.190463)	0.971258	(1 2 <sup>0</sup> 1)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(0 8 <sup>0</sup> 0)	6182.8744	2·10 <sup>-7</sup>	(-0.017050, 0.000050)	0.017050	(0 4 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.017050, 0.000050)	0.017050	(0 0 <sup>0</sup> 2)	(0, ±8 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub>
			(-0.377744, -0.001466)	0.377746	(1 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(-0.377744, -0.001466)	0.377746	(1 2 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
(1 6 <sup>0</sup> 0)	5951.7674	1·10 <sup>-8</sup>	(-0.031842, 0.000158)	0.031843	(1 2 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.377744, -0.001466)	0.377746	(0 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(-0.631036, 0.134564)	0.645224	(2 4 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(-0.631036, 0.134564)	0.645224	(2 0 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(0.540635, 0.561356)	0.779363	(0 4 <sup>0</sup> 1)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
			(0.540635, 0.561356)	0.779363	(0 0 <sup>0</sup> 2)	(±1, ±6 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(1 2 <sup>0</sup> 1)	5904.7681	3·10 <sup>-13</sup>	(-0.031842, 0.000158)	0.031843	(1 6 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.377744, -0.001466)	0.377746	(0 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(-0.952400, -0.190463)	0.971258	(0 0 <sup>0</sup> 2)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(2 4 <sup>0</sup> 0)	5721.8703	1·10 <sup>-18</sup>	(-0.201952, -0.008152)	0.202116	(2 0 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.631036, -0.134564)	0.645224	(1 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
(2 0 <sup>0</sup> 1)	5771.9082	4·10 <sup>-24</sup>	(-0.201952, -0.008152)	0.202116	(2 4 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.631036, 0.134564)	0.645224	(1 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
<i>P</i> = 10							
(0 10 <sup>0</sup> 0)	7233.2911	1·10 <sup>-2</sup>	(-0.012217, -0.000031)	0.012217	(0 2 <sup>0</sup> 2)	(0, ±8 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub>
			(-0.012217, -0.000031)	0.012217	(0 6 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.254429, -0.000549)	0.254430	(1 0 <sup>0</sup> 2)	(±1, ∓10 <sup>0</sup> , ±2)	R <sub>2</sub> - 2R <sub>1</sub>
			(-0.254429, -0.000549)	0.254430	(1 4 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(-0.381099, -0.159414)	0.413097	(1 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(0.458023, 0.000008)	0.458023	(5 2 <sup>0</sup> 0)	(±5, ∓8 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>3</sub>
(0 2 <sup>0</sup> 2)	7125.2457	3·10 <sup>-5</sup>	(-0.012217, -0.000031)	0.012217	(0 10 <sup>0</sup> 0)	(0, ±8 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub>
			(-0.012217, -0.000031)	0.012217	(0 6 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>2</sub>
			(0.517306, 0.327079)	0.612035	(1 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ±6 <sup>0</sup> , ∓2)	R <sub>1</sub> + 2R <sub>1</sub>
(0 6 <sup>0</sup> 1)	7083.9240	1·10 <sup>-3</sup>	(-0.012217, -0.000031)	0.012217	(0 10 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.012217, -0.000031)	0.012217	(0 2 <sup>0</sup> 2)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(0.467327, -0.404277)	0.617927	(1 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
			(-0.756721, 0.567598)	0.945936	(1 4 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
(1 8 <sup>0</sup> 0)	6985.3706	3·10 <sup>-1</sup>	(-0.018320, 0.000061)	0.018320	(1 4 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>

			(-0.381099, 0.159414)	0.413097	(0 10 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(-0.374035, -0.001245)	0.374037	(2 2 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(0.517306, -0.327079)	0.612035	(0 2 <sup>0</sup> 2)	(±1, ±6 <sup>0</sup> , ∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
			(0.467327, 0.404277)	0.617927	(0 6 <sup>0</sup> 1)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(1 0 <sup>0</sup> 2)	6959.9593	7·10 <sup>-9</sup>	(-0.018320, 0.000061)	0.018320	(1 4 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.254429, -0.000549)	0.254430	(0 10 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓10 <sup>0</sup> , ±2)	R <sub>2</sub> - 2R <sub>1</sub>
			(-0.881969, 0.214819)	0.907754	(2 2 <sup>0</sup> 1)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(1 4 <sup>0</sup> 1)	6866.8446	7·10 <sup>-3</sup>	(-0.018320, 0.000061)	0.018320	(1 0 <sup>0</sup> 2)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.018320, 0.000061)	0.018320	(1 8 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.254429, 0.000549)	0.254430	(0 10 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(0.536135, -0.541976)	0.762350	(2 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
			(-0.756721, 0.567598)	0.945935	(0 6 <sup>0</sup> 1)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
(2 6 <sup>0</sup> 0)	6683.2156	8·10 <sup>-5</sup>	(-0.036486, 0.000235)	0.036487	(2 2 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.374035, -0.001245)	0.374037	(1 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
			(0.536135, 0.541976)	0.762350	(1 4 <sup>0</sup> 1)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
			(-0.606623, 0.605830)	0.857334	(3 4 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
(2 2 <sup>0</sup> 1)	6780.0445	2·10 <sup>-11</sup>	(-0.036486, 0.000235)	0.036487	(2 6 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.374035, 0.001245)	0.374037	(1 8 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓6 <sup>0</sup> , ±1)	R <sub>2</sub> - R <sub>1</sub>
			(-0.881969, 0.214819)	0.907754	(1 0 <sup>0</sup> 2)	(±1, ±2 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>
(3 4 <sup>0</sup> 0)	6524.1386	6·10 <sup>-13</sup>	(-0.335970, 0.010571)	0.336136	(3 0 <sup>0</sup> 1)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>
			(-0.606623, 0.605829)	0.857333	(2 6 <sup>0</sup> 0)	(±1, ∓2 <sup>0</sup> , 0)	R <sub>2</sub>
(3 0 <sup>0</sup> 1)	6615.2836	1·10 <sup>-17</sup>	(-0.335970, 0.010571)	0.336136	(3 4 <sup>0</sup> 0)	(0, ±4 <sup>0</sup> , ∓1)	R <sub>1</sub>

<sup>a</sup> Межполиадные резонансы выделены жирным шрифтом.

### Резонансы второго порядка

Ресуммирование указывает на наличие взаимодействия вида  $\nu_1 \pm 1, \nu_2 \pm 2, \nu_3 \mp 1$ , которое проявляет себя в виде полноценного резонанса только начиная с 8 полиады между состояниями (1 6<sup>0</sup> 0)–(0 4<sup>0</sup> 1) и (1 2<sup>0</sup> 1)–(0 0<sup>0</sup> 2), при этом модули общих точек ветвления данных пар равны 0.7794 и 0.9713, соответственно. В 8 полиаде возможно аналогичное взаимодействие между парой (2 4<sup>0</sup> 0)–(1 2<sup>0</sup> 1), однако ресуммирование даёт значение модуля общей точки ветвления для этой пары 1.0685, что указывает на достаточно слабый характер взаимодействия, которое в рамках принятого в данной работе критерия не является резонансным. Данное взаимодействие подтверждается в ряде работ [24, 78, 132] и обусловлено кватричной силовой постоянной  $k_{1223}$ , а также непрямым влиянием других силовых постоянных. Взаимодействие  $\nu_1 \pm 1, \nu_2 \pm 2, \nu_3 \mp 1$  присутствует во всех полиадах начиная с восьмой и, подобно резонансу R<sub>2</sub>, оно возрастает с возбуждением деформационной колебательной моды.

### Взаимодействие $\nu_2 \pm 4, \nu_3 \mp 1$

Резонанс  $\nu_2 \pm 4, \nu_3 \mp 1$  неоднократно наблюдался при анализе экспериментальных спектров [77, 78, 80, 133] и является одним из наиболее сильных взаимодействий в резонансной структуре не только основного изотополога, но и изотопозамещённых модификаций карбонилсульфида. Впервые он был обнаружен в работе [80] в четвёртой полиаде между состояниями (0 0<sup>0</sup> 1) и (0 4<sup>0</sup> 0), затем подтвержден в шестой полиаде в паре (1 0<sup>0</sup> 1)–(1 4<sup>0</sup> 0) [134], в восьмой полиаде между (2 0<sup>0</sup> 1)–(2 4<sup>0</sup> 0) [78], и в других спектральных областях. Данное взаимодействие связывает

квазивыврожденные колебательные состояния посредством ангармонических вкладов  $k_{122}$  и  $k_{1223}$ , а также члена более высокого порядка  $k_{22223}$ , который напрямую связывает взаимодействующие состояния. Результаты анализа общих точек ветвления свидетельствуют о преобладающем характере резонанса во всех колебательных полиадах, что подтверждает выводы, сделанные на основе поведения коэффициентов энергетических рядов ТВРШ в разделе 2.2.3. В таблице 6 наглядно продемонстрирована частота проявления данного резонанса, который обозначен как  $R_1$ . Он наблюдается для большинства состояний, у которых деформационное колебание имеет достаточную для его проявления степень.

Особенностью данного взаимодействия является малая величина модуля точек ветвления, что в значительной степени связано с близостью энергий гармонического приближения соответствующих состояний. Для наглядности рассмотрим упрощенную модель двух взаимодействующих состояний, решения которой определяются выражением (1.113). Предположим, что возмущение не даёт вклада в диагональные элементы матрицы, то есть  $a(z) \equiv a_0$  и  $b(z) \equiv b_0$ , где  $a_0$  и  $b_0$  это энергии гармонического приближения. Нетрудно показать, что модуль точки ветвления  $z_i$  для такой модельной задачи будет равен  $|z_i| = \frac{|a_0 - b_0|}{2|c|}$ , где  $c$  обозначает недиагональный элемент возмущения. Таким образом, чем ближе друг к другу энергии нулевого приближения и чем больше связывающий их матричный элемент, тем сильнее будет резонансное взаимодействие между соответствующей парой состояний.

Сравнение величин модулей точек ветвления свидетельствует об общей тенденции к увеличению силы резонанса с ростом квантовых чисел возбуждения деформационной моды. Например, состояния  $(0\ 10^0\ 0) - (0\ 6^0\ 1)$  связаны точкой ветвления с модулем 0.0122, а точка ветвлений пары состояний  $(0\ 12^0\ 0) - (0\ 8^0\ 1)$  имеет модуль 0.0095. Отдельного внимания заслуживает явление совпадения точек ветвления для разных пар взаимодействующих состояний, которое ранее наблюдалось. Как правило, оно возникает в случае сильных резонансов и может быть интерпретировано как не прямое взаимодействие между состояниями посредством линейных комбинаций резонансных векторов, в том числе многократных повторений одного резонанса. Примером такой «цепочки» не прямых взаимодействий является тетрада состояний  $(0\ 12^0\ 0) - (0\ 8^0\ 1) - (0\ 4^0\ 2) - (0\ 0^0\ 3)$ , которые связаны взаимодействиями  $R_1 = \nu_2 \pm 4, \nu_3 \mp 1$ ,  $2R_1 = \nu_2 \pm 8, \nu_3 \mp 2$  и  $3R_1 = \nu_2 \pm 12, \nu_3 \mp 3$  с единой для всех общей точкой ветвления, модуль которой равен 0.0095.

#### *Взаимодействия высокого порядка*

Первое составное взаимодействие образовано линейной комбинацией элементарных резонансных векторов  $R_2 - R_1$  и формально соответствует резонансу  $(\pm 1^0, \mp 6^0, \pm 1)$ . Оно впервые проявляется в 6 полиаде и затем неоднократно повторяется с увеличением степени колебательного возбуждения. В 8 полиаде возникает взаимодействие между состояниями  $(0\ 0^0\ 2) - (1\ 6^0\ 0)$

соответствующее линейной комбинации  $2R_1 + R_2$ , а в 10 полиаде взаимодействие  $R_2 - 2R_1$  между парой  $(1\ 0^0\ 2)$  и  $(0\ 10^0\ 0)$ . Сопоставление модулей точек ветвления показывает, что интенсивность составных взаимодействий увеличивается вместе со степенью колебательного возбуждения. Например, у взаимодействия  $R_2 - R_1$  величина модуля точки ветвления в 6 полиаде равна 0.7023, в 8 полиаде её наибольшее значение равно 0.6452, а в 10 полиаде наибольший модуль уже равен 0.3740. Отдельного внимания заслуживают составные взаимодействия  $3R_1 + R_2$ ,  $R_2 - 3R_1$  и  $4R_1 + R_2$ , возникающие в области 14 и 16 полиад. Несмотря на то, что они соответствуют большим изменениям колебательных квантовых чисел, величины модулей большинства их точек ветвления лежат в диапазоне 0.1–0.2. Это указывает на достаточно сильное не прямое взаимодействие между соответствующими состояниями. Необходимо отметить, что такие резонансы не являются следствием квазивырождения состояний гармонического приближения, что отличает их от составных взаимодействий вида  $n \cdot R_1$ .

#### *Межполиадные резонансы*

По сравнению с многочисленными подтверждёнными внутриволиадными резонансами, эмпирические данные о влиянии межполиадных резонансов на колебательную структуру OCS существенно более ограничены. В работе [23] для объяснения возмущения состояний  $(4\ 0^0\ 2)$  и  $(9\ 0^0\ 0)$  была предложена не прямая схема межполиадного взаимодействия посредством ангармонических постоянных  $k_{113}$  и  $k_{1113}$ . Результаты анализа точек ветвления не подтверждают наличие этого взаимодействия, что указывает на его сравнительно слабый характер. Вместе с тем резюме свидетельствует о другом межполиадном взаимодействии  $R_3 = (\pm 5^0, \mp 8^0, \pm 0)$ , которое ранее в литературе не обсуждалось. В первый раз оно проявляется между 10 и 12 полиадами и связывает состояния  $(5\ 2^0\ 0)$  и  $(0\ 10^0\ 0)$ . В дальнейшем это взаимодействие проявляется в более высоких полиадах, при этом его сила увеличивается. На это указывает уменьшение модуля общих точек ветвления в ряду пар состояний  $(5\ 2^0\ 0) - (0\ 10^0\ 0)$ ,  $(5\ 4^0\ 0) - (0\ 12^0\ 0)$  и  $(5\ 6^0\ 0) - (0\ 14^0\ 0)$ , который равен 0.4580, 0.2674 и 0.1674 соответственно. Характерной особенностью резонанса  $R_3$  является то, что он проявляется для состояний с наибольшей степенью возбуждения изгибного колебания. Так, между 14 и 16 полиадами возможны 4 пары, в которых может реализоваться данный резонанс, а именно:  $(5\ 6^0\ 0) - (0\ 14^0\ 0)$ ,  $(6\ 4^0\ 0) - (1\ 12^0\ 0)$ ,  $(7\ 2^0\ 0) - (2\ 10^0\ 0)$  и  $(8\ 0^0\ 0) - (3\ 8^0\ 0)$ . Однако он реализуется только для первых двух пар, причём модули соответствующих точек ветвления равны 0.1674 и 0.3017. Это указывает на сильную зависимость данного резонанса от степени возбуждения по колебательной моде  $\nu_2$ .

Резюме также выявляет ещё одно новое взаимодействие вида  $(\pm 6^0, \mp 10^0, \pm 0)$ , которое формально соответствует комбинации резонансов  $R_2 + R_3$ . Впервые оно проявляется для пары состояний  $(0\ 12^0\ 0)$  и  $(6\ 2^0\ 0)$ , относящихся к 12 и 14 полиадам. Свойства данного взаимодействия

схожи с резонансом  $R_3$ : оно также реализуется между другими более возбуждёнными полиадами, его сила растёт с возбуждением изгибной моды и оно проявляется для состояний с наибольшей степенью возбуждения изгибного колебания. Его отличительной особенностью является то, что оно связывает состояния, которые близки по колебательной энергии нулевого приближения. Это приводит к многократно меньшим значениям модулей точек ветвления, что свидетельствует о большей интенсивности данного взаимодействия по сравнению с «элементарным» резонансом  $R_3$ .

### 2.2.5 Резонансы изотопических модификаций

В отличие от основного изотополога карбонилсульфида, резонансные взаимодействия его изотопических модификаций представлены в литературе значительно меньше. Поэтому основной акцент в данном разделе будет сделан не на сопоставлении с эмпирически установленными взаимодействиями между колебательными состояниями, а на сравнительном анализе влияния изотопозамещения на резонансы, предсказанные методом ресуммирования. В таблице 7 для всех шести исследованных изотопологов представлены типы предсказанных резонансных взаимодействий между парами состояний, для которых они возникают впервые при упорядочении состояний по полиадам. Для удобства изложения структура раздела сохранена и выстроена по типам резонансных взаимодействий.

$$\text{Резонанс } \nu_1 \pm 1, \nu_2 \mp 2$$

Сопоставление общих точек ветвления взаимодействия  $R_2 = \nu_1 \pm 1, \nu_2 \mp 2$  показывает, что изотопозамещение не оказывает существенного влияния на его интенсивность. Тем не менее для изотополога  $O^{13}CS$  этот резонанс оказывается несколько сильнее по сравнению с другими модификациями, о чём свидетельствуют величины модулей точек ветвления, приведённые в таблице 7. Вероятно это обусловлено тем, что связанные данным резонансом состояния имеют самые близкие энергии в приближении гармонического осциллятора. Показательным примером того, что близость энергий нулевого приближения не всегда полностью определяет силу резонансного взаимодействия, служит пара изотопологов  $^{18}OCS$  и  $OC^{34}S$ . Для них разности гармонических энергий  $\Delta E$  взаимодействующих состояний отличаются всего лишь на  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , тогда как модули соответствующих точек ветвления различаются примерно на 15%. Такое различие модулей можно было бы связать только с энергиями нулевого приближения только в том случае, если бы состояния были близки к квазивырождению, однако для первого и второго изотопологов  $\Delta E$  имеет относительно большую величину и равна  $187.1$  и  $187.0 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Для большинства изотопологов с увеличением колебательного возбуждения резонанс  $R_2$  всё реже реализуется как самостоятельное взаимодействие и чаще входит в составные резонансы.

Таблица 7. Сводная таблица колебательных резонансов изотопологов OCS, предсказанных на основе анализа точек ветвления квартичных ААПЭ энергетических рядов ТВРШ колебательных состояний первых 18 полиад.

Тип резонанса	Обозначение резонанса	Первая пара состояний	Модуль	Тип резонанса	Обозначение резонанса	Первая пара состояний	Модуль
OCS				OС <sup>33</sup> S			
(0,±4 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub>	(0 0 <sup>0</sup> 1)–(0 4 <sup>0</sup> 0)	0.08275	(0,±4 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub>	(0 4 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 1)	0.06679
(±1,∓2 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub>	(0 6 <sup>0</sup> 0)–(1 4 <sup>0</sup> 0)	0.70231	(±1,∓2 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub>	(1 4 <sup>0</sup> 0)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.71592
(±1,∓6 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>2</sub> – R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 1)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.70231	(±1,∓6 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>2</sub> – R <sub>1</sub>	(1 2 <sup>0</sup> 1)–(0 8 <sup>0</sup> 0)	0.38016
(0,±8 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub>	(0 8 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.01705	(0,±8 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub>	(0 8 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.01376
(±1,±2 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 4 <sup>0</sup> 1)	0.77936	(±1,±2 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 4 <sup>0</sup> 1)	0.79374
(±1,±6 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.77936	(±1,±6 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.79374
(±1,∓10 <sup>0</sup> ,±2)	R <sub>2</sub> – 2R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 2)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.25443	(±1,∓10 <sup>0</sup> ,±2)	R <sub>2</sub> – 2R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 2)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.25704
(±5,∓8 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>3</sub>	(5 2 <sup>0</sup> 0)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.45802	(±5,∓8 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>3</sub>	(5 2 <sup>0</sup> 0)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.34034
(±6,∓10 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub>	(6 2 <sup>0</sup> 0)–(0 12 <sup>0</sup> 0)	0.00952	(±1,±10 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 12 <sup>0</sup> 0)–(0 2 <sup>0</sup> 3)	0.24973
(±1,∓14 <sup>0</sup> ,±3)	R <sub>2</sub> – 3R <sub>1</sub>	(1 2 <sup>0</sup> 3)–(0 16 <sup>0</sup> 0)	0.11486	(0,±12 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub>	(1 14 <sup>0</sup> 0)–(1 2 <sup>0</sup> 3)	0.00649
(±1,±10 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 14 <sup>0</sup> 0)–(0 4 <sup>0</sup> 3)	0.14370	(±6,±2 <sup>0</sup> ,∓3 <sup>0</sup> )	3R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub>	(8 2 <sup>0</sup> 0)–(2 0 <sup>0</sup> 3)	0.34110
(0,±12 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub>	(1 14 <sup>0</sup> 0)–(1 2 <sup>0</sup> 3)	0.01764				
(±1,±14 <sup>0</sup> ,∓4)	4R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 14 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 4)	0.20452				
OС <sup>34</sup> S				O <sup>13</sup> CS			
(0,±4 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub>	(0 4 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 1)	0.04685	(0,±4 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub>	(0 4 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 1)	0.01146
(±1,∓2 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub>	(1 4 <sup>0</sup> 0)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.67145	(±1,∓2 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub>	(1 4 <sup>0</sup> 0)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.64141
(±1,∓6 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>2</sub> – R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 1)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.76499	(±1,∓6 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>2</sub> – R <sub>1</sub>	(1 2 <sup>0</sup> 1)–(0 8 <sup>0</sup> 0)	0.32993
(0,±8 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub>	(0 8 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.00931	(0,±8 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub>	(0 8 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.01380
(±1,±2 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 4 <sup>0</sup> 1)	0.77734	(±1,±2 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 4 <sup>0</sup> 1)	0.74627
(±1,±6 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.77734	(±1,±6 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.74627
(±1,∓10 <sup>0</sup> ,±2)	R <sub>2</sub> – 2R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 2)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.22727	(±1,∓10 <sup>0</sup> ,±2)	R <sub>2</sub> – 2R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 2)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.22115
(±5,∓8 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>3</sub>	(5 4 <sup>0</sup> 0)–(0 12 <sup>0</sup> 0)	0.44458	(±1,±10 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 12 <sup>0</sup> 0)–(0 2 <sup>0</sup> 3)	0.24168
(±1,±10 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 12 <sup>0</sup> 0)–(0 2 <sup>0</sup> 3)	0.28546	(±7,∓4 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + 2R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub>	(8 2 <sup>0</sup> 0)–(1 6 <sup>0</sup> 2)	0.26487
(0,±12 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub>	(1 12 <sup>0</sup> 0)–(1 0 <sup>0</sup> 3)	0.00537	(0,±12 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub>	(3 12 <sup>0</sup> 0)–(3 0 <sup>0</sup> 3)	0.00583
(±5,∓12 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>3</sub> – R <sub>1</sub>	(5 2 <sup>0</sup> 1)–(0 14 <sup>0</sup> 0)	0.28939				
<sup>18</sup> OCS				O <sup>13</sup> C <sup>34</sup> S			
(0,±4 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub>	(0 4 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 1)	0.26860	(0,±4 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub>	(0 4 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 1)	0.04685
(±1,∓2 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub>	(1 4 <sup>0</sup> 0)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.76805	(±1,∓2 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>2</sub>	(1 4 <sup>0</sup> 0)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.67145
(±1,∓6 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>2</sub> – R <sub>1</sub>	(1 2 <sup>0</sup> 1)–(0 8 <sup>0</sup> 0)	0.45810	(±1,∓6 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>2</sub> – R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 1)–(0 6 <sup>0</sup> 0)	0.76499
(0,±8 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub>	(0 8 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.05645	(0,±8 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub>	(0 8 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.00931
(±1,±2 <sup>0</sup> ,∓1)	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 4 <sup>0</sup> 1)	0.80071	(±1,±6 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 6 <sup>0</sup> 0)–(0 0 <sup>0</sup> 2)	0.77734
(±1,±6 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 8 <sup>0</sup> 0)–(0 2 <sup>0</sup> 2)	0.60711	(±1,∓10 <sup>0</sup> ,±2)	R <sub>2</sub> – 2R <sub>1</sub>	(1 0 <sup>0</sup> 2)–(0 10 <sup>0</sup> 0)	0.22727
(±1,∓10 <sup>0</sup> ,±2)	R <sub>2</sub> – 2R <sub>1</sub>	(1 2 <sup>0</sup> 2)–(0 12 <sup>0</sup> 0)	0.23141	(±5,∓8 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>3</sub>	(5 4 <sup>0</sup> 0)–(0 12 <sup>0</sup> 0)	0.44458
(±5,∓8 <sup>0</sup> ,0)	R <sub>3</sub>	(6 2 <sup>0</sup> 0)–(1 10 <sup>0</sup> 0)	0.28828	(±1,±10 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub>	(1 12 <sup>0</sup> 0)–(0 2 <sup>0</sup> 3)	0.28546
(±6,∓2 <sup>0</sup> ,∓2)	2R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub>	(6 4 <sup>0</sup> 0)–(0 6 <sup>0</sup> 2)	0.32159	(0,±12 <sup>0</sup> ,∓3)	3R <sub>1</sub>	(1 12 <sup>0</sup> 0)–(1 0 <sup>0</sup> 3)	0.00537
				(±5,∓12 <sup>0</sup> ,±1)	R <sub>3</sub> – R <sub>1</sub>	(5 2 <sup>0</sup> 1)–(0 14 <sup>0</sup> 0)	0.28939

### Резонанс $\nu_1 \pm 1, \nu_2 \pm 2, \nu_3 \mp 1$

По сравнению с основным изотопологом взаимодействие  $\nu_1 \pm 1, \nu_2 \pm 2, \nu_3 \mp 1$  в изотопозамещённых модификациях карбонилсульфида проявляется заметно реже. Наибольшее число связанных данным резонансом пар состояний обнаруживается для молекулы <sup>18</sup>OCS, тогда как для изотополога O<sup>13</sup>CS такие взаимодействия встречаются наиболее редко. Это различие не может быть полностью объяснено только сравнением энергий гармонического приближения и, по-видимому, отражает специфические особенности резонансной структуры отдельных изотопологов. Подобно резонансу R<sub>2</sub>, взаимодействие  $\nu_1 \pm 1, \nu_2 \pm 2, \nu_3 \mp 1$  по мере увеличения колебательного возбуждения

всё реже реализуется как самостоятельный резонанс и всё чаще входит в состав более сложных резонансных комбинаций. В области невысокого колебательного возбуждения сила индивидуального взаимодействия довольно слабо зависит от изотопозамещения. К шестнадцатой полиаде оно практически полностью утрачивает самостоятельный характер и проявляется главным образом в составе взаимодействий высоких порядков. При этом в области сравнительно низких энергий интенсивность индивидуального взаимодействия слабо зависит от изотопозамещения.

*Взаимодействие  $\nu_2 \pm 4, \nu_3 \mp 1$*

Подобно основному изотопологу, данный резонанс является доминирующим и для всех пяти изотопически замещённых молекул. Он проявляется уже начиная с четвёртой полиады, где связывает пару состояний  $(0, 0^0, 1)$  и  $(0, 4^0, 0)$ . Хотя модули соответствующих точек ветвления для разных изотопологов изменяются в зависимости от степени сближения энергий в гармоническом приближении, во всех случаях эти точки располагаются сравнительно близко к началу координат. Особого внимания заслуживают молекулы  $^{18}\text{OCS}$  и  $\text{O}^{13}\text{CS}$ . Предварительный анализ на основе асимптотики энергетических рядов ТВРШ показал, что в случае  $\text{O}^{13}\text{CS}$  данный резонанс намного сильнее чем в остальных изотопических модификациях, тогда как для  $^{18}\text{OCS}$  наоборот он был наиболее слабым (см. рисунок 1). Данный вывод полностью подтверждается сопоставлением общих точек ветвления для пары состояний  $(0, 0^0, 1) - (0, 4^0, 0)$ : модули точек ветвления  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$ -молекул соответственно равны  $z_1 = 0.26860$  и  $z_1 = 0.01146$ , то есть различаются в 23.4 раза. Примечательно то, что близкая оценка данного соотношения может быть получена непосредственно исходя только из сопоставления асимптотик рядов ТВРШ соответствующих состояний. Согласно теореме Дарбу, отношение коэффициентов одного и того же порядка  $n$  для двух рядов асимптотически определяется отношением модулей доминирующих точек ветвления:

$$\frac{E_1^{(n)}}{E_2^{(n)}} \sim \left( \frac{|z_2|}{|z_1|} \right)^n. \quad (2.2)$$

Если воспользоваться энергетическими поправками 210-го порядка состояния  $(0, 0^0, 1)$  молекул  $^{18}\text{OCS}$  и  $\text{O}^{13}\text{CS}$ , которые соответственно равны  $E_1^{(210)} = 3.920 \times 10^{116}$  и  $E_2^{(210)} = 2.344 \times 10^{401}$ , можно используя выражение (2.2) можно оценить отношение модулей точек ветвления  $|z_1|$  и  $|z_2|$ , приблизительно равное 22.7. С учётом асимптотического характера использованного приближения данное значение хорошо согласуется с результатом, полученным методом ресуммирования. Такое большое различие между модулями точек ветвления пары состояний  $(0, 0^0, 1) - (0, 4^0, 0)$  этих двух молекул в основном обусловлена разницей между энергиями нулевого приближения. В молекуле  $^{18}\text{OCS}$  эта разница составляет  $21.57 \text{ см}^{-1}$ , а в  $\text{O}^{13}\text{CS}$  она равна всего лишь  $0.86 \text{ см}^{-1}$ , что фактически соответствует квазивырождению. Именно этим объясняется существенно более

выраженный характер резонансного взаимодействия в  $O^{13}CS$ .

Для всех изотопологов резонанс  $\nu_2 \pm 4, \nu_3 \mp 1$  быстро набирает силу с ростом степени колебательного возбуждения. Так, у изотополога  $^{18}OCS$  уже для пары состояний из шестой полиады  $(0, 2^0, 1) - (0, 6^0, 0)$  модуль общей точки ветвления уменьшается практически в 3 раза. Следует также отметить, что для данного изотополога отсутствует взаимодействие высокого порядка  $(0, \pm 12^0, \mp 3)$ , образованное трёхкратным повторением резонанса  $R_1$ . Вероятнее всего это является следствием относительно большой разницы между энергиями гармонического приближения соответствующих колебательных состояний.

#### *Взаимодействия высоких порядков*

Анализ точек ветвления показывает, что во всех изотопически замещённых модификациях карбонилсульфида общее число составных взаимодействий высокого порядка меньше, чем для основного изотополога. В частности, взаимодействия  $(\pm 1, \mp 14^0, \pm 3)$  и  $(\pm 1, \pm 14^0, \mp 4)$  не проявляются в изотопозамещённых молекулах, а общее число таких взаимодействий уменьшается от 47 для основной молекулы до 20 для  $^{18}OCS$ . При этом появление новых типов резонансных взаимодействий в изотопических модификациях не наблюдается. Эти факты указывают на то, что резонансная структура изотопозамещённых молекул в целом является менее сложной по сравнению с основным изотопологом. Тем не менее, одно и то же взаимодействие для разных изотопологов может появляться начиная с разных полиад. Так, резонанс  $(\pm 1, \mp 6^0, \pm 1)$  для молекул  $OCS$ ,  $OC^{34}S$  и  $O^{13}C^{34}S$  впервые возникает в шестой полиаде, тогда как для остальных изотопологов он проявляется начиная лишь с восьмой полиады. Наиболее выраженные отличия в структуре составных взаимодействий высокого порядка характерны для молекулы  $^{18}OCS$ . Помимо наименьшего числа предсказанных составных резонансов, в данной молекуле не проявляются взаимодействия  $(\pm 1, \pm 6^0, \mp 2)$ ,  $(\pm 1, \pm 10^0, \mp 3)$  и  $(\pm 1, \mp 10^0, \pm 2)$ , в то время как для остальных изотопологов они присутствуют.

#### *Межполиадные резонансы*

Результаты ресуммирования показывают, что изотопическое замещение в целом сопровождается сокращением общего числа межполиадных резонансных взаимодействий. Вместе с тем, в отличие от внутрполиадных взаимодействий высокого порядка, многие из которых воспроизводятся у разных изотопологов, межполиадные резонансы оказываются в значительной степени индивидуальными для каждой изотопической модификации. Такое различие является нетривиальным и указывает на более выраженную чувствительность межполиадных взаимодействий к изменению изотопного состава молекулы. В качестве примера можно привести резонанс  $(\pm 5, \mp 12^0, \pm 1)$ , который реализуется в молекулах  $OC^{34}S$  и  $O^{13}C^{34}S$  и связывает состояния из 14 и 16 полиад. Эти же полиады в изотопологе  $^{18}OCS$  связаны специфическим для данной молекулы взаимодействием

$(\pm 6, \mp 2^0, \mp 2)$ . В случае  $OC^{33}S$  пара состояний  $(2, 0^0, 3) - (8, 2^0, 0)$  связаны резонансом  $(\pm 6, \pm 2^0, \mp 3)$ . Наконец, для молекулы  $O^{13}CS$  ресуммирование предсказывает единственное межполиадное взаимодействие вида  $(\pm 7, \mp 4^0, \mp 2)$ .

## Глава 3

### Расчёт эффективных операторов дипольного момента и интенсивностей колебательно-вращательных переходов

*Результаты, изложенные в данной главе, представлены в работе [135].<sup>1</sup>*

#### 3.1 Неэмпирическое предсказание эффективных операторов дипольного момента молекул $\text{SO}_2$ и $\text{D}_2\text{O}$

Молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  были выбраны в качестве тестовых систем для численной апробации программной реализации изложенной выше теории по нескольким причинам. Вращательные состояния, относящиеся к изгибным колебаниям этих молекул, подвержены существенно различающемуся по величине эффекту центробежного искажения. Это позволяет на примере полосы  $\nu_2$  количественно исследовать влияние центробежного искажения на предсказание эффективных постоянных и интенсивностей переходов с использованием операторной теории возмущений Ван-Флека. Обе молекулы принадлежат к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , вследствие чего вращательная редукция их диагональных по колебательным состояниям гамильтонианов центробежного искажения в первом порядке теории возмущений определяется только параметром  $s_{111}$ , который может быть рассчитан сравнительно просто. Поэтому полоса  $\nu_2$  представляет собой удобную модельную систему для проверки реализации вращательных контактных преобразований колебательно преобразованных операторов дипольного момента, а также для анализа влияния преобразований редукции на постоянные эффективного оператора дипольного момента и на интенсивности

---

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации были использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Добролюбов Е.О., Мануйлов В.М., Краснощеков С.В. Предсказание колебательно-вращательного спектра поглощения полосы  $\nu_2$  молекулы  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  решением прямой задачи операторным методом возмущений и уточнение эффективных вращательных гамильтонианов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2024. – Т. 65, № 4. – С. 292-305. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 70%.

колебательно-вращательных переходов полос поглощения. В то же время различная сила эффекта центробежного искажения в  $\text{SO}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}$  должна приводить к существенно разным по величине генераторам контактных преобразований вращательной редукции. Это позволяет количественно изучить вклад генераторов редукции в результирующие интенсивности переходов между состояниями, для которых эффекты центробежного искажения проявляются с разной силой. Следует отметить, что при расчёте эффективных операторов дипольного момента для полос поглощения, возмущённых резонансными взаимодействиями, схема вращательной редукции существенно усложняется [11, 52]. В этом случае гамильтониан центробежного искажения приобретает колебательно недиагональные компоненты, и соответствующая теория недиагональной редукции к настоящему времени разработана лишь для упрощённых случаев.

### 3.1.1 Расчёт поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента

Квантовохимические расчёты были выполнены с использованием программного пакета CFOUR [119]. Для молекулы  $\text{SO}_2$  электронная задача была решена методом CCSD(T) с базисным набором cc-pV(Q+d)Z, тогда как для молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  был использован этот же метод с базисом aug-cc-pVQZ. Постоянные секстичного силового поля определялись с помощью программного пакета ANCO [9] методом численного дифференцирования по двумерным сеткам смещённых ядерных конфигураций размерности  $5 \times 5$  при постоянном шаге вдоль нормальных координат, равном  $0.015 A_u^{1/2}$ . Остальные молекулярные постоянные глобального колебательно-вращательного гамильтониана также были получены на основе квантовохимических расчётов.

Для расчёта эффективных операторов дипольного момента и интенсивностей колебательно-вращательных переходов было использовано разложение поверхности дипольного момента вплоть до полиномов пятой степени по нормальным координатам. Расчёт поверхности дипольного момента, как и в случае силового поля, был выполнен в программе ANCO методом численного дифференцирования.

### 3.1.2 Эффективные операторы дипольного момента колебательно-вращательных полос

Для анализа эффекта преобразований вращательной редукции на величины постоянных эффективного оператора дипольного момента и на интенсивности колебательно-вращательных переходов были рассчитаны эффективные операторы дипольного момента полосы поглощения  $\nu_2$  с учётом и без учёта действия унитарного преобразования редукции. При этом учитывалось только первое преобразование вращательной редукции с генератором  $\hat{S}_3$ . Это ограничение обу-

словлено тем, что учёт преобразований секстичной и последующих редукций вносит поправки преимущественно в члены эффективного оператора дипольного момента более высокого порядка по операторам углового момента. Поскольку при решении обратной спектроскопической задачи эффективные операторы дипольного момента обычно ограничивают сравнительно невысокими степенями вращательной зависимости, как правило не выше  $\sim J^{2-3}$ , включение поправок от генераторов более высоких порядков в настоящей работе представлялось нецелесообразным. Расчёт эффективных операторов дипольного момента был выполнен в четвёртом порядке операторной теории возмущений Ван-Флека, CVPT(4).

Стоит отметить, что хотя параметры  $s_{111}$  генераторов квартичной редукции  $\hat{S}_3$  определяются квартичными постоянными гамильтониана центробежного искажения и могут быть получены уже во втором порядке теории возмущений, они меняются при переходе к четвёртому и более старшим порядкам колебательных преобразований теории возмущений. Это связано с тем, что постоянные нередуцированного квартичного диагонального гамильтониана центробежного искажения зависят от операторных поправок, возникающих на третьем и четвёртом порядках колебательных контактных преобразований, которые после интегрирования в волновых функциях гармонического приближения также дают вклад в квартичные постоянные. Поэтому при переходе от CVPT(2) к CVPT(4) уточняются как параметры центробежного гамильтониана, так и соответствующие коэффициенты  $s_{111}$  генератора  $\hat{S}_3$  [66]. Все расчёты были выполнены в координатном представлении  $I_r$ . При интегрировании эффективного оператора дипольного момента в функциях гармонического приближения основное колебательное состояние выступало в роли кет-вектора, а состояние  $(0, 1, 0)$  – бра-вектора.

Расчёт параметра квартичной редукции  $s_{111}$  для состояний  $(0, 0, 0)$  и  $(0, 1, 0)$  показывает, что роль центробежного искажения в молекулах  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  существенно различается. Для диоксида серы значения параметра составили  $s_{111}^{gs} = 5.05 \times 10^{-7}$  и  $s_{111}^{010} = 5.35 \times 10^{-7}$ , тогда как для  $\text{D}_2\text{O}$  –  $s_{111}^{gs} = 4.66 \times 10^{-5}$  и  $s_{111}^{010} = 5.46 \times 10^{-5}$ . Тем самым для обоих колебательных состояний параметры редукции в  $\text{D}_2\text{O}$  оказываются примерно на два порядка больше, чем в  $\text{SO}_2$ . Это различие впоследствии отражается на величине поправок, возникающих в эффективном операторе дипольного момента полосы  $\nu_2$  под действием вращательного унитарного преобразования. Стоит отметить, что у молекулы  $\text{SO}_2$  параметр редукции для состояния  $(0, 1, 0)$  больше параметра основного состояния на  $\approx 6\%$ , в то же время в случае  $\text{D}_2\text{O}$  он больше на  $\approx 17\%$ . Это указывает на более выраженную зависимость параметра  $s_{111}$  от степени колебательного возбуждения по изгибной моде в случае  $\text{D}_2\text{O}$ .

При учёте преобразований редукции классификация членов колебательно преобразованного оператора дипольного момента полосы  $\nu_2$  по порядкам малости была выполнена в соответствии

со схемой (1.102). Результирующий эффективный оператор дипольного момента, рассчитанный с учётом и без учёта действия генератора  $\hat{S}_3$ , представлен в таблице 8 в виде разложения по операторному базису (1.97). В таблице указаны только ненулевые операторы вплоть до членов порядка  $\sim \hat{J}^4$ . Данные из таблицы свидетельствуют о верном распределении поправок к дипольному моменту по порядкам малости. Действительно, при корректно построенной схеме контактных преобразований величины возникающих поправок в разложение дипольного момента должны быть согласованы с разбиением по порядкам малости исходного оператора до учёта преобразований вращательной редукции. Действие генератора  $\hat{S}_3$  приводит к появлению вкладов в операторные члены со степенями от  $\hat{J}^1$  до  $\hat{J}^4$ , то есть затрагивает сразу несколько порядков малости согласно принятой классификации. При этом поправки к коэффициентам дипольного момента нулевого порядка оказываются сравнительно небольшими: например, для  $\text{SO}_2$  их относительная величина не превышает 0.1%. Основные изменения сосредоточены в коэффициентах первого порядка малости, тогда как во втором порядке число затронутых членов заметно сокращается. Другими словами, при использовании схемы (1.102) основной вклад от преобразования первого порядка вращательной редукции также попадает в эффективный оператор дипольного момента первого порядка. Такое распределение поправок указывает на то, что если интенсивности переходов могут быть удовлетворительно описаны уже на уровне оператора нулевого порядка, содержащего только члены вида  $D_{0,\varepsilon}^1$  и  $D_{0,\varepsilon}^1 \hat{J}$ , то учёт преобразований редукции не должен существенно менять итоговые интенсивности и им можно пренебречь. Напротив, при определении интенсивностей между высоко возбуждёнными вращательными состояниями вклад генераторов  $\hat{S}_3$  может давать заметный эффект на расчётные интенсивности.

Дополнительный аргумент в пользу использованной схемы (1.102) даёт сопоставление величин коэффициентов разложения оператора дипольного момента разных порядков малости с параметрами генераторов редукции. Для состояния  $(0, 1, 0)$  молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  параметр кватеричной редукции равен  $s_{111}^{010} = 5.46 \times 10^{-5}$ , тогда как наибольший по модулю коэффициент секстичной редукции составляет  $s_{113}^{010} = -5.46 \times 10^{-8}$ . То есть величина параметра генератора секстичной редукции примерно на 3 порядка меньше, чем у параметра кватеричной редукции. Если сравнивать ведущие коэффициенты разложения исходного оператора эффективного дипольного момента, то при переходе от членов порядка  $\hat{J}^1$  к  $\hat{J}^2$  их величина уменьшается на 1 – 2 порядка. Напротив, при объединении членов в группы  $(\hat{J}^0, \hat{J}^1)$ ,  $(\hat{J}^2, \hat{J}^3)$  и  $(\hat{J}^4, \hat{J}^5)$  уменьшение абсолютных величин ведущих коэффициентов в каждой группе достигает уже 2–3 порядков, то есть лучше согласуется с убыванием коэффициентов самих генераторов редукции.

Таблица 8. Разложение эффективного оператора дипольного момента полосы  $\nu_2$  молекул  $D_2^{16}O$  и  $^{32}S^{16}O_2$  с учётом и без учёта преобразования вращательной редукции  $S_3$ .

	Базисный оператор	$^{32}S^{16}O_2$		$D_2^{16}O$	
		Без учёта $S_3$	С учётом $S_3$	Без учёта $S_3$	С учётом $S_3$
$D_{0,-1}^1$	1	$-1.0347 \times 10^{-1}$	$-1.0347 \times 10^{-1}$	$7.8084 \times 10^{-2}$	$7.8084 \times 10^{-2}$
	$J_z$	$-8.5525 \times 10^{-4}$	$-8.5531 \times 10^{-4}$	$6.2736 \times 10^{-3}$	$6.2779 \times 10^{-3}$
	$\frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)$	$2.3967 \times 10^{-8}$	$2.3967 \times 10^{-8}$	$2.4421 \times 10^{-6}$	$2.4421 \times 10^{-6}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$	$-6.9211 \times 10^{-10}$	$-1.2088 \times 10^{-9}$	$4.7226 \times 10^{-6}$	$5.0814 \times 10^{-6}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)$	$i2.2313 \times 10^{-7}$	$i1.6774 \times 10^{-7}$	$-i3.1318 \times 10^{-5}$	$-i2.6986 \times 10^{-5}$
	$J_z^2$	$6.4291 \times 10^{-6}$	$6.4297 \times 10^{-6}$	$-6.2777 \times 10^{-5}$	$-6.3152 \times 10^{-5}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)\}_+$	$-1.4044 \times 10^{-9}$	$-1.4639 \times 10^{-9}$	$7.6819 \times 10^{-7}$	$7.8424 \times 10^{-7}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)\}_+$	$5.9577 \times 10^{-9}$	$6.9067 \times 10^{-9}$	$-1.5327 \times 10^{-6}$	$-2.1841 \times 10^{-6}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$-i1.0911 \times 10^{-9}$	$i1.5318 \times 10^{-9}$	$i4.9883 \times 10^{-8}$	$-i2.4794 \times 10^{-7}$
	$J_z^3$	$1.4351 \times 10^{-7}$	$1.4351 \times 10^{-7}$	$-1.5107 \times 10^{-5}$	$-1.5107 \times 10^{-5}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2J_-^2 + J_-^2J_+^2)$	$4.3943 \times 10^{-13}$	$4.3943 \times 10^{-13}$	$-2.6665 \times 10^{-10}$	$-2.6665 \times 10^{-10}$
	$\frac{1}{2}(J_+^3J_- + J_+J_-^3)$	$1.8904 \times 10^{-13}$	$1.8904 \times 10^{-13}$	$-2.2047 \times 10^{-11}$	$-2.2047 \times 10^{-11}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^3J_- - J_+J_-^3)$	$-i5.3400 \times 10^{-13}$	$-i5.3400 \times 10^{-13}$	$i3.0127 \times 10^{-9}$	$i3.0127 \times 10^{-9}$
	$\frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$	$-1.2321 \times 10^{-13}$	$-1.2321 \times 10^{-13}$	$2.5936 \times 10^{-10}$	$2.5936 \times 10^{-10}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^4 - J_-^4)$	$-i8.3947 \times 10^{-13}$	$-i8.3947 \times 10^{-13}$	$i5.8791 \times 10^{-9}$	$i5.8791 \times 10^{-9}$
	$\{J_z^2, \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)\}_+$	$2.2443 \times 10^{-11}$	$2.2443 \times 10^{-11}$	$-1.5876 \times 10^{-8}$	$-1.5876 \times 10^{-8}$
	$\{J_z^2, \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)\}_+$	$-5.2630 \times 10^{-11}$	$-5.2630 \times 10^{-11}$	$1.4096 \times 10^{-8}$	$1.4096 \times 10^{-8}$
	$\{J_z^2, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$-i7.9673 \times 10^{-12}$	$i1.6999 \times 10^{-11}$	$i1.0646 \times 10^{-7}$	$i5.6290 \times 10^{-8}$
	$J_z^4$	$-1.3662 \times 10^{-9}$	$-1.3663 \times 10^{-9}$	$2.3196 \times 10^{-7}$	$2.3196 \times 10^{-7}$
$D_{0,0}^1$	1	0	0	0	0
	$\frac{1}{2}(J_+ + J_-)$	$-5.8173 \times 10^{-14}$	$-1.3085 \times 10^{-7}$	$-4.9218 \times 10^{-9}$	$9.8686 \times 10^{-6}$
	$i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)$	$i1.5734 \times 10^{-4}$	$i1.5744 \times 10^{-4}$	$-i4.1531 \times 10^{-4}$	$-i4.2306 \times 10^{-4}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+ + J_-)\}_+$	$-3.7055 \times 10^{-7}$	$-3.2105 \times 10^{-7}$	$7.1432 \times 10^{-5}$	$6.8332 \times 10^{-5}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)\}_+$	$i8.0784 \times 10^{-11}$	$-i1.0437 \times 10^{-7}$	$i2.8317 \times 10^{-7}$	$i7.3298 \times 10^{-6}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2J_- + J_+J_-^2)$	0	0	$1.7509 \times 10^{-13}$	$2.9965 \times 10^{-13}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^2J_- - J_+J_-^2)$	$-i4.0421 \times 10^{-11}$	$i4.8736 \times 10^{-13}$	$-i1.4164 \times 10^{-7}$	$-i1.5216 \times 10^{-7}$
	$\frac{1}{2}(J_+^3 + J_-^3)$	0	0	$-1.2946 \times 10^{-12}$	$-1.4201 \times 10^{-12}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^3 - J_-^3)$	$-i9.5270 \times 10^{-11}$	$-i5.4362 \times 10^{-11}$	$-i1.5963 \times 10^{-7}$	$-i1.7015 \times 10^{-7}$
	$\{J_z^2, \frac{1}{2}(J_+ + J_-)\}_+$	$2.1846 \times 10^{-13}$	$8.7082 \times 10^{-10}$	$1.9684 \times 10^{-8}$	$-6.3327 \times 10^{-7}$
	$\{J_z^2, i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)\}_+$	$-i1.0777 \times 10^{-8}$	$-i1.1359 \times 10^{-8}$	$i3.2678 \times 10^{-6}$	$i3.6231 \times 10^{-6}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^2J_- + J_+J_-^2)\}_+$	$-1.0903 \times 10^{-13}$	$2.1875 \times 10^{-12}$	$-9.8436 \times 10^{-9}$	$-1.1505 \times 10^{-8}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^2J_- - J_+J_-^2)\}_+$	$i1.8522 \times 10^{-15}$	$i1.8522 \times 10^{-15}$	$-i2.7595 \times 10^{-10}$	$-i2.7593 \times 10^{-10}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^3 + J_-^3)\}_+$	$5.1462 \times 10^{-12}$	$2.8496 \times 10^{-12}$	$-2.8810 \times 10^{-8}$	$-2.7150 \times 10^{-8}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^3 - J_-^3)\}_+$	0	0	$-i2.2086 \times 10^{-10}$	$-i2.2084 \times 10^{-10}$

Таблица 8 – продолжение

	Базисный оператор	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$		$\text{D}_2^{16}\text{O}$	
		Без учёта $S_3$	С учётом $S_3$	Без учёта $S_3$	С учётом $S_3$
	$\{J_z^3, \frac{1}{2}(J_+ + J_-)\}_+$	$-8.8806 \times 10^{-11}$	$-8.8806 \times 10^{-11}$	$-8.5852 \times 10^{-8}$	$-8.5852 \times 10^{-8}$
	$\{J_z^3, i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)\}_+$	$i 1.1436 \times 10^{-13}$	$i 1.1436 \times 10^{-13}$	$i 7.7315 \times 10^{-10}$	$i 7.7315 \times 10^{-10}$
$D_{0,+1}^1$	1	$1.0347 \times 10^{-1}$	$1.0347 \times 10^{-1}$	$-7.8084 \times 10^{-2}$	$-7.8084 \times 10^{-2}$
	$J_z$	$-8.5520 \times 10^{-4}$	$-8.5526 \times 10^{-4}$	$6.2785 \times 10^{-3}$	$6.2828 \times 10^{-3}$
	$\frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)$	$-2.3967 \times 10^{-8}$	$-2.3967 \times 10^{-8}$	$-2.4421 \times 10^{-6}$	$-2.4421 \times 10^{-6}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$	$6.9210 \times 10^{-10}$	$1.1283 \times 10^{-9}$	$-4.7228 \times 10^{-6}$	$-5.0603 \times 10^{-6}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)$	$i 2.2313 \times 10^{-7}$	$i 1.6782 \times 10^{-7}$	$-i 3.1318 \times 10^{-5}$	$-i 2.7007 \times 10^{-5}$
	$J_z^2$	$-6.4263 \times 10^{-6}$	$-6.4268 \times 10^{-6}$	$6.1242 \times 10^{-5}$	$6.1585 \times 10^{-5}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)\}_+$	$-1.4009 \times 10^{-9}$	$-1.3799 \times 10^{-9}$	$7.6606 \times 10^{-7}$	$7.6039 \times 10^{-7}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)\}_+$	$5.9588 \times 10^{-9}$	$6.8272 \times 10^{-9}$	$-1.5328 \times 10^{-6}$	$-2.1630 \times 10^{-6}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$i 1.0943 \times 10^{-9}$	$-i 1.4481 \times 10^{-9}$	$-i 6.7972 \times 10^{-8}$	$i 2.0787 \times 10^{-7}$
	$J_z^3$	$1.4355 \times 10^{-7}$	$1.4355 \times 10^{-7}$	$-1.5140 \times 10^{-5}$	$-1.5140 \times 10^{-5}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2J_-^2 + J_-^2J_+^2)$	$-4.3943 \times 10^{-13}$	$-4.3943 \times 10^{-13}$	$2.6665 \times 10^{-10}$	$2.6665 \times 10^{-10}$
	$\frac{1}{2}(J_+^3J_- + J_+J_-^3)$	$-1.8904 \times 10^{-13}$	$-1.8904 \times 10^{-13}$	$2.2047 \times 10^{-11}$	$2.2047 \times 10^{-11}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^3J_- - J_+J_-^3)$	$-i 5.3400 \times 10^{-13}$	$-i 5.3400 \times 10^{-13}$	$i 3.0127 \times 10^{-9}$	$i 3.0127 \times 10^{-9}$
	$\frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$	$1.2321 \times 10^{-13}$	$1.2321 \times 10^{-13}$	$-2.5936 \times 10^{-10}$	$-2.5936 \times 10^{-10}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^4 - J_-^4)$	$-i 8.3947 \times 10^{-13}$	$-i 8.3947 \times 10^{-13}$	$i 5.8791 \times 10^{-9}$	$i 5.8791 \times 10^{-9}$
	$\{J_z^2, \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)\}_+$	$-2.2500 \times 10^{-11}$	$-2.2500 \times 10^{-11}$	$1.7543 \times 10^{-8}$	$1.7543 \times 10^{-8}$
	$\{J_z^2, \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)\}_+$	$5.2642 \times 10^{-11}$	$5.2642 \times 10^{-11}$	$-1.3825 \times 10^{-8}$	$-1.3825 \times 10^{-8}$
	$\{J_z^2, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$-i 7.9195 \times 10^{-12}$	$i 1.7046 \times 10^{-11}$	$i 1.0584 \times 10^{-7}$	$i 5.5622 \times 10^{-8}$
	$J_z^4$	$1.3678 \times 10^{-9}$	$1.3678 \times 10^{-9}$	$-2.3373 \times 10^{-7}$	$-2.3373 \times 10^{-7}$

Сопоставление поправок в коэффициенты разложения за счёт учёта генератора  $\hat{S}_3$  показывает, что для одних и тех же базисных операторов абсолютные значения поправок у  $\text{D}_2\text{O}$  обычно на 2–3 порядка больше, чем у  $\text{SO}_2$ . В основном это обусловлено величиной параметра  $s_{1111}$ , которая в случае  $\text{D}_2\text{O}$  приблизительно на 2 порядка больше, чем у диоксида серы. В меньшей степени это связано с различием коэффициентов оператора дипольного момента нулевого порядка (пропорционального  $\hat{J}^0, \hat{J}^1$ ) до учёта преобразований редукции. Вместе с тем анализ полученных коэффициентов не позволяет сделать однозначного вывода о зависимости относительных величин поправок от значения  $s_{1111}$ .

Базисные операторы (1.97) можно классифицировать согласно структуре их матричного представления в базисе волновых функций  $|J, K\rangle$ . Тогда из таблицы 8 следует, что поправки от преобразования редукции имеют наибольшую относительную величину для базисных операторов, недиагональных по квантовому числу  $K$ , в то время как размер поправок к диагональным

операторам существенно меньше.

Отдельного обсуждения заслуживает влияние колебательной зависимости параметра  $s_{111}$  на поправку к эффективному оператору дипольного момента от учёта генератора  $\hat{S}_3$ . Неэмпирическое определение параметра  $s_{111}$  с учётом этой зависимости само по себе представляет из себя нетривиальную задачу, поэтому полезно оценить целесообразность расчёта данного вклада. Разность между поправками, рассчитанными в предположениях о совпадении и несовпадении параметров редукции для верхнего и нижнего состояний, выражается через разность этих параметров:

$$\Delta M_{s_1^{rot'} \neq s_1^{rot''}} - \Delta M_{s_1^{rot'} = s_1^{rot''}} = i\Delta S_1^{rot} M_0; \quad \Delta S_1^{rot} = S_1^{rot'} - S_1^{rot''} = (s'_{111} - s''_{111})S_3 = \Delta s_{111}S_3. \quad (3.1)$$

Из выражения (3.1) следует, что для чисто вращательных переходов данный вклад обращается в нуль, поскольку начальное и конечное колебательно-вращательные состояния в этом случае относятся к одному и тому же колебательному состоянию. Иная ситуация наблюдается для переходов с участием разных колебательных состояний, у которых различие между параметрами редукции верхнего и нижнего состояний приводит к возникновению дополнительной поправки к эффективному оператору дипольного момента. Проанализируем данный вклад на примере полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2O$  (таблица 9). Основной вклад колебательной зависимости  $s_{111}$  сосредоточен в членах первого порядка малости, то есть в базисных операторах типа  $D\hat{J}^2$  и  $D\hat{J}^3$ . Для некоторых коэффициентов дополнительная поправка, связанная с различием параметров редукции ( $s_{111}^{gs} \neq s_{111}^{010}$ ), составляет порядка 15–20% от полной поправки от учёта генератора  $\hat{S}_3$ . При этом учёт колебательной зависимости  $s_{111}$  приводит к поправкам не только тех коэффициентов, которые меняются в приближении  $s'_{111} = s''_{111}$ , но и тех членов разложения, которые при условии  $s'_{111} = s''_{111}$  остаются неизменными. Это указывает на то, что учёт эффекта колебательной зависимости  $s_{111}$  не просто корректирует коэффициенты поправок вращательной редукции, а меняет само распределение поправок по базисным операторам эффективного дипольного момента.

Таблица 9. Некоторые элементы разложения эффективного оператора дипольного момента полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2O$  при различных значениях параметра вращательной редукции  $s_{111}$ .

$D_{0,\varepsilon}^1$	Базисный оператор	Без $S_3$	$s_{111}^{(000)} = s_{111}^{(010)}$	$s_{111}^{(000)} \neq s_{111}^{(010)}$	$i\Delta S_1^{rot} \bar{M}_0$
$D_{0,-1}^1$	$J_z$	$6.2736 \times 10^{-3}$	$6.2773 \times 10^{-3}$	$6.2779 \times 10^{-3}$	$0.0006 \times 10^{-3}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$	$4.7226 \times 10^{-6}$	$5.0289 \times 10^{-6}$	$5.0814 \times 10^{-6}$	$0.0525 \times 10^{-6}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)$	$-i3.1318 \times 10^{-5}$	$-i2.7663 \times 10^{-5}$	$-i2.6986 \times 10^{-5}$	$i0.0677 \times 10^{-5}$
	$J_z^2$	$-6.2777 \times 10^{-5}$	$-6.3097 \times 10^{-5}$	$-6.3152 \times 10^{-5}$	$-0.0055 \times 10^{-5}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)\}_+$	$7.6819 \times 10^{-7}$	$7.8189 \times 10^{-7}$	$7.8424 \times 10^{-7}$	$0.0235 \times 10^{-7}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)\}_+$	$-1.5327 \times 10^{-6}$	$-2.1316 \times 10^{-6}$	$-2.1841 \times 10^{-6}$	$-0.5253 \times 10^{-7}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$i4.9883 \times 10^{-8}$	$i3.2878 \times 10^{-7}$	$-i2.4794 \times 10^{-7}$	$-i5.7672 \times 10^{-7}$

Продолжение таблицы 9

	$\{J_z^2, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$i1.0646 \times 10^{-7}$	$i1.0647 \times 10^{-7}$	$i5.6290 \times 10^{-8}$	$-i0.5018 \times 10^{-7}$
$D_{0,0}^1$	$\frac{1}{2}(J_+ + J_-)$	$-4.9218 \times 10^{-9}$	$8.4239 \times 10^{-6}$	$9.8686 \times 10^{-6}$	$1.4447 \times 10^{-6}$
	$i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)$	$-i4.1531 \times 10^{-4}$	$-i4.2193 \times 10^{-4}$	$-i4.2306 \times 10^{-4}$	$-i0.0113 \times 10^{-4}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+ + J_-)\}_+$	$7.1432 \times 10^{-5}$	$6.8784 \times 10^{-5}$	$6.8332 \times 10^{-5}$	$-0.0453 \times 10^{-5}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)\}_+$	$i2.8317 \times 10^{-7}$	$i6.2996 \times 10^{-6}$	$i7.3298 \times 10^{-6}$	$i1.0302 \times 10^{-6}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2 J_- + J_+ J_-^2)$	$1.7509 \times 10^{-13}$	$2.8989 \times 10^{-13}$	$2.9965 \times 10^{-13}$	$0.9755 \times 10^{-14}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^2 J_- - J_+ J_-^2)$	$-i1.4164 \times 10^{-7}$	$-i1.5133 \times 10^{-7}$	$-i1.5216 \times 10^{-7}$	$-i0.0083 \times 10^{-7}$
	$\frac{1}{2}(J_+^3 + J_-^3)$	$-1.2946 \times 10^{-12}$	$-1.4097 \times 10^{-12}$	$-1.4201 \times 10^{-12}$	$-0.0104 \times 10^{-12}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^3 - J_-^3)$	$-i1.5963 \times 10^{-7}$	$-i1.6932 \times 10^{-7}$	$-i1.7015 \times 10^{-7}$	$-i0.0083 \times 10^{-7}$
	$\{J_z^2, \frac{1}{2}(J_+ + J_-)\}_+$	$1.9684 \times 10^{-8}$	$-5.4052 \times 10^{-7}$	$-6.3327 \times 10^{-7}$	$-0.9275 \times 10^{-7}$
	$\{J_z^2, i\frac{1}{2}(J_+ - J_-)\}_+$	$i3.2678 \times 10^{-6}$	$i3.5739 \times 10^{-6}$	$i3.6231 \times 10^{-6}$	$i0.0492 \times 10^{-6}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^2 J_- + J_+ J_-^2)\}_+$	$-9.8436 \times 10^{-9}$	$-9.8436 \times 10^{-9}$	$-1.1505 \times 10^{-8}$	$-1.6609 \times 10^{-9}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^3 + J_-^3)\}_+$	$-2.8810 \times 10^{-8}$	$-2.8810 \times 10^{-8}$	$-2.7150 \times 10^{-8}$	$0.1660 \times 10^{-8}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^3 - J_-^3)\}_+$	$-i2.2086 \times 10^{-10}$	$-i2.2086 \times 10^{-10}$	$-i2.2084 \times 10^{-10}$	$i0.0002 \times 10^{-10}$
$D_{0,+1}^1$	$J_z$	$6.2785 \times 10^{-3}$	$6.2822 \times 10^{-3}$	$6.2828 \times 10^{-3}$	$0.0006 \times 10^{-3}$
	$\frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$	$-4.7228 \times 10^{-6}$	$-5.0109 \times 10^{-6}$	$-5.0603 \times 10^{-6}$	$-0.0494 \times 10^{-6}$
	$i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)$	$-i3.1318 \times 10^{-5}$	$-i2.7681 \times 10^{-5}$	$-i2.7007 \times 10^{-5}$	$i0.0674 \times 10^{-5}$
	$J_z^2$	$6.1242 \times 10^{-5}$	$6.1535 \times 10^{-5}$	$6.1585 \times 10^{-5}$	$0.0050 \times 10^{-5}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+)\}_+$	$7.6606 \times 10^{-7}$	$7.6122 \times 10^{-7}$	$7.6039 \times 10^{-7}$	$-0.0083 \times 10^{-7}$
	$\{J_z, \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)\}_+$	$-1.5328 \times 10^{-6}$	$-2.1136 \times 10^{-6}$	$-2.1630 \times 10^{-6}$	$-0.4939 \times 10^{-7}$
	$\{J_z, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$-i6.7972 \times 10^{-8}$	$-i3.6564 \times 10^{-7}$	$i2.0787 \times 10^{-7}$	$i5.7351 \times 10^{-7}$
$\{J_z^2, i\frac{1}{2}(J_+^2 - J_-^2)\}_+$	$i1.0584 \times 10^{-7}$	$i1.0584 \times 10^{-7}$	$i5.5622 \times 10^{-8}$	$-i0.5022 \times 10^{-7}$	

### 3.2 Предсказание и подгонка постоянных эффективных гамильтонианов $D_2O$

При расчёте интенсивностей колебательно-вращательных переходов в рамках операторной теории возмущений Ван-Флека существует несколько потенциальных источников ошибок. В первую очередь это ошибки неэмпирического расчёта поверхности дипольного момента. Другой источник ошибок связан с решением колебательно-вращательного уравнения Шрёдингера. В частности, неточность предсказания эффективных гамильтонианов приводит к ошибкам в определении итоговых волновых функций, которые используются для расчёта сил колебательно-вращательных линий. Ошибки в определении генераторов контактных преобразований  $\hat{S}$  влияют на преобразование оператора дипольного момента на обоих этапах схемы теории возмущений: после приведения гамильтониана к квазидиагональному виду по колебательным компонентам и после редукции га-

мильтониана центробежного искажения.

Строго говоря, при полностью неэмпирическом расчёте интенсивностей применение преобразований вращательной редукции к оператору дипольного момента не является обязательным. Оператор дипольного момента может быть использован непосредственно после учёта колебательных контактных преобразований, при этом его матричные элементы вычисляются в собственных функциях колебательно преобразованного эффективного гамильтониана. Однако в спектроскопической практике в качестве источника волновых функций колебательно-вращательных состояний часто используются эмпирические эффективные гамильтонианы центробежного искажения в  $A$  и  $S$ -редуцированных формах, параметры которых подгоняются непосредственно к наблюдаемым частотам или эмпирическим уровням энергии. В этом случае неэмпирический эффективный оператор дипольного момента должен быть «согласован» с собственными функциями эмпирического редуцированного гамильтониана при помощи учёта преобразований редукции.

Как было показано выше, вклад генераторов орторомбической вращательной редукции  $\hat{S}_3$  является доминирующим для базисных членов со степенями вращательных операторов порядка  $\sim \hat{J}^2 - \hat{J}^3$  и не приводит к существенному изменению коэффициентов оператора дипольного момента, пропорциональных  $\sim \hat{J}^0, \hat{J}^1$ . В связи с этим целесообразно провести количественный анализ влияния преобразований вращательной редукции на интенсивности колебательно-вращательных переходов. Это представляет дополнительный интерес в контексте расчёта эффективных операторов дипольного момента для низкосимметричных молекул, относящихся к группе симметрии  $C_s$  (в том числе изотопологов дифторхлорметана), для которых схема вращательной редукции оказывается более сложной.

Для оценки вклада от преобразований кватеричной редукции в интенсивности была выбрана полоса  $\nu_2$  молекулы  $D_2O$ . Для исключения ошибок прямого расчёта для получения волновых функций нижних и верхних вращательных состояний было принято решение использовать эмпирические  $A$ -редуцированные эффективные гамильтонианы. Имеющиеся в литературе эмпирические  $A$ -редуцированные гамильтонианы состояний  $(0, 0, 0)$  и  $(0, 1, 0)$  построены по наборам вращательных уровней с весьма ограниченными диапазонами квантовых чисел  $J$  и  $K_a$  [136–138]. Вероятно, это связано с тем, что молекула  $D_2O$  обладает выраженными эффектами нежёсткости, и стандартные формы центробежного гамильтониана Ватсона для её вращательных состояний расходятся. По этой причине наиболее полные по покрытию  $J$  и  $K_a$  опубликованные эффективные гамильтонианы имеют специальную форму [139].

Чтобы получить эффективные гамильтонианы в  $A$ -редуцированной форме, которые описывают вращательные состояния в более широком диапазоне вращательных квантовых чисел по сравнению с литературными, была решена обратная задача. Для подгонки эффективных пост-

янных были использованы эмпирические уровни энергии MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels) из работы [140] с квантовыми числами  $J \leq 30$ . Чтобы исключить из подгонки состояния, которые плохо поддаются описанию  $A$ -редуцированным гамильтонианом, при помощи формул из работы [56] была получена оценка сходимости гамильтониана по  $K_a$  для состояний  $(0, 0, 0)$  и  $(0, 1, 0)$ , которая составила соответственно 15 и 13. Поэтому в подгонку были включены уровни  $(0, 0, 0)$  с  $K_a \leq 14$  и  $(0, 1, 0)$  с  $K_a \leq 12$ . В общей сложности использовались 633 уровня основного состояния и 528 уровней состояния  $(0, 1, 0)$ .

Операторные члены, использованные при построении эффективных моделей, определяются в соответствии с выражением (10). В качестве начальных значений эффективных постоянных вплоть до октичных были взяты значения, рассчитанные методом CVPT(6). Из-за сильного эффекта центробежного искажения в эффективную модель были включены постоянные вплоть до 12 порядка.

$$\begin{aligned}
H_{eff} = & \frac{1}{2}(B_x + B_y + B_z)\mathbf{J}^2 - \frac{1}{2}(B_x + B_y)J_z^2 + \frac{1}{2}(B_x - B_y)(J_x^2 - J_y^2) - \Delta_J\mathbf{J}^4 - \Delta_{JK}\mathbf{J}^2J_z^2 \\
& - \Delta_KJ_z^4 - 2\delta_J\mathbf{J}^2J_x^2 + 2\delta_J\mathbf{J}^2J_y^2 - \delta_K[J_z^2, J_x^2 - J_y^2]_+ + H_J\mathbf{J}^6 + H_{JK}\mathbf{J}^4J_z^2 + H_{KJ}\mathbf{J}^2J_z^4 \\
& + H_KJ_z^6 + 2h_J\mathbf{J}^4J_x^2 - 2h_J\mathbf{J}^4J_y^2 + h_{JK}\mathbf{J}^2[J_z^2, J_x^2 - J_y^2]_+ + h_K[J_z^4, J_x^2 - J_y^2]_+ + L_KJ_z^8 \\
& + L_{KKJ}\mathbf{J}^2J_z^6 + L_{JK}\mathbf{J}^4J_z^4 + L_{KJJ}\mathbf{J}^6J_z^2 + L_J\mathbf{J}^8 + [l_KJ_z^6 + l_{KJ}\mathbf{J}^2J_z^4 + l_{JK}\mathbf{J}^4J_z^2 + l_J\mathbf{J}^6, J_x^2 - J_y^2]_+ \\
& + P_J\mathbf{J}^{10} + P_{JJJK}\mathbf{J}^8J_z^2 + P_{JJK}\mathbf{J}^6J_z^4 + P_{KKJ}\mathbf{J}^4J_z^6 + P_{KKKJ}\mathbf{J}^2J_z^8 + P_KJ_z^{10} \\
& + [p_J\mathbf{J}^8 + p_{JJK}\mathbf{J}^6J_z^2 + p_{JK}\mathbf{J}^4J_z^4 + p_{KKJ}\mathbf{J}^2J_z^6 + p_KJ_z^8, J_x^2 - J_y^2]_+ \\
& + Q_{KKKKJ}\mathbf{J}^2J_z^{10} + Q_KJ_z^{12} + [q_KJ_z^{10}, J_x^2 - J_y^2]_+
\end{aligned} \quad (3.2)$$

В таблице 10 приведены эффективные постоянные, полученные в результате расчёта методом CVPT(6) и подгонки в настоящей работе, а также постоянные из предыдущих работ. В скобках указаны доверительные интервалы варьируемых постоянных, относящиеся к последним значащим цифрам. Курсивом выделены эффективные постоянные, которые были приравнены расчётным значениям. Среднеквадратичные отклонения (RMSD) эффективных моделей состояний  $(0, 0, 0)$  и  $(0, 1, 0)$  соответственно составили 0.0148 и 0.0196  $\text{см}^{-1}$ .

На рисунке 2 приведены отклонения уровней состояний  $(0, 0, 0)$  и  $(0, 1, 0)$ , предсказанных различными эффективными гамильтонианами. Расчёт уровней по эффективным гамильтонианам был выполнен для всех вращательных состояний, использованных в настоящей работе при подгонке параметров эмпирических моделей. Отсутствие на графиках ошибок предсказания по литературным гамильтонианам начиная с некоторых величин  $J$  связано с тем, что их значения выходили за пределы оси ординат диаграмм. Данные графики наглядно демонстрируют, что полученные

в настоящей работе эффективные гамильтонианы значительно лучше описывают эмпирические уровни энергий в широком диапазоне квантовых чисел  $J$  и  $K_a$ .

Таблица 10. Постоянные эффективного  $A$ -редуцированного гамильтониана молекулы  $D_2O$  для состояний  $(0, 0, 0)$  и  $(0, 1, 0)$ . В скобках приведены доверительные интервалы, относящиеся к последним значащим цифрам.

Постоянная	Основное состояние				Состояние (010)		
	CVPT(6)	Настоящая работа	Работа [137]	Работа [136]	CVPT(6)	Настоящая работа	Работа [138]
$E_v$	—	—	—	—	1179.5231	1178.378792	1178.379(10)
$A$	15.3777	15.4206420(76)	15.4199636(31)	15.4199657(26)	16.5587	16.632992(37)	16.633880(98)
$B$	7.27036	7.2727147(14)	7.27296304(26)	7.2729744(13)	7.33704	7.3382101(34)	7.338823(47)
$C$	4.83625	4.84523230(34)	4.84529616(30)	4.84528552(40)	4.78148	4.7897561(17)	4.789485(36)
$\Delta_J \times 10^3$	0.309395	0.3078875(34)	0.3099389(494)	0.309983(45)	0.334525	0.333652(14)	0.33682(98)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-1.50860	-1.500102(11)	-1.523192(125)	-1.52324(25)	-1.85176	-1.957871(57)	-1.9241(51)
$\Delta_K \times 10^3$	8.96098	9.20994(31)	9.251024(467)	9.25347(20)	12.9217	14.0273(23)	14.0365(41)
$\delta_J \times 10^3$	0.122817	0.1221567(21)	0.123088(503)	0.123109(12)	0.135773	0.1350063(42)	0.13736(39)
$\delta_K \times 10^3$	0.349217	0.358529(17)	0.34268(107)	0.34708(29)	0.722212	0.721369(14)	0.8348(44)
$H_J \times 10^6$	0.064835	0.0584621(53)	0.06511(209)	0.06513(46)	0.0763995	0.069360(32)	0.0972(92)
$H_{JK} \times 10^6$	-0.280434	-0.148557(58)	—	-0.2149(57)	-0.0359667	-0.06327(15)	1.329(73)
$H_{KJ} \times 10^6$	-2.22367	-2.146198(68)	-3.1507(187)	-2.457(16)	-4.33710	-7.6218(30)	-11.44(15)
$H_K \times 10^6$	16.2269	16.7244(41)	18.7227(472)	18.449(15)	27.2773	42.209(51)	46.74(12)
$h_J \times 10^6$	0.0319964	0.0289494(33)	0.0289(193)	0.03226(20)	0.0377385	0.0350337(75)	0.0534(38)
$h_{JK} \times 10^6$	-0.0739741	-0.024512(49)	0.0579(453)	-0.0528(28)	-0.107729	-0.3116432(60)	0.571(68)
$h_K \times 10^6$	3.33506	4.22414(20)	3.6340(841)	3.790(37)	6.91409	10.7571(11)	17.53(11)
$L_J \times 10^9$	-0.0185704	-0.0109172(26)	—	-0.0168(13)	-0.0185695	-0.013353(33)	-0.092(25)
$L_{JK} \times 10^9$	0.196056	-0.053366(49)	—	0.054(10)	0.296910	0.35496(13)	-5.83(32)
$L_{JJK} \times 10^9$	-2.72014	-3.38068(45)	—	-3.84(44)	-5.47941	-17.2773(31)	31.5(13)
$L_{KKJ} \times 10^9$	11.5151	11.42939(74)	—	15.1(12)	18.5737	101.81(52)	-8.1(13)
$L_K \times 10^9$	-32.6136	-36.472(22)	-30.4(175)	-59.64(96)	-37.0136	-197.10(52)	-166.8(41)
$l_J \times 10^9$	-0.00927796	-0.0055076(17)	—	-0.00836(66)	-0.00927780	-0.0072248(42)	-0.068(11)
$l_{JK} \times 10^9$	0.0683407	-0.019394(37)	—	—	0.117934	0.117934	-0.89(23)
$l_{KJ} \times 10^9$	0.597915	-0.59712(15)	—	—	1.81871	1.81871	-41.04(86)
$l_K \times 10^9$	-13.5107	-21.1764(24)	—	-17.3(12)	-26.1192	-125.625(25)	-23.8(14)
$P_J \times 10^{12}$	—	—	—	—	—	0.000378(13)	—
$P_{JJK} \times 10^{12}$	—	0.60530(21)	—	—	—	9.0823(28)	—
$P_{KKJ} \times 10^{12}$	—	—	—	—	—	111.3595(99)	-39.5(70)
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	—	—	—	—	—	-668.22(32)	93(33)
$P_K \times 10^{12}$	—	29.480(44)	-270(345)	151.6(32)	—	778.6(24)	438(66)
$p_{JK} \times 10^{12}$	—	—	—	—	—	4.96634(55)	—
$p_{KKJ} \times 10^{12}$	—	—	—	—	—	13.1858(53)	—
$p_K \times 10^{12}$	—	36.793(14)	—	—	—	702.79(23)	-109(41)
$Q_{KKKJ} \times 10^{15}$	—	—	—	—	—	822.57(80)	—
$Q_K \times 10^{15}$	—	—	—	-286(14)	—	-944.0(42)	-754(250)
$q_K \times 10^{15}$	—	-37.446(34)	—	—	—	-1047.99(59)	—

### 3.3 Расчёт интенсивностей колебательно-вращательных переходов $D_2O$

При расчёте интенсивностей колебательно-вращательных линий неэмпирический эффективный оператор дипольного момента был рассчитан в собственных функциях эмпирических  $A$ -редуцированных гамильтонианов основного колебательного состояния и состояния  $(0, 1, 0)$ . В расчёте собственных функций использовались подогнанные эффективные постоянные из таблицы 10. Частоты переходов были также определены используя энергии эмпирических эффективных

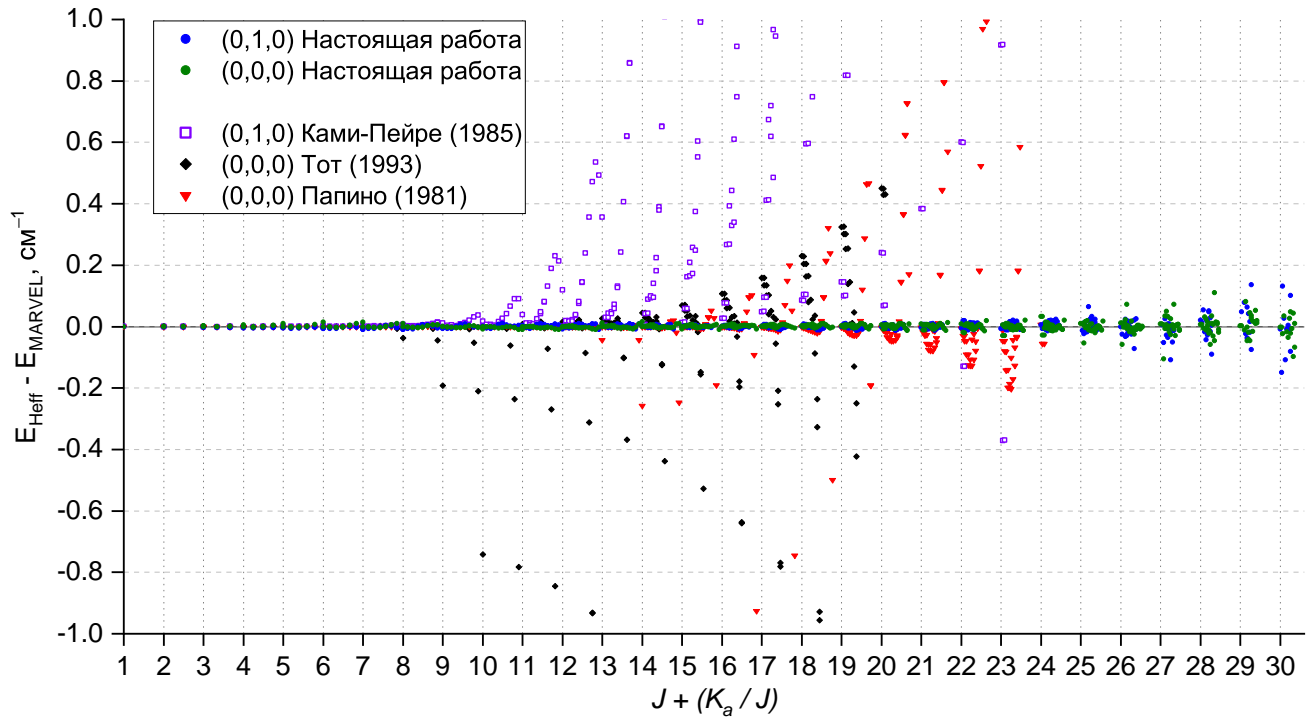


Рисунок 2. Отклонения вращательных уровней состояний  $(0,0,0)$  и  $(0,1,0)$ , рассчитанных из литературных эмпирических гамильтонианов [136–138] и из полученных в данной работе, от эмпирических энергий из работы [140].

гамильтонианов.

Для количественной оценки влияния учёта преобразований редукции было сделано два расчёта интенсивностей с использованием неэмпирического эффективного оператора дипольного момента, полученного с учётом и без учёта преобразований квартичной редукции (см. таблицу 8). Расчёт был сделан с температурой  $T = 296K$  для переходов на верхние уровни с квантовыми числами  $J' \leq 20$  и  $K'_a \leq 15$ , при этом изменение квантовых чисел  $K_a$  при переходах было ограничено  $|K'_a - K''_a| \leq 5$ . Полученные интенсивности сравнивались с величинами из базы данных HITRAN [141], при этом они были дополнительно нормированы на наиболее интенсивный переход  $4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$ . Заметим, что интенсивности HITRAN являются неэмпирическими и были получены из высокоточного вариационного расчёта в работе [142].

На рисунке 3 представлено сравнение списков линий из базы данных HITRAN и полученных с помощью новых эмпирических гамильтонианов и неэмпирического эффективного оператора дипольного момента, рассчитанного методом CVPT(4) без учёта преобразований A-редукции. На рисунке приведено в общей сложности 493 перехода с интенсивностью  $I \geq I_{max}/100$ , где  $I_{max}$  обозначает интенсивность перехода  $4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$ . Для данного набора переходов среднее относительное отклонение предсказанных интенсивностей от данных HITRAN составило менее 0.5%.

Для количественного анализа величин поправок к интенсивностям от учёта преобразова-

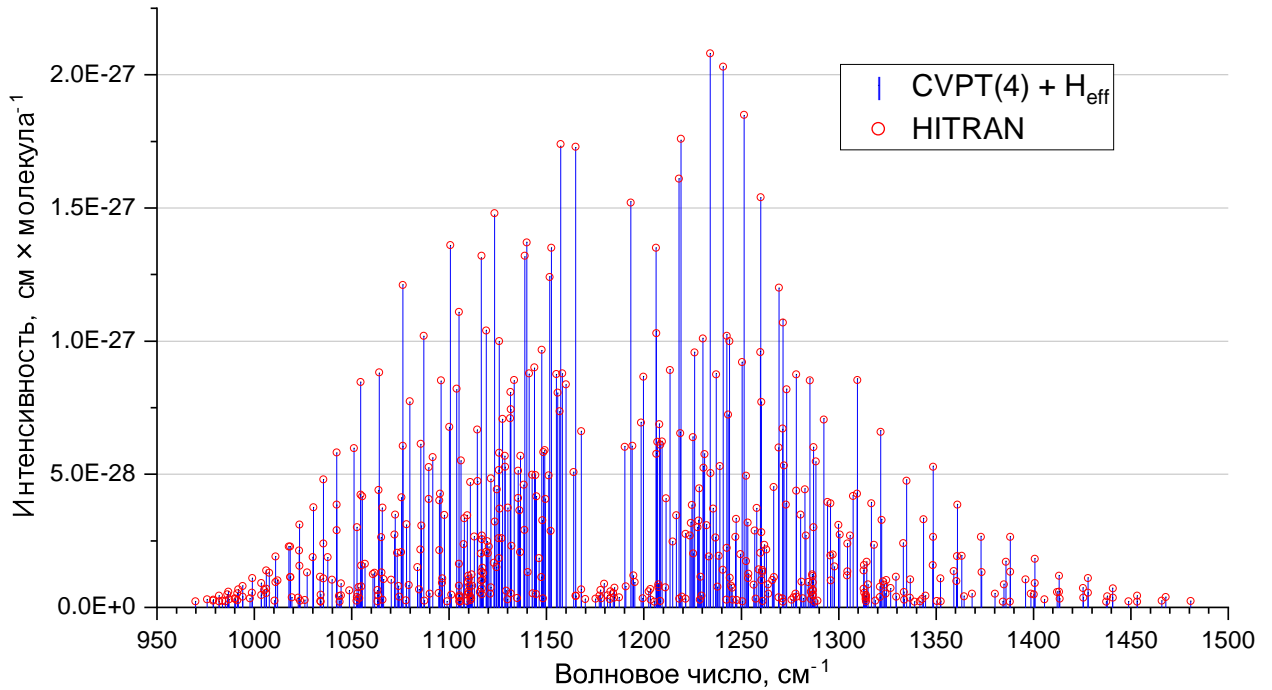


Рисунок 3. Сравнение списков колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2O$ , рассчитанных в данной работе и взятых из базы данных HITRAN. Интенсивности были найдены используя функции эмпирических эффективных гамильтонианов и неэмпирический эффективный оператор дипольного момента, полученный методом CVPT(4) без учёта преобразований  $A$ -редукции

ния кватеричной редукции были построены зависимости от квантовых чисел  $J'$  и  $K'_a$  относительных отклонений от абсолютных величин интенсивностей, а также от изменения квантовых чисел  $K_a$  соответствующих переходов. На рисунке 4 представлен график отношений интенсивностей в зависимости от абсолютной величины  $I_{\text{HITRAN}}$ . Данный график свидетельствует о том, что средняя величина поправки от генератора  $\hat{S}_3$  становится больше с уменьшением интенсивности перехода. Действительно, для переходов с  $I \geq I_{\text{max}}/100$  среднее относительное отклонение интенсивностей, предсказанных без учёта  $\hat{S}_3$  составляет 0.49%, тогда как при учёте вклада преобразования редукции эта величина равна 0.38%. В то же время для переходов с  $I_{\text{max}}/100 > I \geq I_{\text{max}}/10000$  средние отклонения без и с учётом  $\hat{S}_3$  соответственно равны 2.45% и 1.37%. Таким образом, для результатов проделанного расчёта можно утверждать, что учёт преобразований редукции даёт наибольшую в относительном и абсолютном выражениях поправку для слабых линий, чем для сильных.

На рисунке 5 представлены логарифмы отношений интенсивностей CVPT(4), полученных с учётом и без учёта преобразований кватеричной редукции к величинам из базы данных HITRAN в зависимости от квантовых чисел  $K_a$  и  $J$  верхних вращательных состояний. Пунктирными линиями ограничена область графика, соответствующая относительным невязкам интенсивностей в пределах 5%. Данный график демонстрирует, что наибольшее отклонение интенсивностей наблюдается для переходов с  $\Delta K_a = 3$ . Влияние поправок к интенсивностям от преобразований кватеричной

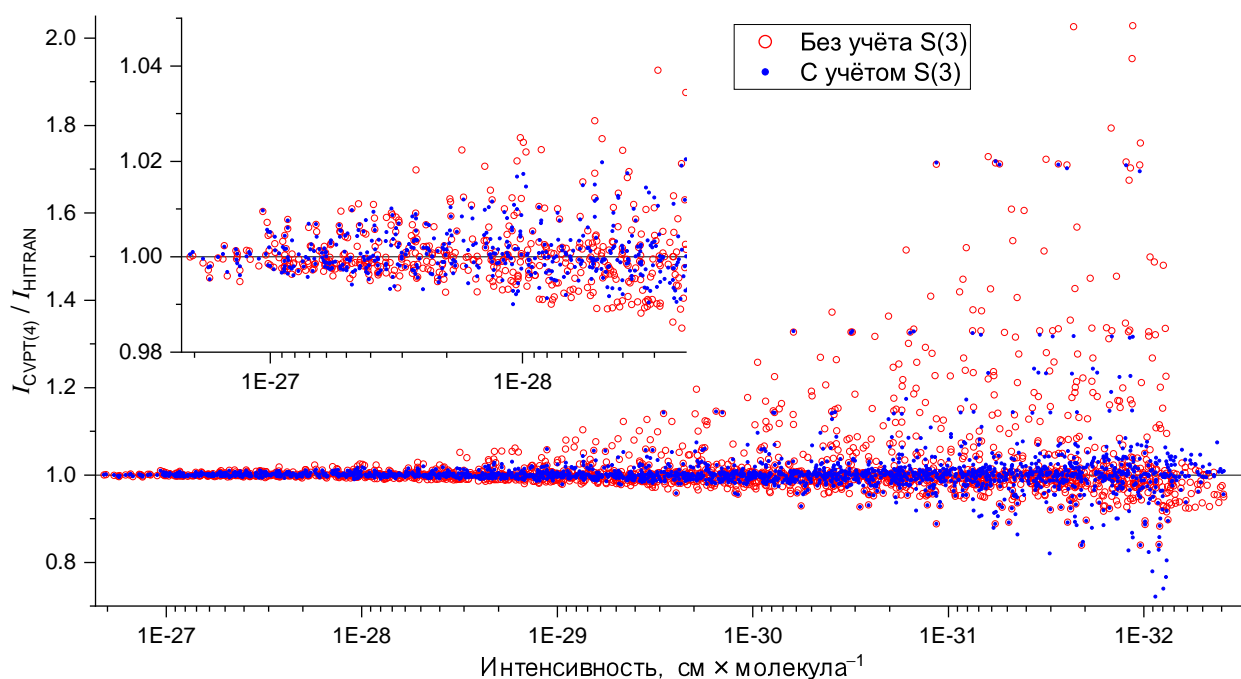


Рисунок 4. Отношения рассчитанных в данной работе интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2O$  к интенсивностям из базы данных HITRAN. Интенсивности были найдены используя функции эмпирических эффективных гамильтонианов и неэмпирический эффективный оператор дипольного момента, полученный методом CVPT(4) без учёта (красные кружки) и с учётом (синие точки) квартичных преобразований  $A$ -редукции.

редукции в случае переходов с  $\Delta K_a = 3$  также является наиболее выраженным. Средняя относительная невязка интенсивностей без учёта  $\hat{S}_3$  для переходов с  $\Delta K_a$  равными 1 и 3 соответственно составляет 3.04% и 7.80%. В случае предсказания с учётом преобразований квартичной редукции средние значения невязок уменьшаются до 2.30% и 2.63% соответственно. Таким образом, учёт вклада в интенсивности генераторов  $\hat{S}_3$  для переходов с  $\Delta K_a = 3$  практически в 3 раза улучшает совпадение с данными HITRAN. Из-за весьма ограниченного объёма данных HITRAN переходы с  $\Delta K_a = 5$  не рассматривались.

В группах переходов с одним и тем же значением  $K'_a$  относительная величина отклонений интенсивностей линий растёт с увеличением квантового числа  $J'$ , причём как для переходов с  $\Delta K_a = 1$ , так и для  $\Delta K_a = 3$ . При сопоставлении интенсивностей переходов с разными  $K'_a$  сделать однозначный вывод не удаётся. Так, для переходов с  $\Delta K_a = 3$  и верхними квантовыми числами  $K'_a = 3$  (94 линии) и  $K'_a = 5$  (71 линия) среднее относительное отклонение соответственно составляет 5.99% и 12.38% без учёта  $\hat{S}_3$ , а с учётом преобразования квартичной редукции оно равно 2.58% и 3.11%. Для переходов с  $\Delta K_a = 1$  и такими же квантовыми числами  $K'_a$  (соответственно 189 и 168 линий) среднее относительное отклонение соответственно равно 2.03% и 1.28% без учёта  $\hat{S}_3$ , а с учётом преобразования квартичной редукции оно составляет 0.86% и 0.82%. Таким образом для разных  $\Delta K_a$  наблюдается противоречивая зависимость невязок от  $K'_a$ , что, вероятно,

связано с ограниченным объёмом данных в списках линий HITRAN. Тем не менее, существует общая тенденция к улучшению согласия интенсивностей между двумя наборами данных при учёте преобразований редукции.

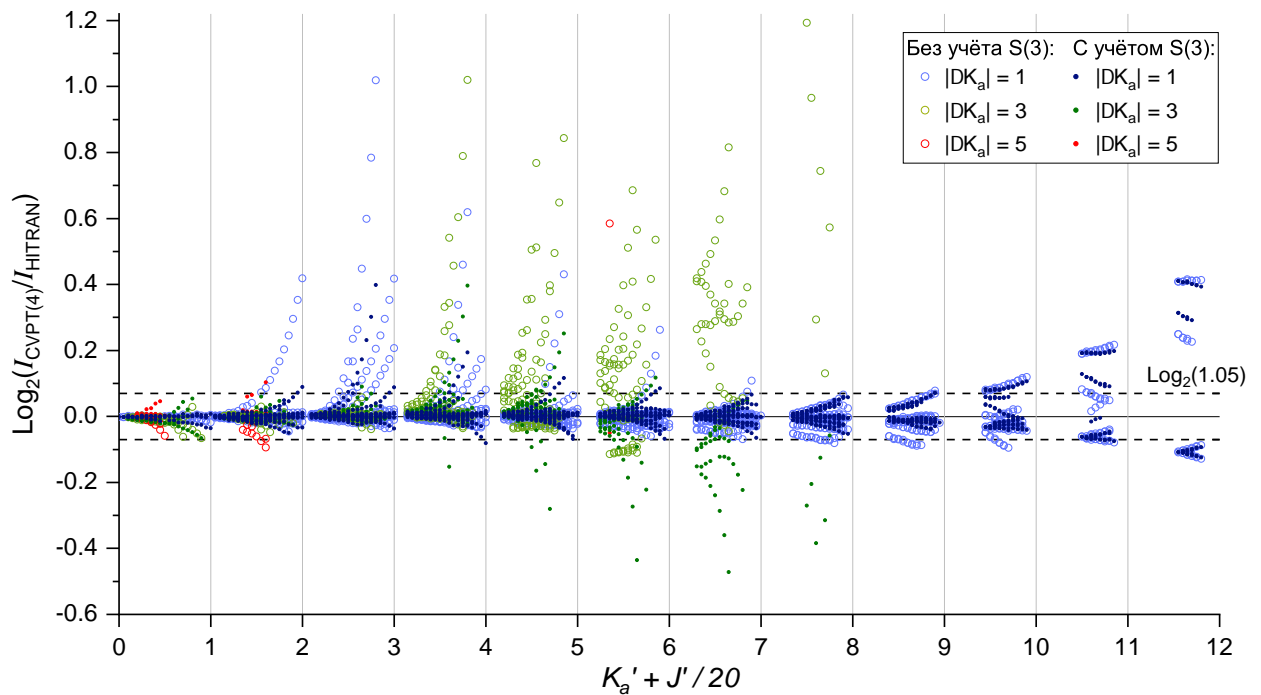


Рисунок 5. Логарифмы отношений рассчитанных в данной работе интенсивностей колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_2$  молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  к интенсивностям из базы данных HITRAN. Интенсивности были найдены используя функции эмпирических эффективных гамильтонианов и неэмпирический эффективный оператор дипольного момента, полученный методом CVPT(4) без учёта (кружки) и с учётом (точки) кватерных преобразований A-редукции.

## Глава 4

### Анализ колебательно-вращательного спектра $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$

*Результаты, изложенные в данной главе, представлены в работе [118]<sup>1</sup>*

#### 4.1 Методы анализа колебательно-вращательных спектров

##### 4.1.1 Метод комбинационных разностей

Метод комбинационных разностей основного колебательного состояния основан на принципе Ридберга-Ритца, согласно которому частота спектральной линии определяется разницей энергий квантовых состояний, между которыми происходит переход [143, 144]. Рассмотрим два колебательно-вращательных перехода с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , которые имеют разные нижние энергетические уровни  $E''_1$  и  $E''_2$  и общий верхний уровень  $E'$ . Тогда разность между частотами этих переходов будет соответствовать разности между уровнями энергии основного колебательного состояния:

$$\nu_1 - \nu_2 = (E' - E''_1) - (E' - E''_2) = E''_2 - E''_1 \quad (4.1)$$

Если энергии нижних состояний известны, то по одному корректно идентифицированному переходу на уровень  $E'$  можно предсказать частоту любого перехода на этот же верхний уровень, причём точность этих частот будет ограничиваться только точностью определения нижних уровней и центра идентифицированной линии. Из этого следует, что метод комбинационных разностей позволяет с высокой точностью верифицировать отнесения квантовых чисел переходов в сложных спектрах с большим числом линий на единицу волнового числа. Этот метод также существенно

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации были использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Dobrolyubov E.O., Efremov I.M., Krasnoshchekov S.V., Polyakov I.V., Laptev V.B., Klimin S.A., Millionshchikov D.V., Naumenko O.V. High-resolution ro-vibrational analysis of HCFC-22: Deciphering  $\nu_4$  and  $2\nu_6$  bands of  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  and  $\nu_4$  band of  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  species // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2026. – Vol. 348. – P. 109721. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 55%.

упрощает идентификацию переходов на возмущённые резонансами состояния, для которых нарушаются периодические закономерности частот и интенсивностей, а расчёт по эмпирическому эффективному гамильтониану может давать существенные отклонения центров линий от эксперимента.

Для большого числа молекул существуют достаточно подробные литературные данные о вращательной структуре основного колебательного состояния (в виде эмпирических уровней энергии или постоянных эффективного гамильтониана), которые обычно получают при анализе микроволновых спектров. Такие данные существуют и для изотополога дифторхлорметана  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  [36], что позволяет применять метод комбинационных разностей для колебательно-вращательного анализа его спектра.

В данной работе метод комбинационных разностей использовался наряду с диаграммами Лумиса-Вуда и симуляцией спектра на основе неэмпирических интенсивностей и предсказания частот по эмпирическому эффективному гамильтониану. Необходимые для расчёта комбинационных разностей уровни основного колебательного состояния были получены из расчёта по эмпирическому эффективному гамильтониану, взятому из работы [36].

#### 4.1.2 Диаграммы Лумиса-Вуда

Метод диаграмм Лумиса-Вуда был впервые предложен в работе 1928 года [145] для анализа вращательной структуры спектров молекулы  $\text{Na}_2$ . Он основан на разбиении спектра на сегменты с некоторой величиной диапазона частот с последующим представлением этих сегментов в виде двумерной диаграммы, получаемой путём их последовательного расположения друг над другом по вертикали. На диаграммах по оси абсцисс откладывается остаток от деления частот сегмента на ширину его частотного диапазона, а по оси ординат откладывается сама частота. При этом для графического представления сегментов может быть использован как сам спектр, масштабированный по интенсивности для лучшего визуального восприятия, так и различные графические обозначения, отражающие интенсивности спектральных линий. В зависимости от выбранной ширины частотного диапазона на диаграммах проявляются характерные графические закономерности в расположении колебательно-вращательных линий, по которым могут быть определены вращательные квантовые числа, а также качественно оценен вклад эффектов центробежного искажения и резонансного взаимодействия.

Рассмотрим подробнее как вид диаграмм Лумиса-Вуда связан со структурой вращательных уровней на примере линейных молекул. Для линейной молекулы при отсутствии резонансных возмущений вращательные энергии некоторого колебательного состояния могут быть представлены

в виде кватричного эффективного гамильтониана:

$$E_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (4.2)$$

где  $B_v$  обозначает вращательную постоянную,  $D_v$  – кватричную постоянную центробежного искажения, а индекс  $v$  указывает на колебательное состояние. Колебательно-вращательные переходы линейных молекул могут принадлежать  $P$  ( $\Delta J = -1$ ),  $Q$  ( $\Delta J = 0$ ) и  $R$  ( $\Delta J = +1$ ) ветвям. Принимая во внимание колебательную зависимость эффективных постоянных, рассмотрим частоты переходов  $P$  и  $R$ -ветвей, которые выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \nu_R(J = J'') &= \nu_0 + (J+1)(B_{v'}J + 2B_{v'} - B_{v''}J) - (J+1)^2(D_{v'}J^2 + 4D_{v'}J + 4D_{v'} - D_{v''}J^2), \\ \nu_P(J = J'') &= \nu_0 + J(B_{v'}(J-1) - B_{v''}(J+1)) - J^2(D_{v'}(J^2 - 2J + 2) - D_{v''}(J^2 + 2J + 2)). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Выражения (4.3) могут быть упрощены либо когда колебательные зависимости эффективных постоянных малы (первое условие,  $B_{v'} \approx B_{v''} \equiv B_v$ ;  $D_{v'} \approx D_{v''} \equiv D_v$ ), либо когда кватричными центробежными постоянными можно пренебречь (второе условие,  $D_{v'} \approx D_{v''} \approx 0$ ). Если выполняется первое условие, то выражения для частот получатся следующими:

$$\begin{aligned} \nu_R(J = J'') &\approx \nu_0 + 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3, \\ \nu_P(J = J'') &\approx \nu_0 - 2B_vJ - 4D_vJ^3. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Если выполняется второе условие, то из выражений полностью исчезают кватричные постоянные:

$$\begin{aligned} \nu_R(J = J'') &\approx \nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J(J+1) + 2B_{v'}(J+1), \\ \nu_P(J = J'') &\approx \nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J^2 - (B_{v'} + B_{v''})J. \end{aligned} \quad (4.5)$$

В том случае, когда на выполняются оба условия, выражения для частот предельно упрощаются:

$$\nu_R(J = J'') \approx \nu_0 + 2B_v(J+1); \quad \nu_P(J = J'') \approx \nu_0 - 2B_vJ. \quad (4.6)$$

Последнее выражение показывает, что если эффекты центробежного искажения и колебательной зависимости пренебрежимо малы, то расстояние между переходами в  $P$  и  $R$ -ветвях практически постоянно и равно  $\Delta\nu \approx 2B_v$ . Эта величина определяет ширину сегментов спектра, при которой прогрессии переходов по  $J$  выстраиваются в вертикальную линию. В реальных линейных молекулах вклады от эффектов нежёсткости приводят к тому, что величина  $\Delta\nu$  приобретает сложную зависимость от  $J$ , о чём свидетельствуют выражения (4.3)–(4.5). Из-за этого ветви на диаграмме

Лумиса-Вуда перестают выстраиваться в вертикальные линии и принимают вид парабол.

Прогрессии диаграмм Лумиса-Вуда достаточно чувствительны к резонансным возмущениям [6, 146, 147]. Если участвующее в колебательно-вращательном переходе состояние возмущено резонансом, то его энергия будет отклоняться от систематической зависимости от вращательных квантовых чисел. На диаграмме это проявляется в виде нарушения прогрессии переходов ветви и возникновения резких деформаций и «выбитых» из прогрессии переходов. Интенсивность возмущённого перехода также может сильно отличаться от систематической зависимости, что является следствием сильного перемешивания волновых функций взаимодействующих состояний.

В молекулах типа асимметричного волчка все три вращательные постоянные ( $A, B, C$ ) различны. Из-за этого правила отбора для вращательных переходов становятся менее строгими, и вращательная структура спектра усложняется. Поэтому анализ спектров асимметричных волчков с помощью диаграмм Лумиса-Вуда часто проводят для отдельных групп переходов с единым значением квантового числа  $K_a$ . Для асимметричных волчков отсутствуют выражения для ширины спектральных сегментов, которые были бы аналогичны (4.6), хотя в некоторых случаях можно воспользоваться приблизительными формулами. Например, для волчка, близкого к вытянутому ( $\kappa \approx -1$ ), можно записать «оценочную» постоянную  $B'$  как  $B' = \frac{B+C}{2}$ , из которой следует, что ширина сегмента должна равняться  $\Delta\nu = B + C$ . Поскольку для асимметричных волчков квантовое число  $K$  не является «хорошим», то для их вращательных состояний характерно асимметричное расщепление, из-за которого уровни с одинаковыми значениями  $J$  и  $K_a$  могут иметь разную энергию из-за разных значений  $K_c$ . Это приводит к расщеплению  $J$ -прогрессий с фиксированным  $K_a$  на две ветви, которые соответствуют разным  $K_c$  [148]. Эффекты, связанные с нежесткостью и резонансными взаимодействиями, проявляются на диаграммах асимметричных волчков схожим с линейными и симметричными волчками образом.

Существует несколько современных программных реализаций диаграмм Лумиса-Вуда, которые позволяют в интерактивном режиме взаимодействовать с элементами диаграмм и проводить идентификацию колебательно-вращательных линий. В качестве примера можно привести программу LWW, в которой интерактивные диаграммы объединены вместе с процедурой отнесения квантовых чисел и принципом комбинационных разностей [149]. Стоит также упомянуть программу LLWP, которая была описана в относительно недавней статье 2022 года [150]. Данная программа реализована на современном языке программирования Python и имеет подробное руководство.

В настоящей работе используется собственная программная реализация диаграмм Лумиса-Вуда на языке программирования Python. На диаграммы наносятся центры колебательно-вращательных линий, определённые из экспериментального спектра и полученные из расчёта по эмпирическому эффективному гамильтониану. По нажатию на точки в другом окне отображается узкий

диапазон экспериментального спектра, который центрирован на частоту выбранного перехода. Интерфейс программы позволяет пользователю самостоятельно устанавливать величину частотного диапазона сегментов, а также фильтры для переходов по интенсивности и квантовым числам верхних уровней. На рисунке 6 приведён фрагмент снимка экрана с графическим интерфейсом диаграмм, которые были построены для переходов полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  основного изотополога при фиксированном квантовом числе верхнего уровня  $K'_a = 1$  и величине частотного диапазона сегмента  $\Delta\nu = 0.21002 \text{ см}^{-1}$ .

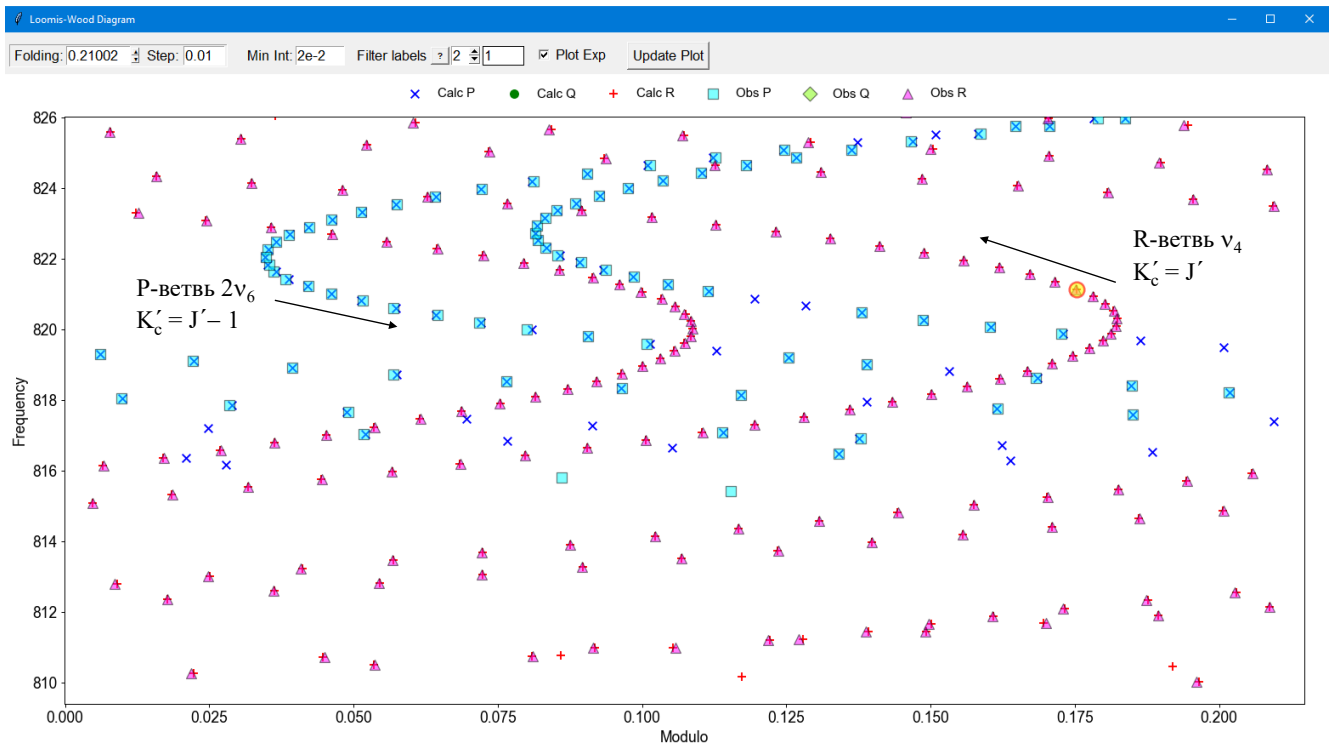


Рисунок 6. Диаграммы Лумиса-Вуда полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  изотополога  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  для переходов с  $K'_a = 1$ . По оси абсцисс отложен остаток от деления частот переходов на величину фрагмента частотного диапазона, равную  $0.21002 \text{ см}^{-1}$ . На легенде обозначены расчётные и экспериментальные частоты переходов (соответственно, "Calc" и "Obs"), а также типы ветвей, к которым принадлежат эти переходы. Направление стрелок указывает на возрастание  $J'$  в прогрессии.

### 4.1.3 Определение параметров линий

Анализ колебательно-вращательных спектров сопряжен с процедурой определения параметров спектральных линий (частоты, интенсивности, ширин контура на полувысоте и др.) перед идентификацией переходов. Определение параметров сводится к минимизации суммы квадратов отклонений между симулированным спектром, образованным модельными профилями линий, и экспериментальным спектром путём подгонки параметров линий с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. Для описания контура спектральных линий был использован профиль

Фойгта, который позволяет учитывать эффект Доплеровского и столкновительного (Лоренцевского) уширений в виде свёртки контуров Гаусса и Лоренца, соответственно [151, 152]. Перед подгонкой задавались базовые значения ширины на полувысоте гауссовой и лоренцевой компонент и вручную проставлялось положение максимумов линий и пределов частот, в которых происходила подгонка.

При определении параметров перекрывающихся линий возникает проблема поиска глобального минимума квадратичного функционала среди множества локальных минимумов. Для решения данной проблемы был использован алгоритм, который автоматически создавал несколько дополнительных псевдослучайных начальных наборов параметров из исходного начального набора и проводил независимую подгонку для каждого набора в многопоточном режиме. Для ускорения вычислений каждый поток проводил подгонку в два этапа. На первом этапе использовалась псевдо-Фойгтовская аппроксимация профиля в виде линейной комбинации контуров Гаусса и Лоренца [153]. После достижения сходимости найденные на первом этапе параметры использовались в качестве начального приближения для финальной минимизации с истинным контуром Фойгта и более строгим критерием сходимости.

После итоговой минимизации алгоритм выбирал решение с наименьшей суммой квадратов отклонений и использовал его для построения графика с наложением симуляции на экспериментальный спектр. Если симуляция спектра с итоговым набором параметров неудовлетворительно воспроизводила эксперимент, то процедура определения параметров повторялась, при этом набор начальных параметров либо брался из предыдущей подгонки без изменений, либо редактировался вручную.

## 4.2 Экспериментальный спектр поглощения высокого разрешения

Смесь четырёх изотопологов дифторхлорметана ( $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ ,  $^{12}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$ ,  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$ ), обогащённая по изотопу  $^{13}\text{C}$  до  $29.8 \pm 0.14\%$ , была получена в Пермском филиале АО РНЦ «Прикладная химия». Чистота смеси была подтверждена хроматографическим анализом, содержание дифторхлорметана составило не менее 99 %. Относительное содержание изотопологов в смеси соответственно составляет 53.2%, 17.0%, 22.6% и 7.2%.

Спектр был зарегистрирован в институте спектроскопии РАН в частотном диапазоне 740 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением в 0.001  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Для регистрации спектра смесь была помещена в газовую кювету из нержавеющей

стали длиной 122 мм с окнами из бромида калия. Давление смеси в кювете равнялось 1 Торр. Во избежание поглощения атмосферными газами из объёма спектрометра при помощи вакуумного насоса был удалён воздух, остаточное давление которого составило 0.05 Торр. В эксперименте использовались светоделитель из бромида калия (KBr) и детектор на основе CdHgTe, охлаждаемый жидким азотом. Для улучшения соотношения сигнал/шум итоговый спектр был получен усреднением 260 сканирований. Спектр смеси был нормирован на спектр пропускания пустой кюветы и откалиброван по 12 табулированным линиям воды [154] и двум линиям  $^{12}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  [31,33] со средним отклонением этих частот в  $-3.9 \times 10^{-6} \pm 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Более подробное описание методики эксперимента приведено в работе [155]. На рисунке 7 приведён фрагмент экспериментального спектра в диапазоне частот 755–855  $\text{см}^{-1}$  с указанием центров колебательных полос [125].

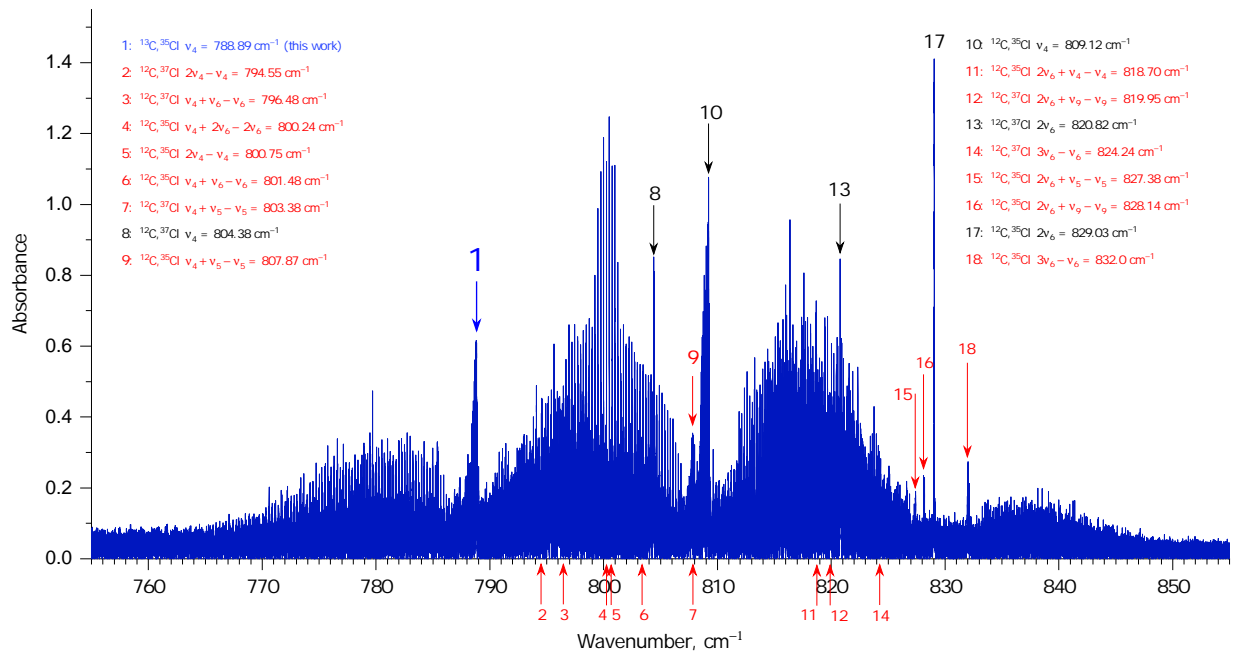


Рисунок 7. Спектр поглощения обогащённой по  $^{13}\text{C}$  смеси четырёх изотопологов дифторхлорметана ( $^{12}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ ,  $^{12}\text{C}^{37}\text{ClF}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{C}^{37}\text{ClF}_2$ ) в диапазоне частот 755–855  $\text{см}^{-1}$ .

### 4.3 Неэмпирический эффективный оператор дипольного момента

Прямая колебательно-вращательная задача была решена методом операторной теории возмущений Ван-Флека четвёртого порядка, CVPT(4). Эффективный оператор дипольного момента был получен без учёта преобразований редукции. Геометрия, секстичная поверхность потенциальной энергии и квинтичная поверхность дипольного момента были получены по методике, описан-

ной в разделе 2.1. Молекулярные постоянные колебательно-вращательного гамильтониана также были получены в программе ANCO [9]. При интегрировании колебательно преобразованного эффективного оператора дипольного момента в функциях гармонического приближения основное колебательное состояние выступало в роли бра вектора, а функции верхних колебательных состояний соответствующих полос являлись кет векторами.

В таблице 11 приведены коэффициенты разложения эффективного оператора дипольного момента полос  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  и  $\nu_6 + \nu_9$  двух изотопологов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  по базисным операторам вида (1.100). Для краткости в таблице указано разложение по базисным операторам с компонентами углового момента вплоть до второй степени, тогда как при расчёте интенсивностей использовались полные операторы дипольного момента. Сопоставление коэффициентов разложений между разными полосами позволяет судить о роли изотопозамещения и резонансных взаимодействий для интенсивностей колебательно-вращательных переходов. Ведущие коэффициенты разложений полосы  $\nu_4$  в обоих изотопологах в несколько десятков раз превосходят величины ведущих коэффициентов  $2\nu_6$  той же степени  $\hat{J}$  зависимости. В частности, коэффициенты  $\nu_4$  при свободных  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функциях более чем в 40 раз превосходят по модулю аналогичные коэффициенты  $2\nu_6$ . Такое значительное различие свидетельствует о том, что важную роль в наблюдаемых интенсивностях полосы  $2\nu_6$  играет сила резонансного взаимодействия с полосой  $\nu_4$ . Исходя из неэмпирической оценки степени перемешивания этих двух полос (см. раздел 2.1) и относительного содержания изотопологов в смеси можно сделать предположение, что интенсивность переходов полосы  $2\nu_6$  изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  будет приблизительно в 10 раз меньше чем в основной молекуле. Коэффициенты при свободных  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функциях полосы  $\nu_6 + \nu_9$  указывают на то, что данная полоса должна обладать ещё меньшей собственной интенсивностью, и для наблюдения её переходов необходимо значительное перемешивание состояний посредством резонанса Кориолиса – в первую очередь с вращательными состояниями полосы  $\nu_4$ . Тем не менее, коэффициенты при  $\hat{J}$ -зависимых элементах уже имеют значения, сопоставимые или даже превосходящие по модулю аналогичные величины у  $2\nu_6$ .

Таблица 11. Разложение эффективного оператора дипольного момента полос  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  и  $\nu_6 + \nu_9$  молекул  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .

	Базисный оператор	$\nu_4$		$2\nu_6$		$\nu_6 + \nu_9$	
		$^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$
$D_{0,-1}^1$	1	$-i5.89 \times 10^{-2}$	$-i5.77 \times 10^{-2}$	$i1.29 \times 10^{-3}$	$i1.34 \times 10^{-3}$	$7.81 \times 10^{-5}$	$-3.45 \times 10^{-5}$
	$\hat{J}_z$	$-i2.04 \times 10^{-4}$	$-i1.97 \times 10^{-4}$	$i3.01 \times 10^{-6}$	$i3.32 \times 10^{-6}$	$7.40 \times 10^{-6}$	$1.74 \times 10^{-5}$
	$i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)$	$-i4.18 \times 10^{-5}$	$-i4.11 \times 10^{-5}$	$i8.86 \times 10^{-7}$	$-i9.05 \times 10^{-7}$	$-3.00 \times 10^{-6}$	$-9.11 \times 10^{-6}$
	$\hat{J}_+ + \hat{J}_-$	$3.02 \times 10^{-5}$	$2.92 \times 10^{-5}$	$-3.22 \times 10^{-7}$	$-4.54 \times 10^{-7}$	$-i9.30 \times 10^{-7}$	$-9.27 \times 10^{-7}$
	$\hat{J}_z^2$	$i1.52 \times 10^{-7}$	$i1.71 \times 10^{-7}$	$-i8.47 \times 10^{-9}$	$-i9.91 \times 10^{-9}$	$7.21 \times 10^{-9}$	$3.12 \times 10^{-8}$
	$\frac{1}{2}[\hat{J}_z, i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)]_+$	$i8.11 \times 10^{-8}$	$i7.73 \times 10^{-8}$	$-i1.39 \times 10^{-9}$	$-i1.63 \times 10^{-9}$	$-3.62 \times 10^{-9}$	$-1.28 \times 10^{-8}$

	Базисный оператор	$\nu_4$		$2\nu_6$		$\nu_6 + \nu_9$	
		$^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$	$^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$
	$\frac{1}{2}[\hat{J}_z, \hat{J}_+ + \hat{J}_-]_+$	$-7.66 \times 10^{-8}$	$-7.19 \times 10^{-8}$	$-2.19 \times 10^{-8}$	$-2.60 \times 10^{-8}$	$-i1.54 \times 10^{-7}$	$-2.08 \times 10^{-7}$
	$i(\hat{J}_+^2 - \hat{J}_-^2)$	$-2.51 \times 10^{-8}$	$-2.40 \times 10^{-8}$	$8.65 \times 10^{-10}$	$1.25 \times 10^{-9}$	$-i2.09 \times 10^{-8}$	$-5.42 \times 10^{-8}$
	$\hat{J}^2$	$-i7.83 \times 10^{-9}$	$-i1.00 \times 10^{-8}$	$-i1.50 \times 10^{-10}$	$i5.80 \times 10^{-10}$	$-5.22 \times 10^{-9}$	$-1.04 \times 10^{-8}$
	$\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2$	$-i2.49 \times 10^{-9}$	$-i2.48 \times 10^{-9}$	$-i2.40 \times 10^{-9}$	$-i2.20 \times 10^{-9}$	$1.35 \times 10^{-9}$	$3.96 \times 10^{-9}$
$D_{0,0}^1$	1	$2.47 \times 10^{-1}$	$2.47 \times 10^{-1}$	$-3.94 \times 10^{-3}$	$-3.69 \times 10^{-3}$	$i4.35 \times 10^{-16}$	$-1.57 \times 10^{-16}$
	$\hat{J}_+ + \hat{J}_-$	$-i1.05 \times 10^{-4}$	$-i1.02 \times 10^{-4}$	$i2.29 \times 10^{-6}$	$i2.80 \times 10^{-6}$	$3.63 \times 10^{-16}$	$2.37 \times 10^{-16}$
	$\hat{J}_z$	$-5.60 \times 10^{-15}$	$-6.37 \times 10^{-15}$	$-1.51 \times 10^{-15}$	$1.20 \times 10^{-16}$	$i2.90 \times 10^{-5}$	$i7.48 \times 10^{-5}$
	$i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)$	$-8.37 \times 10^{-16}$	$-1.13 \times 10^{-15}$	$-8.41 \times 10^{-16}$	$-8.09 \times 10^{-16}$	$-i2.21 \times 10^{-5}$	$-4.83 \times 10^{-5}$
	$\hat{J}_z^2$	$-5.50 \times 10^{-7}$	$-5.08 \times 10^{-7}$	$-3.60 \times 10^{-8}$	$-3.28 \times 10^{-8}$	$-i1.82 \times 10^{-15}$	$-2.66 \times 10^{-15}$
	$\hat{J}^2$	$2.07 \times 10^{-7}$	$1.92 \times 10^{-7}$	$7.91 \times 10^{-9}$	$8.78 \times 10^{-9}$	$i7.93 \times 10^{-16}$	$i8.88 \times 10^{-16}$
	$\frac{1}{2}[\hat{J}_z, i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)]_+$	$1.55 \times 10^{-7}$	$1.55 \times 10^{-7}$	$1.68 \times 10^{-9}$	$8.24 \times 10^{-10}$	$i3.49 \times 10^{-16}$	$i6.99 \times 10^{-16}$
	$\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2$	$2.77 \times 10^{-8}$	$2.88 \times 10^{-8}$	$7.61 \times 10^{-10}$	$8.75 \times 10^{-10}$	$-i1.49 \times 10^{-16}$	$i5.00 \times 10^{-16}$
	$\frac{1}{2}[\hat{J}_z, \hat{J}_+ + \hat{J}_-]_+$	$-i1.25 \times 10^{-15}$	$-i1.94 \times 10^{-15}$	$i1.37 \times 10^{-17}$	$-i2.46 \times 10^{-16}$	$5.88 \times 10^{-7}$	$8.55 \times 10^{-7}$
	$i(\hat{J}_+^2 - \hat{J}_-^2)$	$i1.05 \times 10^{-15}$	$i7.56 \times 10^{-16}$	$-i1.73 \times 10^{-17}$	$i2.30 \times 10^{-17}$	$6.99 \times 10^{-8}$	$2.07 \times 10^{-7}$
$D_{0,+1}^1$	1	$-i5.89 \times 10^{-2}$	$-i5.77 \times 10^{-2}$	$i1.29 \times 10^{-3}$	$i1.34 \times 10^{-3}$	$-7.81 \times 10^{-5}$	$3.45 \times 10^{-5}$
	$\hat{J}_z$	$i2.04 \times 10^{-4}$	$i1.97 \times 10^{-4}$	$-i3.01 \times 10^{-6}$	$-i3.32 \times 10^{-6}$	$7.40 \times 10^{-6}$	$1.74 \times 10^{-5}$
	$i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)$	$i4.18 \times 10^{-5}$	$i4.11 \times 10^{-5}$	$i8.86 \times 10^{-7}$	$i9.05 \times 10^{-7}$	$-3.00 \times 10^{-6}$	$-9.11 \times 10^{-6}$
	$\hat{J}_+ + \hat{J}_-$	$3.02 \times 10^{-5}$	$2.92 \times 10^{-5}$	$-3.22 \times 10^{-7}$	$-4.54 \times 10^{-7}$	$i9.30 \times 10^{-7}$	$i9.27 \times 10^{-7}$
	$\hat{J}_z^2$	$i1.52 \times 10^{-7}$	$i1.71 \times 10^{-7}$	$-i8.47 \times 10^{-9}$	$-i9.91 \times 10^{-9}$	$-7.21 \times 10^{-9}$	$-3.12 \times 10^{-8}$
	$\frac{1}{2}[\hat{J}_z, i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)]_+$	$i8.11 \times 10^{-8}$	$i7.73 \times 10^{-8}$	$-i1.39 \times 10^{-9}$	$-i1.63 \times 10^{-9}$	$3.62 \times 10^{-9}$	$1.28 \times 10^{-8}$
	$\frac{1}{2}[\hat{J}_z, \hat{J}_+ + \hat{J}_-]_+$	$7.66 \times 10^{-8}$	$7.19 \times 10^{-8}$	$2.19 \times 10^{-8}$	$2.60 \times 10^{-8}$	$-i1.54 \times 10^{-7}$	$-2.08 \times 10^{-7}$
	$i(\hat{J}_+^2 - \hat{J}_-^2)$	$2.51 \times 10^{-8}$	$2.40 \times 10^{-8}$	$-8.65 \times 10^{-10}$	$-1.25 \times 10^{-9}$	$-i2.09 \times 10^{-8}$	$-5.42 \times 10^{-8}$
	$\hat{J}^2$	$-i7.83 \times 10^{-9}$	$-i1.00 \times 10^{-8}$	$-i1.50 \times 10^{-10}$	$i5.80 \times 10^{-10}$	$5.22 \times 10^{-9}$	$1.04 \times 10^{-8}$
	$\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2$	$-i2.49 \times 10^{-9}$	$-i2.48 \times 10^{-9}$	$-i2.40 \times 10^{-9}$	$-i2.20 \times 10^{-9}$	$-1.35 \times 10^{-9}$	$-3.96 \times 10^{-9}$

Изотопозамещение весьма слабо отражается на эффективном операторе дипольного момента всех трёх полос, поэтому изменение интенсивностей между спектрами двух изотопологов берётся в первую очередь от изменения резонансов.

#### 4.4 Построение полуэмпирических списков линий полос $\nu_4$ и $2\nu_6$ изотополога $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$

Хотя анализ спектра основного изотополога дифторхлорметана формально не входит в цели настоящей диссертационной работы, полосы молекул  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  существенно перекрываются. Поэтому составление высокоточных списков колебательно-вращательных линий основного изотополога позволит учесть его вклад в общий контур экспериментального спектра и тем самым значительно упростить идентификацию переходов  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Для составления списков линий литературные данные были проанализированы на предмет наличия высокоточных частот и колебательно-вращательных уровней. Исследуемый в данной работе спектральный диапа-

зон соответствует полосам второй полиады, и в случае основного изотополога во вторую полиаду входят верхние колебательные состояния полос  $\nu_4, 2\nu_6, 2\nu_9$  и  $\nu_6 + \nu_9$ , среди которых только  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  являются светлыми [34] и были выбраны в качестве целевых при составлении списков линий.

В работе Альберта с сотр. [34] был выполнен анализ полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  двух  $^{12}\text{C}$ -замещённых изотопологов ( $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{12}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$ ). Авторами было заявлено, что списки идентифицированных переходов были включены в дополнительные материалы, однако они оказались недоступны. Альтернативным способом определения центров колебательно-вращательных линий может служить расчёт уровней энергий основного и верхних колебательных состояний по приведённому авторами эмпирическому эффективному гамильтониану взаимодействующей тетрады  $\nu_4, 2\nu_6, 2\nu_9$  и  $\nu_6 + \nu_9$ , однако определённые таким образом частоты не воспроизводили экспериментальный спектр. Как будет показано ниже, верхние уровни энергий, определённые путём расчёта по эмпирической эффективной модели из работы [34] могли отклоняться от полученных в настоящей работе эмпирических уровней на несколько десятых долей волнового числа (см. рисунок 9), что не позволило их использовать для составления списков линий. Заметим, что использованный в работе [34] эффективный гамильтониан основного колебательного состояния был взят из работы [36].

Другой работой по спектроскопии высокого разрешения исследуемой спектральной области является публикация Росс с сотр. [33]. К сожалению, данные работы Росс затрагивают только полосу  $\nu_4$  основного изотополога и содержат 3994 перехода на 2758 верхних состояния, при этом для описания верхних уровней авторами была использована модель изолированной полосы, которая воспроизводила уровни энергии с величиной RMSD равной  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . В то же время в работе [34] было показано, что эффективный  $A$ -редуцированный гамильтониан Ватсона способен воспроизводить эмпирические верхние уровни полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  основного изотополога дифторхлорметана с намного более высокой точностью (порядка  $2 - 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). При этом данные полосы должны быть достаточно сильно возмущены резонансными взаимодействиями Ферми  $\nu_4/2\nu_6$  и несколькими вариантами взаимодействий Кориолиса. Действительно, неэмпирический анализ колебательных резонансов (см. раздел 2.1) указывает на наличие взаимодействия Ферми  $\nu_4/2\nu_6$ . Поэтому была сделана попытка построения резонансной модели на основе верхних эмпирических уровней энергий, полученных из идентификационных списков Росс с сотр. и уровней основного состояния, предсказанных эмпирическим эффективным гамильтонианом из работы [36]. Сначала была выполнена подгонка эффективных  $S$ - и  $A$ -редуцированных гамильтонианов без учёта резонансов, результаты которой фактически не отличались друг от друга и практически совпали с данными из [33] (см. таблицу 12). После этого в  $A$ -редуцированную модель были поочерёдно добавлены резонансные операторы Ферми и Кориолиса, аналогичные модели взаимодействующей тетрады из работы [34].

Таблица 12. Спектроскопические постоянные изолированной полосы  $\nu_4$  в  $A$ - и  $S$ -редукциях (в  $\text{см}^{-1}$ ), полученные при подгонке по уровням энергий из работы [33].

Пост.	$10^n$	$A$ -редукция	$S$ -редукция
$\nu_0$	–	809.272632(89)	809.272613(89)
$A$	–	0.34124893(31)	0.34124891(31)
$B$	–	0.16133267(22)	0.16133245(22)
$C$	–	0.11683541(14)	0.11683576(14)
$\Delta_J/D_J$	$\times 10^{-6}$	0.060973(39)	0.052085(32)
$\Delta_{JK}/D_{JK}$	$\times 10^{-6}$	0.082684(19)	0.136324(16)
$\Delta_K/D_K$	$\times 10^{-6}$	0.258136(27)	0.213215(26)
$\delta_J/d_1$	$\times 10^{-6}$	0.011526(24)	–0.011540(24)
$\delta_K/d_2$	$\times 10^{-6}$	0.162530(28)	–0.004462(8)
RMSD, $\text{см}^{-1}$		$1.605 \cdot 10^{-3}$	$1.606 \cdot 10^{-3}$

На рисунке 8 красными квадратиками изображены невязки между верхними уровнями полосы  $\nu_4$ , полученными из данных Росс и из эмпирического эффективного  $A$ -редуцированного гамильтониана изолированной полосы (см. таблицу 12). В результате было обнаружено, что добавление резонансов практически не влияет на расхождения между эмпирическими и предсказанными энергиями. Данный факт свидетельствовал о вероятном присутствии в идентификационных списках Росс с сотр. некорректно отнесённых переходов полосы  $\nu_4$ . Действительно, в работе [34] авторы показали, что верхние вращательные уровни  $\nu_4$  уже для квантовых чисел  $J' \approx 40$  достаточно сильно возмущены резонансами, и добавление в эффективную модель взаимодействий Ферми и Кориолиса на порядок уменьшает среднеквадратичное отклонение. По этой причине построение списков линий с использованием данных работы Росс могло привести к множественным ошибочным частотам колебательно-вращательных переходов и неудовлетворительному уровню воспроизведения экспериментального спектра.

В связи с этим было принято решение выполнить предварительную идентификацию переходов диады  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  основного изотополога с целью построения собственных высокоточных списков линий для последующей идентификации целевого изотополога  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ . Данные из [33] по наиболее интенсивным переходам полосы  $\nu_4$ , которые хорошо совпадали с экспериментальным спектром, были использованы для начальной идентификации. В случае полосы  $2\nu_6$  в качестве первичной была использована идентификация, приведённая в работе [34] для небольшого фрагмента спектра в диапазоне  $845\text{--}846 \text{ см}^{-1}$  (см. рисунок 7 оригинальной работы). В качестве начальных параметров эффективной модели были взяты значения эмпирического гамильтониана также из работы [34]. Идентификация проводилась с помощью оригинальной программной реализации метода комбинационных разностей и диаграмм Лумиса-Вуда. При первичной идентификации использовались модели невзаимодействующих полос, параметры которых итерационно уточнялись

по новым эмпирическим уровням энергии и затем использовались для экстраполяции центров колебательно-вращательных линий. Соответственно, при построении промежуточных расчётных списков линий и симуляции контуров использовались неэмпирические интенсивности и предсказанные эмпирическим эффективным гамильтонианом энергии. Для учёта эффекта центробежного искажения диагональный –редуцированный гамильтониан Ватсона был ограничен квартичными и секстичными постоянными:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot}^{v,v} = & \frac{1}{2}(B_x^{(A)} + B_y^{(A)})\mathbf{J}^2 + [B_z^{(A)} - \frac{1}{2}(B_x^{(A)} + B_y^{(A)})]J_z^2 + \frac{1}{2}(B_x^{(A)} - B_y^{(A)})(J_x^2 - J_y^2) \\ & - \Delta_J(\mathbf{J}^2)^2 - \Delta_{JK}\mathbf{J}^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - \{\delta_J \mathbf{J}^2 + \delta_K J_z^2, J_x^2 - J_y^2\}_+ \\ & + H_J(\mathbf{J}^2)^3 + H_{JK}(\mathbf{J}^2)^2 J_z^2 + H_{KJ}\mathbf{J}^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + \{h_J(\mathbf{J}^2)^2 + h_{JK}\mathbf{J}^2 J_z^2 + h_K J_z^4, J_x^2 - J_y^2\}_+. \end{aligned} \quad (4.7)$$

С ростом степени вращательного возбуждения (для состояний с  $J' > 50$ ) включение в эффективную модель резонансных взаимодействий стало необходимым для описания эмпирических энергий с высокой точностью и корректной экстраполяции центров колебательно-вращательных линий. В эффективный гамильтониан были добавлены резонансные операторы Ферми, связывающие состояния  $\nu_4/2\nu_6$ . Что касается колебательно-вращательных резонансов, то в более ранней работе [34] учитывались три резонанса Кориолиса ( $\nu_4/\nu_6 + \nu_9$ ,  $2\nu_6/\nu_6 + \nu_9$  и  $\nu_6 + \nu_9/2\nu_9$ ). Поскольку состояния  $\nu_6 + \nu_9$  и  $2\nu_9$  являются тёмными, то в эффективную модель поочередно добавлялись резонансные операторы в рамках триады взаимодействующих полос  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  и  $\nu_6 + \nu_9$ . В результате было найдено, что добавление резонанса Кориолиса  $2\nu_6/\nu_6 + \nu_9$  не приводит к уменьшению отклонений, в то время как учёт резонанса  $\nu_4/\nu_6 + \nu_9$  значительно улучшает невязки и, по-видимому, является необходимым для описания взаимодействий внутри второй полиады состояний. Заметим, что ближайшие колебательные состояния разной симметрии как раз соответствуют полосам  $\nu_4$  и  $\nu_6 + \nu_9$ . Дополнительное расширение модели до взаимодействующей тетрады с резонансом  $\nu_6 + \nu_9/2\nu_9$  также не улучшало статистику невязок полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$ .

В итоговую эффективную модель триады взаимодействующих полос  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  и  $\nu_6 + \nu_9$  были включены резонансные операторы следующего вида:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\nu_4, 2\nu_6} = & F_0 + F_{J_{xy}}[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2]_+ + F_K \hat{J}_z^2, \\ \hat{H}^{\nu_4, \nu_6 + \nu_9} = & C_{xz}[\hat{J}_x, \hat{J}_z]_+ + iC_{yJ}\hat{J}_y\hat{\mathbf{J}}^2 + iC_{yK}[\hat{J}_y, \hat{J}_z^2]_+. \end{aligned} \quad (4.8)$$

где  $F_0, F_{J_{xy}}, F_K, C_{xz}, C_{yJ}$  и  $C_{yK}$  обозначают эффективные резонансные постоянные. В результате анализа было идентифицировано 3272 и 1275 колебательно-вращательных переходов полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$ , из которых было получено суммарно 2655 верхних эмпирических уровня. Параметры эмпирического гамильтониана, полученные решением обратной задачи, позволили воспроизвести

эмпирические уровни энергий  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  с общим среднеквадратичным отклонением  $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , они представлены в таблице 13. Среднеквадратичное отклонение достаточно близко к значению из работы [118] ( $2.92 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).

Таблица 13. Спектроскопические постоянные триады  $\nu_4, 2\nu_6, \nu_6 + \nu_9$  молекулы  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

Постоянная	$10^n$	Осн. состояние <sup>a</sup>	$\nu_4$	$2\nu_6$	$\nu_6 + \nu_9$
$\nu_0$	–	–	813.115173(28)	825.223593(41)	778.585(56)
$A$	–	0.34139295	0.3417571(79)	0.3408479(78)	0.34255(19)
$B$	–	0.16215396	0.16118389(10)	0.16195717(21)	0.161960(19)
$C$	–	0.11699553	0.116644476(71)	0.117637082(91)	0.1165636(80)
$\Delta_J$	$\times 10^{-6}$	0.052247979	0.056177(25)	0.053761(47)	0.05224797
$\Delta_{JK}$	$\times 10^{-6}$	0.15314962	0.14252(81)	0.10741	0.15314962
$\Delta_K$	$\times 10^{-6}$	0.16415990	0.1443(17)	0.20507	0.16415990
$\delta_J$	$\times 10^{-6}$	0.01474680	0.014607(73)	0.009652(63)	0.01474680
$\delta_K$	$\times 10^{-6}$	0.16727172	0.17369(17)	0.16239(41)	0.16727172
$H_J$	$\times 10^{-12}$	0.02341953	0.02341953	0.02341953	0.02341953
$H_{JK}$	$\times 10^{-12}$	0.33456479	0.33456479	0.33456479	0.33456479
$H_{KJ}$	$\times 10^{-12}$	–0.03422368	–0.03422368	–0.03422368	–0.03422368
$H_K$	$\times 10^{-12}$	0.09860155	0.09860155	0.09860155	0.09860155
$h_J$	$\times 10^{-12}$	0.01093423	0.01093423	0.01093423	0.01093423
$h_{JK}$	$\times 10^{-12}$	0.18072503	0.18072503	0.18072503	0.18072503
$h_K$	$\times 10^{-12}$	3.05377929	3.05377929	3.05377929	3.05377929
$F_0$	–	–	$\langle \nu_4   \hat{H}_{\text{res}}   2\nu_6 \rangle$	7.83	
$F_K$	$\times 10^{-4}$	–		4.339(62)	
$F_{Jxy}$	$\times 10^{-9}$	–		–2.675(71)	
$C_{xz}$	$\times 10^{-4}$	–	$\langle \nu_4   \hat{H}_{\text{res}}   \nu_6 + \nu_9 \rangle$		5.028(85)
$C_{yJ}$	$\times 10^{-6}$	–			–3.025(32)
$C_{yK}$	$\times 10^{-6}$	–			3.85(28)

<sup>a</sup> Эффективные постоянные основного состояния взяты из работы [36].

Сравнение отклонений энергий, рассчитанных из нового эмпирического гамильтониана, а также гамильтониана, построенного используя данные работы [33] от соответствующих эмпирических энергий представлено на рисунке 8. Разброс и величина отклонений в случае данных Росс и сотр. существенно больше, чем для набора данных настоящей работы.

Поскольку эффективный гамильтониан из таблицы 13 воспроизводит экспериментальные энергии с намного большей точностью, то это позволяет использовать результаты предварительной идентификации как эталон для проверки эмпирических гамильтонианов работ [33] и [34]. По эффективным гамильтонианам из работ [33] и [34] были рассчитаны энергии верхних вращательных состояний полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  и сопоставлены с новыми эмпирическими уровнями. На рисунке 9 приведены отклонения энергий, рассчитанных по литературным эффективным гамильтонианам, от эмпирических данных. Данный график показывает, что эффективный гамильтониан изолиро-

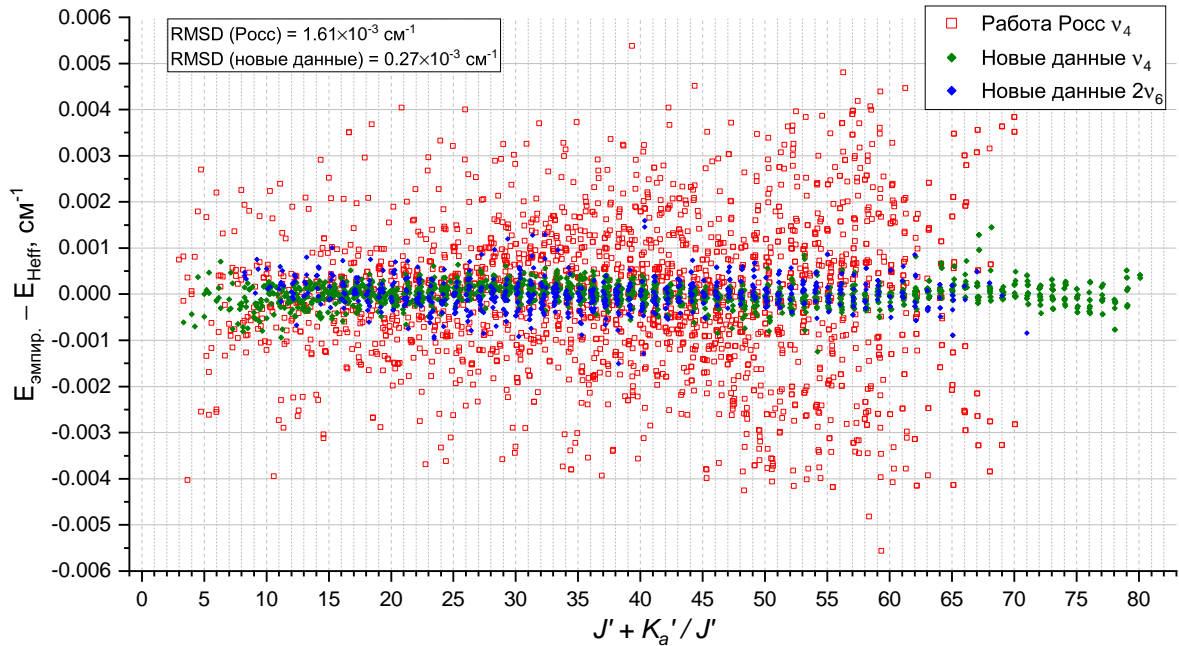


Рисунок 8. График отклонений эмпирических энергий от энергий, полученных из расчёта по эмпирическому гамильтониану. Отклонения работы Росс с сотр. [33] (красные квадратики) построены для –редуцированного гамильтониана изолированной полосы  $\nu_4$ .

ванной полосы  $\nu_4$  из работы Росс с сотр. намного лучше воспроизводит эмпирические уровни, чем резонансный гамильтониан тетрады взаимодействующих полос из работы [34], что может указывать на ошибки в табличных значениях эффективных постоянных в [34].

Таким образом, проведённый анализ показывает, что новая идентификация превосходит результаты работы [33] по точности определения центров линий, в то время как эмпирический эффективный гамильтониан из работы [34] не воспроизводит экспериментальный спектр. Это обосновывает необходимость использования нового набора эмпирических данных для построения эффективного гамильтониана и списков колебательно-вращательных переходов полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  основного изотополога дифторхлорметана.

Набор из 2655 эмпирических энергий состояний  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  был расширен за счёт включения расчётных значений, полученных с использованием параметров эффективного гамильтониана из таблицы 13. Полуэмпирические списки линий основного изотополога в первую очередь использовались для упрощения анализа спектра  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  путём идентификации и исключения переходов основного изотополога. В связи с этим в расчётный список было целесообразно включить только наиболее интенсивные переходы. В качестве критерия отбора был выбран условный порог по интенсивности  $I \geq 0.01 \cdot I_{\max}$ . Интенсивности переходов были рассчитаны при температуре  $T = 296\text{K}$  из неэмпирического эффективного оператора дипольного момента, полученного методом CVPT(4) без учёта преобразований редукции (см. предыдущий раздел). Вклад спиновой статистики для вращательных состояний с разной чётностью квантовых чисел асимметричного

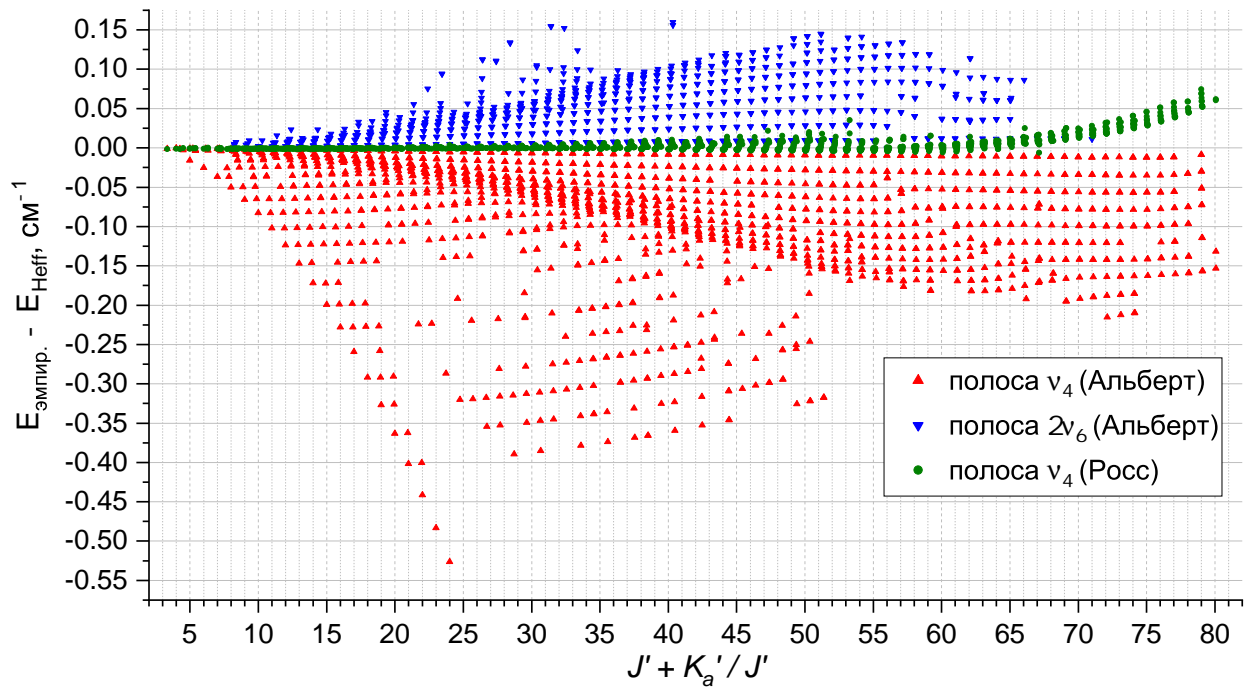


Рисунок 9. График отклонений энергий полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  изотополога  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , полученных из расчёта по эффективным постоянным гамильтонианов из работ Альберта с сотр. [34] (синие и красные треугольники) и Росс с сотр. [33] (зелёные точки), от найденных в результате идентификации эмпирических энергий.

волчка  $K_a$  и  $K_c$  был одинаковым и условно был приравнен единице ( $g_{ee} = g_{eo} = g_{oe} = g_{oo} = 1$ ). Функция по состояниям была рассчитана в приближении модели гармонического осциллятора – жесткого ротатора по стандартным формулам (см. раздел 1.1.4), с использованием гармонических частот и равновесных вращательных постоянных основного изотополога, которые были получены на уровне CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z; её величина составила  $Q(T = 296\text{K}) = 98387$ . Симуляция была построена при помощи профиля Гаусса с фиксированной шириной на полувысоте линии, значение которой было взято из предыдущей работы по колебательно-вращательному анализу  $^{12}\text{C}$ -изотопологов [34] и равнялось  $1.6 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

На рисунке 10 представлен общий вид спектра обогащённой по  $^{13}\text{C}$  смеси четырёх изотопологов дифторхлорметана и наложенной на него симуляцией итогового полуэмпирического списка колебательно-вращательных линий полос  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  изотополога  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .

## 4.5 Анализ спектра $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ и построение эффективной модели

Экспериментальный спектр смеси изотопологов дифторхлорметана характеризуется большим числом колебательно-вращательных линий на единицу частоты. В случае обогащения смеси

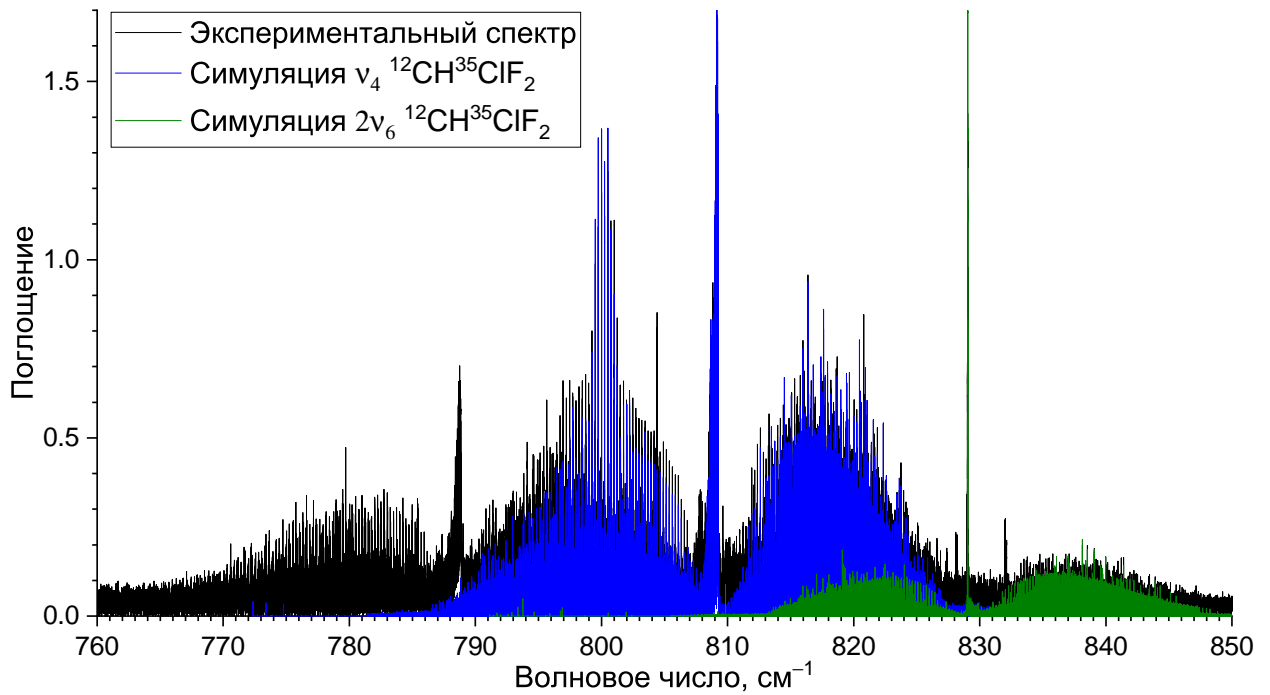


Рисунок 10. Спектр обогащённой по  $^{13}\text{C}$  смеси четырёх изотопологов дифторхлорметана с симуляцией колебательно-вращательных переходов полос  $\nu_4$  (синий график) и  $2\nu_6$  (зелёный график) из полуэмпирического списка линий.

по изотопу  $^{13}\text{C}$  это становится особенно критичным, потому что изотопическое замещение  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  относительно слабо влияет на положение центров колебательных полос, из-за чего их ветви сильно перекрываются. Поэтому для упрощения определения параметров линий и идентификации переходов  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  была использована симуляция спектра основного изотополога из полуэмпирического списка линий, процедура получения которого описана в разделе 4.4.

Первичная идентификация колебательно-вращательных переходов основывалась на следующих соображениях. Во-первых, детальное рассмотрение  $Q$ -ветвей полос  $\nu_4$  двух изотопологов  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  указывает на то, что их вращательная структура в области переходов с малыми  $J'$  весьма схожа. Благодаря этому можно было идентифицировать около пятнадцати дублетов общего вида  $J_{K_a=J,(0,1)} \rightarrow J_{K_a=J,(1,0)}$ , которые позволили определить первичный набор верхних уровней для подгонки параметров эффективного гамильтониана. На рисунке 11 показано сравнение фрагментов  $Q$ -ветви полосы  $\nu_4$  изотопологов  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  вместе с первичной идентификацией. К сожалению, такая идентификация позволяет найти только верхние уровни энергий  $J_{K_a=J,(0,1)}$ , которых недостаточно для определения всех вращательных постоянных из решения обратной задачи.

Второй подход был основан на том, что изотопическое замещение  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  приводит к возникновению во вращательной структуре  $P$  и  $R$ -ветвей полосы  $\nu_4$  характеристических групп линий, которые отстоят друг от друга с соблюдением строгой периодичности. На рисунке 12 пока-

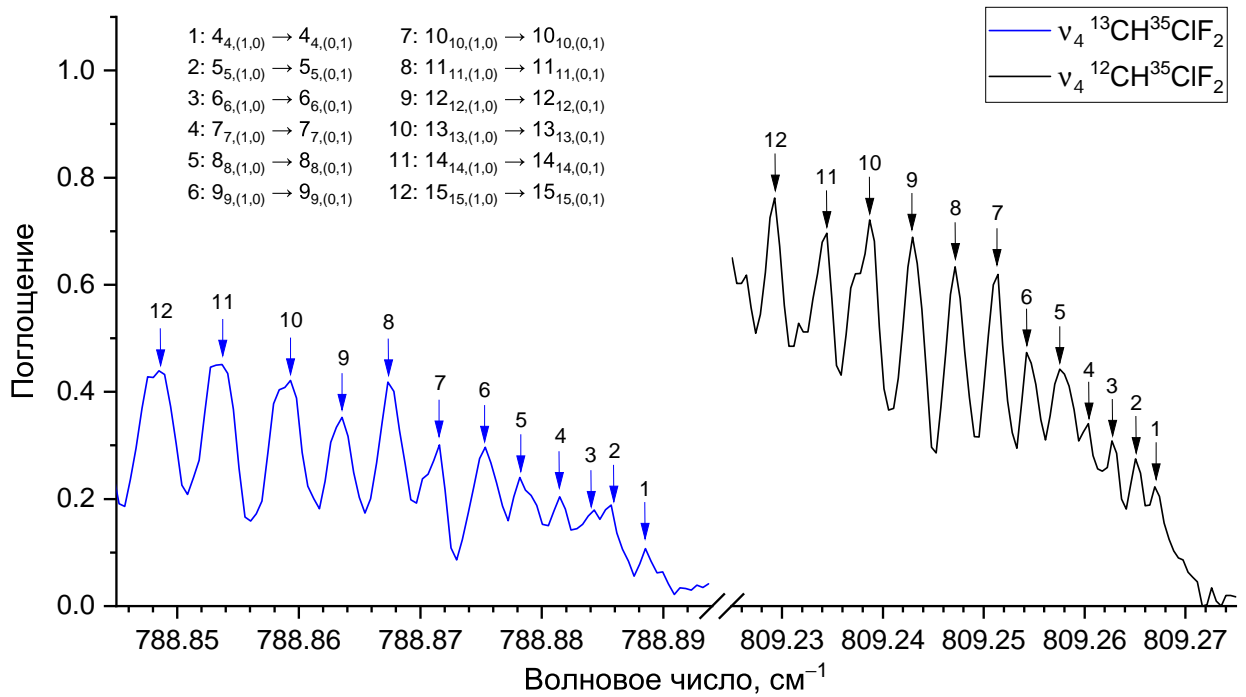


Рисунок 11. Идентификация фрагментов  $Q$ -ветвей полос  $\nu_4$  изотопологов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .  $Q$ -ветвь  $^{13}\text{C}$  изотополога показана синим цветом.

заны шесть групп дублетов с идентификацией образующих их колебательно-вращательных линий. Поскольку  $R$ -ветвь полосы  $\nu_4$  перекрывается с  $P$ -ветвью этой же полосы двух  $^{12}\text{C}$  изотопических модификаций дифторхлорметана, то первичная идентификация этих характеристических групп у  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  была выполнена в  $P$ -ветви, после чего на основе принципа комбинационных разностей были определены переходы  $R$ -ветви. В основном эти группы линий образованы несколькими интенсивными дублетами переходов на состояния:  $(J'_{max}, K'_a = 0/1, K'_c = J'_{max})$ ,  $(J' = J'_{max} - 1, K'_a = 1/2, K'_c = J'_{max} - 2)$ , и т.д., где  $J'_{max}$  обозначает наибольшее квантовое число  $J'$  верхнего уровня внутри отдельной группы. При этом в группах  $P$ -ветви переходы на  $J' = J'_{max}$  имеют наименьшее значение частоты, и с уменьшением  $J'$  (увеличением  $K'_a$ ) их частота увеличивается. Характеристические группы отстоят друг от друга приблизительно на  $0.24 \text{ см}^{-1}$ , а расстояние между линиями внутри групп составляет  $\approx 0.02 \text{ см}^{-1}$ . Данные группы позволяют выполнить надёжную идентификацию переходов на вращательные состояния с малыми значениями  $K'_a$  в примерном диапазоне квантовых чисел  $15 \leq J' \leq 30$ . С увеличением  $J'_{max}$  в группах возникают отклонения частот некоторых линий от систематического положения, что является следствием резонансного взаимодействия Кориолиса с полосой  $\nu_6 + \nu_9$ .

Начальный набор верхних уровней, определённых в результате первичной идентификации, был использован для подгонки параметров эффективного  $A$ -редуцированного гамильтониана Ватсона в координатном представлении  $I_r$ . Начальные значения диагональных постоянных полосы  $\nu_4$  были найдены при помощи экстраполяции, для чего были рассчитаны равновесные постоянные

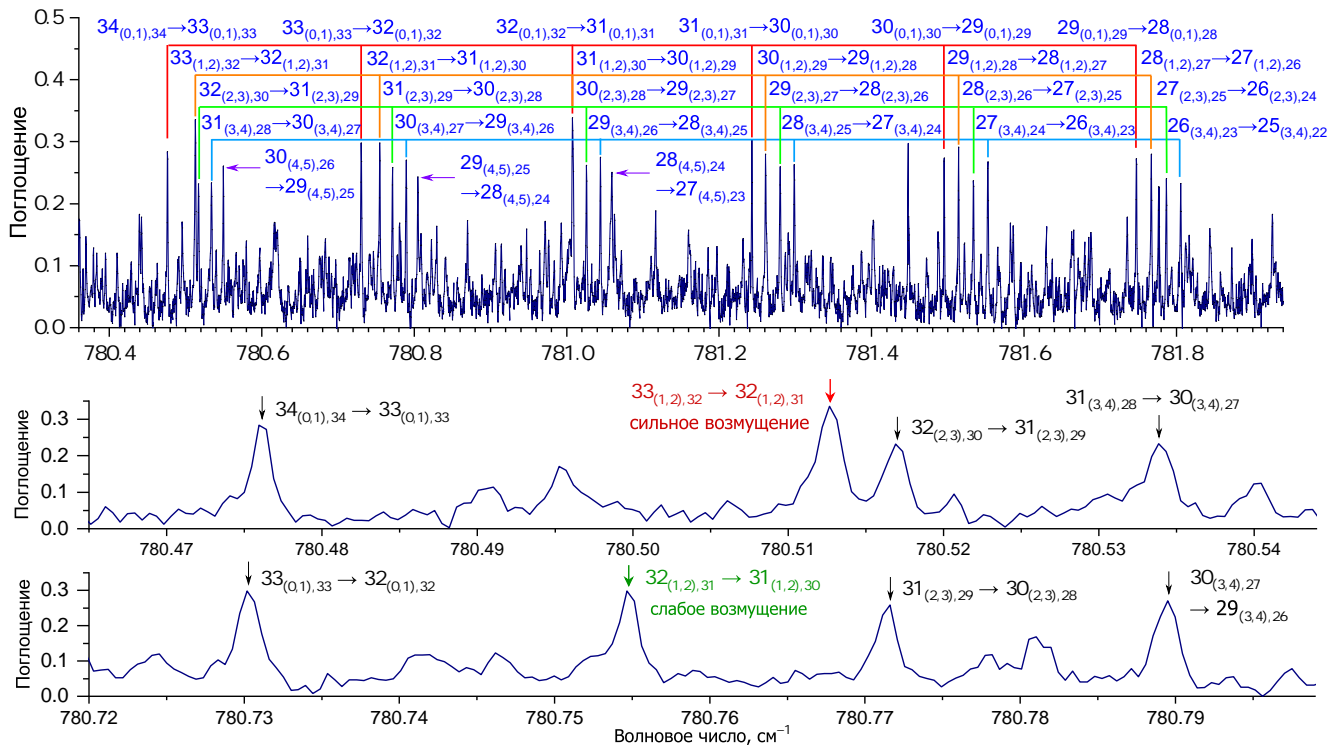


Рисунок 12. Характеристические группы линий полосы  $\nu_4$  изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ : фрагмент  $P$ -ветви с 6 группами (вверху) и сопоставление двух отдельных групп (внизу). Вырожденные дублеты переходов с одинаковыми значениями  $K'_a$  обозначены одним цветом.

$\sigma_{i,calc}$  по формулам из работы [103] изотопологов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , и затем были использованы для перерасчёта литературных постоянных  $\sigma_{i,lit}^v$  из работы [34] по простым изотопическим соотношениям:

$$^{13,35}\sigma_i^v = ^{12,35}\sigma_{i,lit}^v ( ^{13,35}\sigma_{i,calc} / ^{12,35}\sigma_{i,calc} ) \quad (4.9)$$

Сначала использовалась модель изолированного верхнего колебательного состояния, на основе которой выполнялась стандартная итерационная процедура предсказания центров неидентифицированных линий с их последующим отнесением и включением новых эмпирических энергий соответствующих верхних уровней в решение обратной задачи. При построении промежуточных расчётных списков линий и симуляции контуров использовались неэмпирические интенсивности и предсказанные эмпирическим эффективным гамильтонианом энергии в соответствии с методикой, аналогичной описанной в разделе 4.4.

Помимо итерационного полуэмпирического предсказания частот и интенсивностей неидентифицированных переходов при анализе использовались принцип комбинационных разностей основного состояния и диаграммы Лумиса-Вуда. Принцип комбинационных разностей в основном использовался для валидации отнесённых линий и поиска переходов «партнёров» в других ветвях. Диаграммы Лумиса-Вуда позволяли контролировать эффект центробежного искажения и резонансных возмущений на положение центров линий. На диаграммы Лумиса-Вуда сначала нано-

сились частоты, предсказанные при помощи эмпирического эффективного гамильтониана, после чего в близлежащей относительно расчёта спектральной области выполнялась идентификация соответствующих переходов, которые также добавлялись на диаграммы. Такой подход позволяет визуализировать систематические отклонения расчётных частот колебательно-вращательных переходов от экспериментальных, благодаря чему было возможно сократить необходимое число промежуточных этапов экстраполяции без потери в точности идентификации, что в итоге позволило значительно ускорить процесс интерпретации спектра. В качестве иллюстрации на рисунке 13 приведены диаграммы Лумиса-Вуда для  $P$  и  $R$ -ветвей изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  для  $K'_a = 1$ .

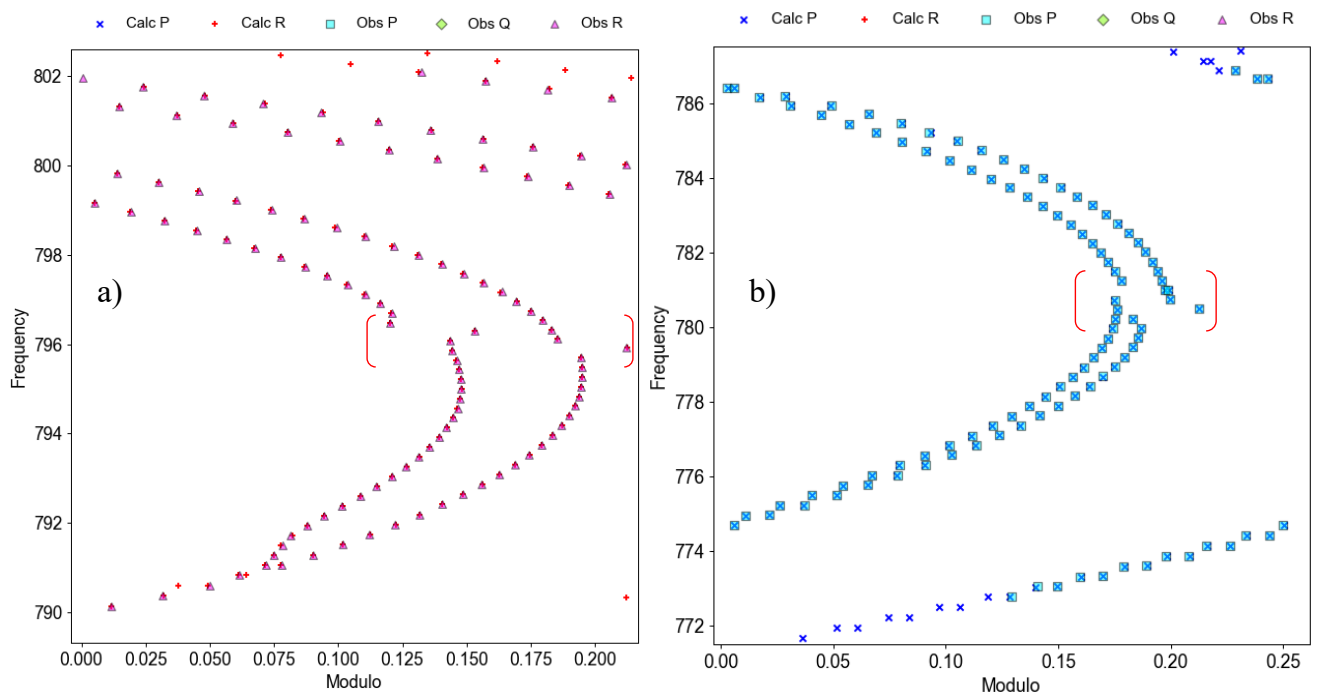


Рисунок 13. Диаграммы Лумиса-Вуда полосы  $\nu_4$  изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  для переходов при  $K'_a = 1$ . Слева диаграмма для переходов  $R$ -ветви при ширине частотного диапазона сектора равной  $0.215 \text{ см}^{-1}$ ; справа диаграмма для переходов  $P$ -ветви при ширине сектора  $0.255 \text{ см}^{-1}$ . Красные скобки указывают на область диаграмм с верхними уровнями, которые сильно возмущены резонансом Кориолиса  $\nu_4/\nu_6 + \nu_9$ .

Эффективная модель изолированной полосы  $\nu_4$  позволила воспроизвести и надёжно предсказать энергии верхних вращательных состояний в весьма ограниченном диапазоне квантовых чисел  $J'$  и  $K'_a$ . Начиная с  $J' \geq 30$ ,  $K'_a \geq 0$  невязка между уровнями, найденными из идентификации и предсказанными изолированной эмпирической моделью сильно возрастала, а варьирование квартичных постоянных не привело к её значительному уменьшению. Подгонку с такими уровнями удалось значительно улучшить при включении в модель тёмного состояния  $\nu_6 + \nu_9$  симметрии  $A''$ , которое связано с  $\nu_4$  резонансом Кориолиса  $\nu_4/\nu_6 + \nu_9$ . Начальное значение центра  $\nu_6 + \nu_9$  было рассчитано методом CVPT(4), а значения диагональных эффективных постоянных (4.7) были рас-

считаны с использованием изотопических соотношений (4.9). Эффект резонансного возмущения хорошо виден на диаграмме Лумиса-Вуда, представленной на рисунке 13. Для моделирования резонанса Кориолиса в эффективную модель были включены следующие резонансные операторы:

$$\hat{H}_{Cor}^{v_4, v_6+v_9} = iC_y \hat{J}_y + iC_{yJ} \hat{J}_y \hat{\mathbf{J}}^2 + iC_{yJJ} \hat{J}_y \hat{\mathbf{J}}^4 \quad (4.10)$$

В результате анализа было идентифицировано 3758 колебательно-вращательных переходов  $a$ -типа ( $\Delta K_a = 0$ ,  $\Delta K_c = \pm 1$ ) полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  с максимальными значениями квантовых чисел верхних уровней  $J'_{max} = 65$  и  $K'_{a,max} = 39$ . Из идентифицированных переходов и уровней основного колебательного состояния, рассчитанных по эмпирическому гамильтониану из работы [36] было получено 2112 эмпирических энергий верхнего колебательного состояния полосы  $\nu_4$ . На рисунке 14 представлена диаграмма покрытия вращательных квантовых чисел  $J'$  и  $K'_a$  верхних уровней идентифицированных переходов.  $Q$ -ветвь данной полосы имеет чётко выраженную хорошо разрешённую вращательную структуру, при этом её наиболее интенсивными переходами являются дублеты общего вида  $J_{K_a=J,(0,1)} \rightarrow J_{K_a=J,(1,0)}$ . Благодаря этому на рисунке можно наблюдать практически полностью заполненную диагональ, уровни которой получены из этих дублетов.

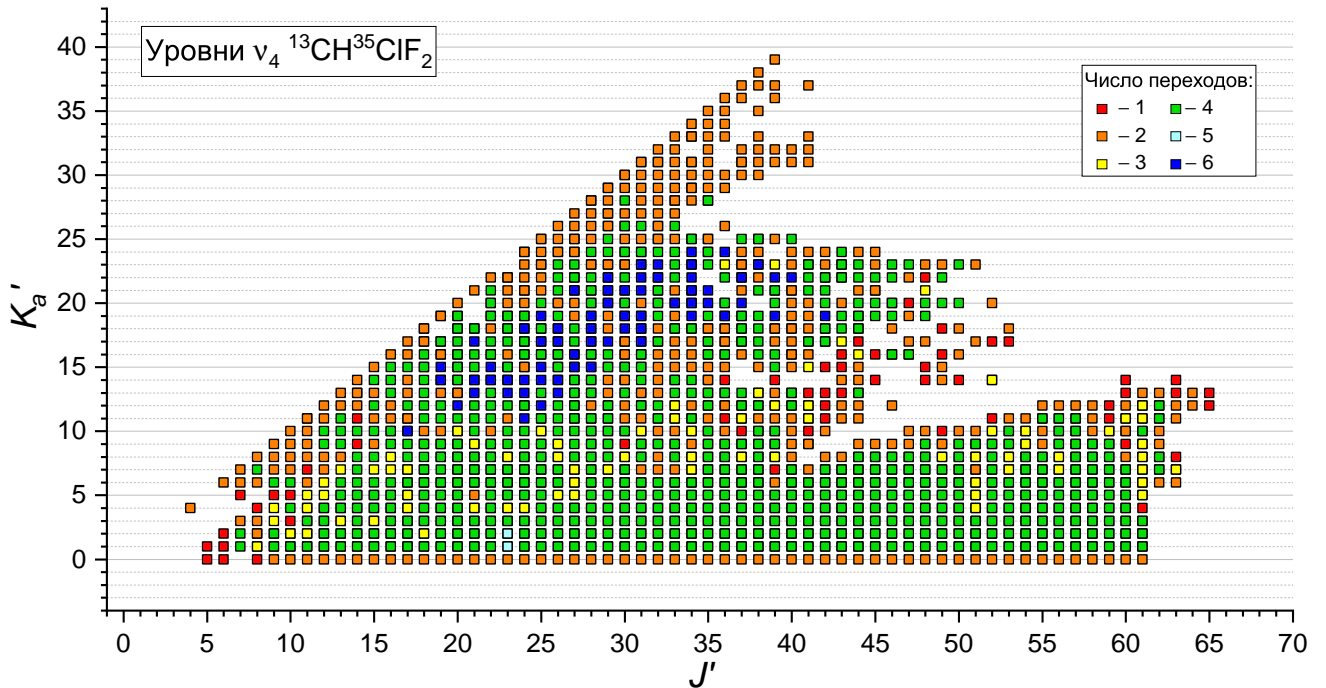


Рисунок 14. Покрытие верхних энергетических уровней ( $J'$ ,  $K'_a$ ) идентифицированных переходов полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Цветами обозначено число идентифицированных переходов на уровни с соответствующими  $J'$  и  $K'_a$ .

Все полученные верхние эмпирические уровни были включены в подгонку итогового эф-

эффективного гамильтониана. При подгонке варьировались три эффективные постоянные резонанса Кориолиса (4.10); центр полосы, вращательные постоянные и квартичные постоянные центробежного искажения  $\nu_4$ , а также центр полосы и вращательные постоянные тёмного состояния  $\nu_6 + \nu_9$ . Эффективные постоянные эмпирического гамильтониана приведены в таблице 14. Заметим, что при добавлении к использованной модели других резонансных постоянных наибольший, но при этом сопоставимый по величине эффект на уменьшение среднеквадратичного отклонения давали постоянные  $C_{yK}$ ,  $C_{xz}$  и  $C_{xzJ}$ , которые соответствуют операторам  $iC_{yK}[\hat{J}_y, \hat{J}_z^2]_+$ ,  $C_{xz}[\hat{J}_x, \hat{J}_z]_+$  и  $C_{xzJ}\hat{J}^2[\hat{J}_x, \hat{J}_z]_+$ . Однако этот эффект был недостаточно выраженным и приводил к уменьшению среднеквадратичного отклонения всего лишь на 1–2 %, а доверительный интервал этих постоянных был около 10% от их значения, в связи с чем было принято решение не включать дополнительные резонансные постоянные в итоговую эффективную модель.

Таблица 14. Спектроскопические постоянные полос  $\nu_4$  и  $\nu_6 + \nu_9$   $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

Парам.	$10^n$	Основное <sup>a</sup> состояние	Расчёт, $r_e^b$	$\nu_4^c$	$\nu_6 + \nu_9^c$
$\tilde{\nu}_0$	1	–	–	788.893207(21)	777.17029(78)
$A$	1	0.34037521	0.34069241	0.34022437(10)	0.34115577(90)
$B$	1	0.16164590	0.16017419	0.160757376(55)	0.16144598(50)
$C$	1	0.11685917	0.11613452	0.116333487(98)	0.1165812(10)
$\Delta_J$	$\times 10^6$	0.05169510	0.05003691	0.049355(34)	<i>0.05169616</i>
$\Delta_{JK}$	$\times 10^6$	0.15264427	0.15249864	0.16298(11)	<i>0.15269803</i>
$\Delta_K$	$\times 10^6$	0.16019983	0.15243546	0.15095(10)	<i>0.16022495</i>
$\delta_J$	$\times 10^6$	0.01449299	0.01389507	0.015440(14)	<i>0.01449773</i>
$\delta_K$	$\times 10^6$	0.16556787	0.16067782	0.16487(11)	<i>0.16566513</i>
$H_J$	$\times 10^{12}$	0.02004720	0.02075910	<i>0.02233044</i>	<i>0.02233044</i>
$H_{JK}$	$\times 10^{12}$	0.28986720	0.35625296	<i>0.33256460</i>	<i>0.33256460</i>
$H_{KJ}$	$\times 10^{12}$	-0.03435710	-0.07902469	<i>-0.03417496</i>	<i>-0.03417496</i>
$H_K$	$\times 10^{12}$	0.18612877	0.11772497	<i>0.09449981</i>	<i>0.09449981</i>
$h_J$	$\times 10^{12}$	0.01027377	0.00981708	<i>0.01043157</i>	<i>0.01043157</i>
$h_{JK}$	$\times 10^{12}$	0.18079174	0.19204289	<i>0.17800866</i>	<i>0.17800866</i>
$h_K$	$\times 10^{12}$	2.43468433	2.98440557	<i>3.01217068</i>	<i>3.01217068</i>
$C_y$	$\times 10^2$			5.0647(10)	
$C_{yJ}$	$\times 10^6$			-1.4563(78)	
$C_{yJJ}$	$\times 10^{11}$			2.97(11)	
RMSD	$\times 10^4$	2.65			
$N_{\text{empir.}}$				2112	

<sup>a</sup> Постоянные взяты из [36].

<sup>b</sup> Равновесные постоянные были получены по формулам из работы [103] по гибриднему расчёту CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z & CCSD(T)/cc-pVTZ.

<sup>c</sup> Выделенные курсивом постоянные были получены по соотношению (4.9) с использованием постоянных из [34].

Для демонстрации необходимости учёта резонанса Кориолиса для воспроизведения эмпирических уровней была выполнена дополнительная подгонка изолированной эффективной модели

полосы  $\nu_4$ , в которой также варьировались только вращательные и квартичные диагональные постоянные. Распределение невязок резонансной диады и модели изолированной полосы представлено на рисунке 15. На нём хорошо видны отдельные прогрессии наибольших невязок изолированной модели. Исключение резонансного взаимодействия критически ухудшает воспроизведение эмпирических энергий и приводит к увеличению значения среднеквадратичного отклонения (RMSD) более чем в 200 раз. Для ознакомления в таблице 15 приведены некоторые эмпирические верхние уровни полосы  $\nu_4$ , упорядоченные по возрастанию квантовых чисел  $J$  и  $K_a$ .

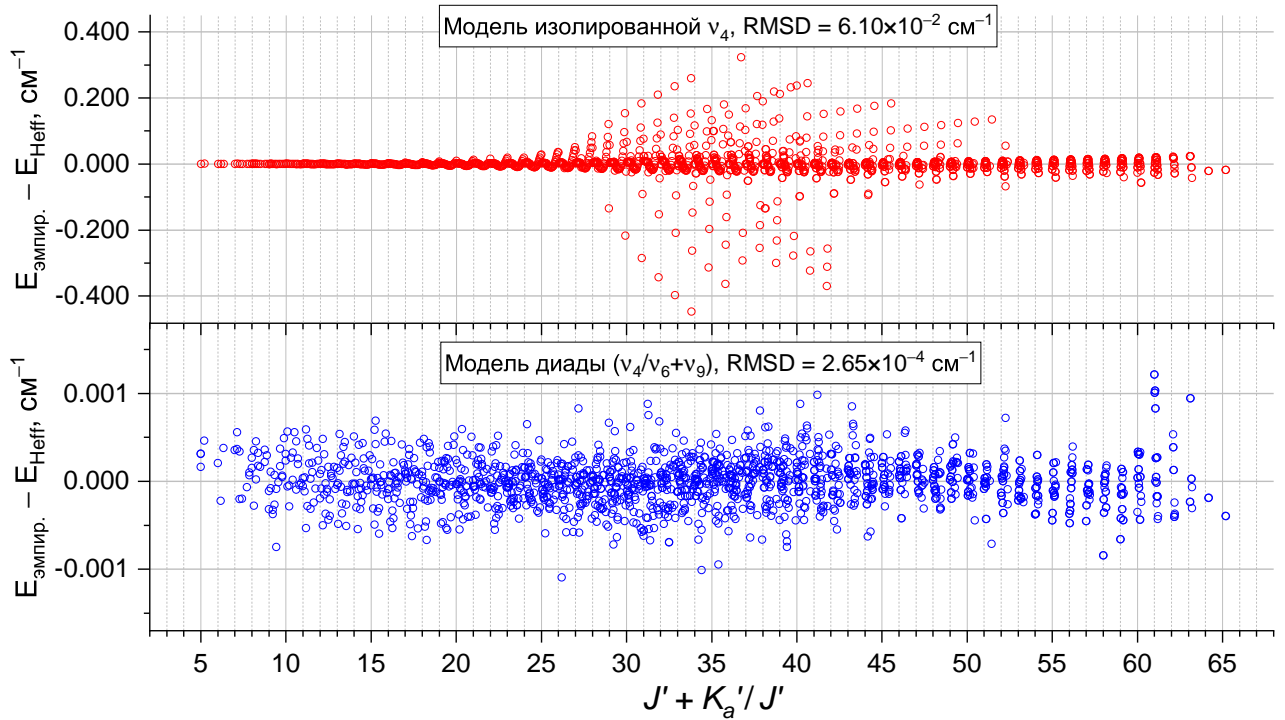


Рисунок 15. Невязки между эмпирическими верхними уровнями полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и энергиями, полученными из эффективного гамильтониана изолированной полосы (вверху) и взаимодействующей диады (внизу).

Таблица 15. Эмпирические энергии верхних состояний полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$
4 4 1	794.89728	-	13 11 3	838.59576	1.1	19 3 17	841.95371	0.4	23 17 7	924.03567	1.6	27 11 16	919.90910	2.5	30 22 8	1015.98474	0.8
4 4 0	794.89721	-	13 13 0	848.19920	-	19 5 14	849.27566	2.0	23 19 4	938.40598	1.6	27 14 14	934.35673	0.2	30 25 6	1044.17360	-
5 0 5	792.84716	-	14 0 14	814.74107	0.4	19 8 12	855.35289	2.6	23 22 1	962.98838	-	27 16 11	946.17558	2.1	30 28 3	1075.68498	0.6
5 1 5	792.88191	-	14 3 12	819.64387	2.8	19 11 9	866.44604	0.5	24 0 24	861.18235	0.2	27 19 8	967.03087	-	30 30 0	1098.98777	-
6 0 6	794.35437	-	14 5 9	823.88548	1.6	19 13 6	875.96728	-	24 3 22	870.08627	1.8	27 22 6	991.56957	0.8	31 0 31	907.56967	0.5
6 6 0	801.98096	-	14 8 6	831.19052	1.8	19 16 4	893.32480	-	24 6 19	881.06042	1.7	27 25 3	1019.75267	-	31 3 29	919.24782	0.1
7 1 7	796.10001	2.5	14 12 3	847.11731	-	19 19 0	914.32253	-	24 8 16	887.38380	0.3	27 27 0	1040.49393	-	31 6 26	934.51684	2.0
7 3 4	798.68138	2.2	14 14 0	857.52077	-	20 0 20	839.81026	0.7	24 11 14	897.62956	0.9	28 0 28	886.28056	0.1	31 9 23	946.54477	1.3
7 7 0	806.54305	-	15 0 15	818.33686	0.2	20 3 17	850.29291	2.7	24 14 11	912.30944	2.4	28 3 25	901.58899	0.5	31 12 19	958.04686	1.3
8 0 8	798.05804	-	15 3 13	823.63746	-	20 6 15	855.73256	3.8	24 16 8	924.20848	0.9	28 6 23	910.22016	1.4	31 15 17	973.46741	0.3
8 2 6	800.28396	-	15 5 10	828.33738	4.7	20 9 12	864.30451	3.0	24 19 6	945.13536	1.6	28 9 20	920.64464	0.5	31 18 14	992.90378	1.6
8 6 2	806.18841	-	15 8 8	835.43351	1.0	20 12 9	876.63676	2.3	24 22 3	969.70891	-	28 11 17	927.94601	3.1	31 20 11	1007.97092	-
8 8 0	811.78511	-	15 10 5	842.55198	0.6	20 15 6	892.74458	1.9	24 24 0	988.09459	-	28 14 14	942.28982	0.6	31 23 8	1033.67288	0.7
9 0 9	800.25653	2.4	15 13 3	856.31925	-	20 17 3	905.52323	0.5	25 0 25	867.10748	0.2	28 17 11	960.60222	2.2	31 26 6	1063.13244	2.9
9 2 7	802.92121	2.1	15 15 0	867.52231	-	20 20 0	927.71974	-	25 3 22	880.61292	2.1	28 20 9	982.66640	1.4	31 29 3	1095.78105	-
9 4 5	804.83993	0.4	16 0 16	822.16547	0.3	21 0 21	844.80382	1.4	25 6 20	887.99773	3.2	28 23 6	1008.41178	-	31 31 0	1119.84024	-
9 7 2	811.30906	-	16 3 14	827.86721	3.0	21 3 19	852.50824	0.9	25 9 17	897.27816	0.5	28 25 3	1027.61062	-	32 0 32	915.10055	0.7
9 9 0	817.70834	-	16 6 11	834.59542	1.3	21 6 15	863.05001	1.1	25 11 14	904.75457	2.0	28 28 0	1059.31505	-	32 3 30	927.20425	0.5
10 0 10	802.68818	0.3	16 8 8	839.97025	2.6	21 9 13	870.29685	0.4	25 14 11	919.36777	1.8	29 0 29	893.13753	0.3	32 6 27	943.08098	2.5
10 2 8	805.80800	-	16 11 6	851.23009	-	21 11 10	878.03913	1.6	25 17 9	937.80245	1.6	29 3 27	904.03706	0.9	32 9 23	957.93745	0.5
10 5 6	809.37718	-	16 14 3	866.20015	2.0	21 14 8	892.86968	1.4	25 20 6	959.93247	1.2	29 6 24	918.08143	2.9	32 13 20	971.86385	0.5
10 8 3	817.11031	0.2	16 16 0	878.20377	-	21 17 5	911.41018	2.0	25 22 3	976.71234	-	29 8 21	927.85723	3.7	32 16 17	988.58152	-
10 10 0	824.31089	-	17 0 17	826.22737	0.9	21 21 0	941.79586	-	25 25 0	1004.88331	-	29 11 19	936.26606	0.1	32 19 14	1009.24786	3.6
11 0 11	805.35175	1.5	17 3 14	834.85555	2.6	22 0 22	850.03031	0.1	26 0 26	873.26561	0.0	29 13 16	945.30115	-	32 21 11	1025.12551	3.2
11 3 9	809.09558	3.3	17 6 12	839.46100	1.1	22 3 19	861.72633	0.3	26 3 24	882.96824	0.7	29 16 13	962.26494	0.1	32 24 8	1052.05447	1.6
11 5 6	812.53394	-	17 9 9	848.11128	2.7	22 6 17	867.90064	0.6	26 5 21	895.14439	1.4	29 19 11	983.05624	-	32 27 6	1082.06163	-
11 9 3	823.59235	-	17 12 6	860.58884	0.2	22 8 14	873.56751	4.5	26 8 18	902.61206	-	29 21 8	998.98405	6.4	32 30 3	1116.52961	-
11 11 0	831.59340	-	17 14 3	870.96446	-	22 11 11	884.27378	0.9	26 11 16	912.17722	0.4	29 24 6	1025.94361	2.9	32 32 0	1141.36765	-
12 0 12	808.24869	3.0	17 17 0	889.56420	-	22 14 8	899.06156	2.0	26 13 13	921.42808	4.1	29 27 3	1056.18526	-	33 0 33	922.88915	1.5
12 3 10	812.36941	1.7	18 0 18	830.52202	0.8	22 17 6	917.58066	1.2	26 16 11	938.56531	2.8	29 29 0	1078.81361	-	33 3 31	935.40226	0.3
12 5 7	815.99081	-	18 3 16	837.02444	1.1	22 19 3	931.96036	3.6	26 18 8	952.07638	2.8	30 0 30	900.22791	0.3	33 6 28	951.87720	0.0
12 7 5	820.60264	-	18 5 13	843.61110	1.8	22 22 0	956.55030	-	26 21 5	975.41069	1.7	30 3 28	911.52576	0.1	33 9 25	965.13077	2.4
12 10 3	830.75388	6.3	18 8 11	849.92787	1.9	23 0 23	855.48977	0.1	26 24 3	1002.38499	-	30 6 25	926.18375	2.0	33 12 22	976.75143	-
12 12 0	839.55640	-	18 11 8	861.08552	1.8	23 3 20	867.79039	2.7	26 26 0	1022.35009	-	30 8 22	936.80345	-	33 15 19	991.94006	-
13 0 13	811.37832	1.4	18 13 5	870.62769	0.6	23 6 18	874.35979	1.7	27 0 27	879.65657	0.1	30 12 19	949.13710	-	33 17 16	1004.38285	-
13 3 11	815.88671	2.7	18 16 3	888.00113	1.4	23 8 15	880.29998	-	27 3 25	889.75834	0.4	30 14 16	959.03990	-	33 20 14	1026.27469	2.9
13 5 8	819.77182	1.5	18 18 0	901.60384	-	23 11 12	890.80427	-	27 6 22	902.57729	-	30 17 13	977.24334	-	33 23 11	1051.93712	0.9
13 8 5	827.23784	-	19 0 19	835.04965	0.8	23 14 9	905.54109	0.8	27 8 19	910.73136	0.9	30 20 11	999.24948	3.2	33 25 8	1071.14419	-

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы 15

$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$	$J K_a K_c$	$E_{\text{эмпир.}}$	$\sigma^a$
33 28 6	1102.40841	-	37 0 37	956.36763	0.8	40 13 28	1056.16827	2.7	44 21 23	1155.65726	-	50 6 45	1136.83225	0.8	57 3 55	1201.58029	0.0
33 31 3	1137.94676	-	37 3 34	977.05008	1.3	40 16 24	1071.78102	-	44 24 20	1182.22836	-	50 8 42	1160.71864	1.6	57 5 53	1222.47596	1.2
33 33 0	1163.57125	-	37 6 32	989.40996	0.9	40 19 22	1091.85179	-	45 0 45	1034.48631	0.3	50 18 33	1215.06091	-	57 7 50	1251.56760	0.5
34 0 34	930.90994	1.1	37 8 29	1005.16094	-	40 22 19	1115.97211	0.2	45 3 43	1051.75070	0.6	50 23 27	1253.72415	0.1	57 9 48	1269.34242	1.4
34 3 32	943.76757	1.2	37 12 26	1017.86394	1.4	40 25 16	1144.03966	0.8	45 5 40	1075.46709	0.5	51 0 51	1102.83660	0.3	57 12 46	1285.67292	1.3
34 6 29	960.90543	0.2	37 17 21	1044.67062	0.7	40 32 8	1222.81271	-	45 8 37	1096.25053	2.6	51 3 48	1131.88644	0.6	58 0 58	1193.14381	1.1
34 8 26	974.64941	-	37 19 18	1058.68525	2.5	41 0 41	993.56690	0.9	45 19 26	1153.04723	0.3	51 6 46	1149.80070	0.8	58 3 56	1215.57423	0.3
34 12 23	986.57128	0.2	37 22 16	1082.95434	2.0	41 3 39	1009.24014	1.3	45 22 24	1176.81604	1.8	51 8 43	1174.29870	0.7	58 5 53	1247.07343	1.5
34 15 20	1001.62216	-	37 25 13	1111.08452	3.5	41 6 36	1030.54404	1.1	45 24 21	1194.94960	-	51 23 28	1268.22172	-	58 8 50	1275.82174	0.9
34 18 17	1020.86759	0.8	37 32 6	1190.15322	-	41 10 32	1054.25892	-	46 0 46	1045.29726	0.5	52 0 52	1115.04128	0.7	58 12 47	1301.49730	2.6
34 20 14	1035.85886	1.9	37 37 0	1259.13936	-	41 15 27	1077.87276	1.1	46 3 44	1062.95939	0.7	52 3 50	1135.08845	1.8	59 0 59	1206.97338	0.2
34 23 11	1061.49729	2.2	38 0 38	965.31848	0.5	41 17 24	1089.71094	1.3	46 5 41	1087.27634	0.3	52 5 47	1163.00129	0.2	59 3 56	1240.79112	2.0
34 28 7	1111.88825	-	38 3 36	979.79714	0.7	41 20 21	1111.07414	-	46 8 39	1101.90748	0.4	52 8 44	1188.10955	0.1	59 6 54	1261.89660	1.3
34 31 4	1147.42282	-	38 6 33	999.17443	1.4	41 23 19	1136.45847	1.6	46 16 30	1147.01301	1.3	52 11 42	1203.08653	-	59 8 51	1291.24899	1.4
34 34 0	1186.45059	-	38 8 30	1015.76685	0.3	41 32 10	1234.26576	-	46 20 27	1173.60724	3.8	52 20 32	1258.53033	-	59 12 47	1325.54777	-
35 0 35	939.16332	0.5	38 11 28	1024.73861	1.7	41 37 4	1303.17416	-	46 23 23	1198.68177	1.2	53 0 53	1127.47810	0.2	60 0 60	1221.03505	0.0
35 3 32	958.75804	0.9	38 15 23	1043.36263	-	42 0 42	1003.44815	0.6	47 0 47	1056.34052	0.3	53 3 51	1147.92248	1.7	60 3 58	1244.25961	1.6
35 6 30	970.16746	2.0	38 18 21	1062.24130	1.2	42 3 40	1019.51952	0.6	47 3 44	1083.00411	1.0	53 5 49	1167.22685	0.3	60 5 56	1266.34793	0.1
35 9 27	984.68927	0.2	38 22 17	1093.67118	-	42 5 37	1041.42837	0.9	47 6 42	1099.31756	2.6	53 7 46	1193.90868	-	60 7 53	1297.24148	1.7
35 12 23	996.87101	2.1	38 24 14	1111.97247	-	42 8 35	1054.36093	1.3	47 9 39	1121.35616	0.0	53 9 44	1210.03991	0.3	60 10 50	1325.22027	-
35 15 20	1011.60367	-	38 31 8	1188.15478	-	42 17 26	1101.72309	2.1	47 19 29	1179.62295	-	53 18 35	1260.28070	2.3	60 14 47	1349.83253	-
35 18 18	1030.77146	-	38 35 4	1240.94144	-	42 19 23	1115.43737	2.3	47 23 24	1212.00159	2.2	54 0 54	1140.14702	0.6	61 0 61	1235.32990	0.8
35 21 15	1053.84790	4.3	38 38 0	1284.71779	-	42 22 21	1139.43448	2.7	48 0 48	1067.61600	0.9	54 3 52	1160.98852	0.3	61 3 59	1258.95048	0.7
35 25 11	1090.54478	-	39 0 39	974.50213	0.1	42 24 18	1157.65473	-	48 3 46	1086.07352	1.7	54 5 49	1190.09803	0.6	61 6 56	1292.23872	1.7
35 30 6	1144.96216	-	39 3 37	989.37922	0.4	43 0 43	1013.56161	0.1	48 5 43	1111.59042	0.2	54 8 46	1216.42324	0.1	61 8 54	1312.92855	0.3
35 32 3	1169.79233	-	39 5 34	1009.45078	0.6	43 3 41	1030.03088	0.6	48 8 40	1134.24765	0.3	54 11 44	1232.24518	1.0	61 10 51	1341.52033	0.7
35 35 0	1210.00456	-	39 9 30	1031.41721	2.3	43 5 38	1052.54353	0.0	48 15 33	1170.12172	-	55 0 55	1153.04816	1.2	61 13 49	1358.77301	2.7
36 0 36	947.64889	2.3	39 12 27	1041.31724	2.7	43 8 36	1065.92420	0.7	48 20 28	1200.70540	1.1	55 3 53	1174.28716	0.0	62 6 56	1318.45771	0.4
36 3 33	967.72242	0.4	39 16 24	1060.32947	2.9	43 15 29	1102.43441	-	48 23 25	1225.61485	-	55 5 50	1203.99411	0.4	62 8 54	1338.91780	1.0
36 6 31	979.66510	1.1	39 18 21	1073.32068	-	43 18 25	1120.61619	1.3	49 0 49	1079.12396	1.2	55 8 47	1230.92623	0.8	62 11 52	1358.04995	0.2
36 9 28	994.82036	1.0	39 21 19	1096.18465	0.1	43 22 22	1151.60280	3.4	49 3 47	1097.97888	0.7	55 12 44	1254.70891	0.5	62 13 50	1375.72731	0.3
36 13 24	1011.54857	1.3	39 25 14	1132.76832	-	43 24 19	1169.79663	1.0	49 5 44	1124.09557	0.6	56 0 56	1166.18153	0.3	63 6 57	1334.40662	1.2
36 16 21	1027.79071	0.7	39 36 4	1266.00534	-	44 0 44	1023.90777	0.9	49 7 42	1139.95101	1.9	56 3 54	1187.81751	1.7	63 11 52	1384.05067	0.1
36 19 18	1048.21561	1.6	39 39 0	1310.97141	-	44 3 41	1048.78056	0.3	49 10 40	1154.41304	-	56 5 52	1208.31561	1.4	63 14 50	1401.36234	-
36 23 14	1081.47728	0.1	40 0 40	983.91824	0.5	44 6 39	1063.88926	1.9	49 20 30	1214.70655	0.8	56 7 49	1236.80563	-	64 12 52	1410.32098	0.8
36 29 8	1143.17159	-	40 3 38	999.19348	0.3	44 9 36	1084.02130	4.2	49 23 26	1239.52257	-	56 9 47	1254.17153	1.0	64 13 52	1410.32099	0.8
36 33 3	1192.83543	-	40 5 35	1019.88763	1.4	44 15 30	1115.18421	1.6	50 0 50	1090.86420	0.2	56 12 45	1270.07752	0.8	65 12 53	1427.96050	-
36 36 0	1234.23470	-	40 9 31	1042.72348	2.9	44 19 26	1140.21136	3.0	50 3 48	1110.11632	0.7	57 0 57	1179.54681	0.8	65 13 53	1427.96051	-

<sup>a</sup>  $\sigma$  обозначает среднеквадратичное отклонение эмпирического уровня, определённого по нескольким переходам; значения приведены в  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.

На основании полученных эмпирических уровней и предсказанных методом CVPT(4) интенсивностей были построены списки колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_4$  изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Методика построения полуэмпирических списков линий идентична описанной в разделе 4.4, за исключением того, что расчёт по эмпирическому гамильтониану отсутствующих эмпирических уровней не проводился. При условной спиновой статистике в зависимости от чётности  $K_a$  и  $K_c$  равной  $g_{ee} = g_{eo} = g_{oe} = g_{oo} = 1$  рассчитанная в приближении гармонического осциллятора – жёсткого ротатора функция состояний составила  $Q(T = 296\text{K}) = 99373$ . В итоговый полуэмпирический список линий вошло 12098 перехода полосы  $\nu_4$ . В таблицах 16, 17 и 18 представлены наиболее интенсивные переходы  $P$ ,  $Q$  и  $R$ -ветвей из построенного списка линий.

Для моделирования контуров линий использовался профиль Гаусса с фиксированной величиной ширины на полувысоте (FWHM) равной  $0.0016\text{ см}^{-1}$ . На рисунке 16 представлено сопоставление фрагмента экспериментального спектра обогащённой по  $^{13}\text{C}$  смеси четырёх изотопологов дифторхлорметана и симуляции полуэмпирических списков линий полос  $\nu_4$  молекул  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  с некоторыми отнесениями квантовых чисел. Полученная симуляция обеспечивает достаточную точность воспроизведения интенсивностей и положений линий, что позволило использовать её в качестве надёжной основы для колебательно-вращательного анализа в дополнение к принципу комбинационных разностей основного состояния и методу диаграмм Лумиса-Вуда.

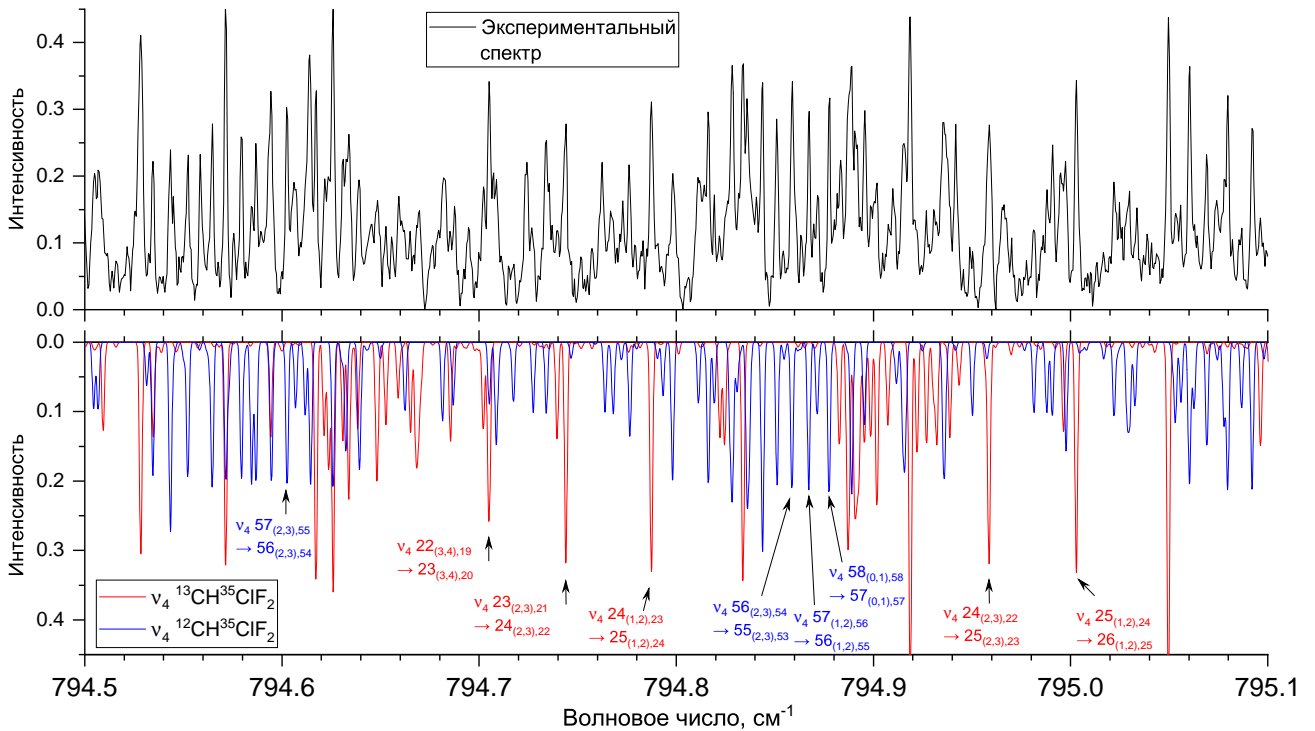


Рисунок 16. Сопоставление экспериментального спектра и симуляций полос  $\nu_4$  основного изотополога и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , которые были построены из полуэмпирических списков линий.

Таблица 16. Фрагмент полуэмпирического списка линий  $P$ -ветви полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .

$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$
781.74727	$3.176 \times 10^{-21}$	29	1	29	28	1	28	780.75477	$3.005 \times 10^{-21}$	32	1	31	31	1	30	783.27006	$2.864 \times 10^{-21}$	22	2	21	21	2	20
781.74727	$3.176 \times 10^{-21}$	29	0	29	28	0	28	780.75477	$3.005 \times 10^{-21}$	32	2	31	31	2	30	783.27005	$2.864 \times 10^{-21}$	22	1	21	21	1	20
781.9989	$3.172 \times 10^{-21}$	28	1	28	27	1	27	782.52123	$2.988 \times 10^{-21}$	25	2	24	24	2	23	779.19079	$2.857 \times 10^{-21}$	39	0	39	38	0	38
781.9989	$3.172 \times 10^{-21}$	28	0	28	27	0	27	782.52123	$2.988 \times 10^{-21}$	25	1	24	24	1	23	779.19079	$2.857 \times 10^{-21}$	39	1	39	38	1	38
781.49514	$3.171 \times 10^{-21}$	30	1	30	29	1	29	783.49609	$2.983 \times 10^{-21}$	22	1	22	21	1	21	783.99013	$2.853 \times 10^{-21}$	20	1	20	19	1	19
781.49514	$3.171 \times 10^{-21}$	30	0	30	29	0	29	783.49609	$2.983 \times 10^{-21}$	22	0	22	21	0	21	780.26352	$2.853 \times 10^{-21}$	33	2	31	32	2	30
781.24297	$3.161 \times 10^{-21}$	31	0	31	30	0	30	780.51273	$2.981 \times 10^{-21}$	33	2	32	32	2	31	780.26352	$2.853 \times 10^{-21}$	33	3	31	32	3	30
782.25007	$3.161 \times 10^{-21}$	27	0	27	26	0	26	780.51273	$2.981 \times 10^{-21}$	33	1	32	32	1	31	783.99013	$2.853 \times 10^{-21}$	20	0	20	19	0	19
781.24297	$3.161 \times 10^{-21}$	31	1	31	30	1	30	779.70702	$2.964 \times 10^{-21}$	37	0	37	36	0	36	782.54216	$2.842 \times 10^{-21}$	24	3	22	23	3	21
782.25007	$3.161 \times 10^{-21}$	27	1	27	26	1	26	779.70702	$2.964 \times 10^{-21}$	37	1	37	36	1	36	782.54212	$2.842 \times 10^{-21}$	24	2	22	23	2	21
781.00874	$3.143 \times 10^{-21}$	32	1	32	31	1	31	782.77144	$2.955 \times 10^{-21}$	24	1	23	23	1	22	779.46314	$2.825 \times 10^{-21}$	37	2	36	36	2	35
781.00874	$3.143 \times 10^{-21}$	32	0	32	31	0	31	782.77144	$2.955 \times 10^{-21}$	24	2	23	23	2	22	779.46314	$2.825 \times 10^{-21}$	37	1	36	36	1	35
782.50057	$3.142 \times 10^{-21}$	26	1	26	25	1	25	780.22802	$2.95 \times 10^{-21}$	34	1	33	33	1	32	780.01832	$2.822 \times 10^{-21}$	34	2	32	33	2	31
782.50057	$3.142 \times 10^{-21}$	26	0	26	25	0	25	780.22802	$2.95 \times 10^{-21}$	34	2	33	33	2	32	780.01832	$2.822 \times 10^{-21}$	34	3	32	33	3	31
780.7302	$3.119 \times 10^{-21}$	33	1	33	32	1	32	783.74342	$2.923 \times 10^{-21}$	21	0	21	20	0	20	781.29865	$2.807 \times 10^{-21}$	28	4	25	27	4	24
780.7302	$3.119 \times 10^{-21}$	33	0	33	32	0	32	783.74342	$2.923 \times 10^{-21}$	21	1	21	20	1	20	781.29861	$2.806 \times 10^{-21}$	28	3	25	27	3	24
782.75055	$3.115 \times 10^{-21}$	25	1	25	24	1	24	781.53369	$2.918 \times 10^{-21}$	28	2	26	27	2	25	783.51831	$2.806 \times 10^{-21}$	21	2	20	20	2	19
782.75055	$3.115 \times 10^{-21}$	25	0	25	24	0	24	781.27996	$2.918 \times 10^{-21}$	29	2	27	28	2	26	783.5183	$2.806 \times 10^{-21}$	21	1	20	20	1	19
780.47598	$3.089 \times 10^{-21}$	34	1	34	33	1	33	781.27996	$2.918 \times 10^{-21}$	29	3	27	28	3	26	781.04431	$2.806 \times 10^{-21}$	29	3	26	28	3	25
780.47598	$3.089 \times 10^{-21}$	34	0	34	33	0	33	781.53369	$2.918 \times 10^{-21}$	28	3	26	27	3	25	782.79258	$2.803 \times 10^{-21}$	23	3	21	22	3	20
782.99954	$3.079 \times 10^{-21}$	24	0	24	23	0	23	783.02098	$2.914 \times 10^{-21}$	23	2	22	22	2	21	782.79109	$2.803 \times 10^{-21}$	23	2	21	22	2	20
782.99954	$3.079 \times 10^{-21}$	24	1	24	23	1	23	783.02097	$2.914 \times 10^{-21}$	23	1	22	22	1	21	781.55247	$2.802 \times 10^{-21}$	27	3	24	26	3	23
780.22056	$3.053 \times 10^{-21}$	35	1	35	34	1	34	779.4495	$2.913 \times 10^{-21}$	38	0	38	37	0	37	781.55255	$2.801 \times 10^{-21}$	27	4	24	26	4	23
780.22056	$3.053 \times 10^{-21}$	35	0	35	34	0	34	779.4495	$2.913 \times 10^{-21}$	38	1	38	37	1	37	778.93161	$2.798 \times 10^{-21}$	40	0	40	39	0	39
781.51406	$3.041 \times 10^{-21}$	29	1	28	28	1	27	779.97674	$2.913 \times 10^{-21}$	35	1	34	34	1	33	780.78933	$2.798 \times 10^{-21}$	30	3	27	29	3	26
781.51406	$3.041 \times 10^{-21}$	29	2	28	28	2	27	779.97674	$2.913 \times 10^{-21}$	35	2	34	34	2	33	780.78934	$2.798 \times 10^{-21}$	30	4	27	29	4	26
781.76672	$3.039 \times 10^{-21}$	28	1	27	27	1	26	781.026	$2.912 \times 10^{-21}$	30	3	28	29	3	27	778.93161	$2.798 \times 10^{-21}$	40	1	40	39	1	39
781.76672	$3.039 \times 10^{-21}$	28	2	27	27	2	26	781.026	$2.912 \times 10^{-21}$	30	2	28	29	2	27	781.80555	$2.789 \times 10^{-21}$	26	4	23	25	4	22
781.26098	$3.036 \times 10^{-21}$	30	2	29	29	2	28	781.78676	$2.908 \times 10^{-21}$	27	2	25	26	2	24	781.80538	$2.789 \times 10^{-21}$	26	3	23	25	3	22
781.26098	$3.036 \times 10^{-21}$	30	1	29	29	1	28	781.78676	$2.902 \times 10^{-21}$	27	3	25	26	3	24	779.70713	$2.785 \times 10^{-21}$	35	3	33	34	3	32
783.24811	$3.036 \times 10^{-21}$	23	0	23	22	0	22	780.77147	$2.898 \times 10^{-21}$	31	3	29	30	3	28	779.70713	$2.785 \times 10^{-21}$	35	2	33	34	2	32
783.24811	$3.036 \times 10^{-21}$	23	1	23	22	1	22	780.77147	$2.898 \times 10^{-21}$	31	2	29	30	2	28	780.53392	$2.784 \times 10^{-21}$	31	4	28	30	4	27
782.01872	$3.03 \times 10^{-21}$	27	1	26	26	1	25	782.03905	$2.895 \times 10^{-21}$	26	3	24	25	3	23	780.53392	$2.784 \times 10^{-21}$	31	3	28	30	3	27
782.01872	$3.03 \times 10^{-21}$	27	2	26	26	2	25	782.03905	$2.895 \times 10^{-21}$	26	2	24	25	2	23	779.20453	$2.775 \times 10^{-21}$	38	2	37	37	2	36
781.00737	$3.024 \times 10^{-21}$	31	2	30	30	2	29	780.51698	$2.879 \times 10^{-21}$	32	2	30	31	2	29	779.20453	$2.775 \times 10^{-21}$	38	1	37	37	1	36
781.00737	$3.024 \times 10^{-21}$	31	1	30	30	1	29	780.51698	$2.879 \times 10^{-21}$	32	3	30	31	3	29	784.23622	$2.775 \times 10^{-21}$	19	1	19	18	1	18
782.27019	$3.013 \times 10^{-21}$	26	1	25	25	1	24	782.29108	$2.872 \times 10^{-21}$	25	3	23	24	3	22	784.23622	$2.775 \times 10^{-21}$	19	0	19	18	0	18
782.27019	$3.013 \times 10^{-21}$	26	2	25	25	2	24	779.72068	$2.872 \times 10^{-21}$	36	2	35	35	2	34	782.05762	$2.769 \times 10^{-21}$	25	3	22	24	3	21
779.96436	$3.011 \times 10^{-21}$	36	0	36	35	0	35	782.29106	$2.872 \times 10^{-21}$	25	2	23	24	2	22	782.06175	$2.769 \times 10^{-21}$	25	4	22	24	4	21
779.96436	$3.011 \times 10^{-21}$	36	1	36	35	1	35	779.72068	$2.872 \times 10^{-21}$	36	1	35	35	1	34	780.2784	$2.763 \times 10^{-21}$	32	3	29	31	3	28

Таблица 17. Фрагмент полуэмпирического списка линий Q-ветви полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .

$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$
788.83253	$3.839 \times 10^{-21}$	18	18	0	18	18	1	788.79614	$3.269 \times 10^{-21}$	19	17	3	19	17	2	788.75005	$2.998 \times 10^{-21}$	23	20	4	23	20	3
788.83253	$3.839 \times 10^{-21}$	18	18	1	18	18	0	788.79614	$3.269 \times 10^{-21}$	19	17	2	19	17	3	788.75005	$2.998 \times 10^{-21}$	23	20	3	23	20	4
788.83843	$3.838 \times 10^{-21}$	17	17	1	17	17	0	788.78252	$3.257 \times 10^{-21}$	25	25	0	25	25	1	788.78077	$2.986 \times 10^{-21}$	19	16	3	19	16	4
788.83843	$3.838 \times 10^{-21}$	17	17	0	17	17	1	788.78252	$3.257 \times 10^{-21}$	25	25	1	25	25	0	788.78077	$2.986 \times 10^{-21}$	19	16	4	19	16	3
788.82638	$3.816 \times 10^{-21}$	19	19	1	19	19	0	788.77935	$3.254 \times 10^{-21}$	24	23	2	24	23	1	788.82431	$2.97 \times 10^{-21}$	15	13	3	15	13	2
788.82638	$3.816 \times 10^{-21}$	19	19	0	19	19	1	788.77935	$3.254 \times 10^{-21}$	24	23	1	24	23	2	788.82431	$2.97 \times 10^{-21}$	15	13	2	15	13	3
788.84409	$3.81 \times 10^{-21}$	16	16	1	16	16	0	788.8424	$3.245 \times 10^{-21}$	14	13	2	14	13	1	788.76561	$2.964 \times 10^{-21}$	27	27	0	27	27	1
788.84409	$3.81 \times 10^{-21}$	16	16	0	16	16	1	788.8424	$3.245 \times 10^{-21}$	14	13	1	14	13	2	788.76561	$2.964 \times 10^{-21}$	27	27	1	27	27	0
788.8196	$3.769 \times 10^{-21}$	20	20	0	20	20	1	788.86751	$3.241 \times 10^{-21}$	11	11	0	11	11	1	788.74425	$2.949 \times 10^{-21}$	24	21	4	24	21	3
788.8196	$3.769 \times 10^{-21}$	20	20	1	20	20	0	788.86751	$3.241 \times 10^{-21}$	11	11	1	11	11	0	788.74425	$2.949 \times 10^{-21}$	24	21	3	24	21	4
788.84912	$3.754 \times 10^{-21}$	15	15	0	15	15	1	788.80289	$3.234 \times 10^{-21}$	18	16	2	18	16	3	788.8528	$2.928 \times 10^{-21}$	12	11	1	12	11	2
788.84912	$3.754 \times 10^{-21}$	15	15	1	15	15	0	788.77447	$3.234 \times 10^{-21}$	22	20	3	22	20	2	788.8528	$2.928 \times 10^{-21}$	12	11	2	12	11	1
788.81277	$3.7 \times 10^{-21}$	21	21	1	21	21	0	788.80289	$3.234 \times 10^{-21}$	18	16	3	18	16	2	788.78823	$2.925 \times 10^{-21}$	18	15	4	18	15	3
788.81277	$3.7 \times 10^{-21}$	21	21	0	21	21	1	788.77447	$3.234 \times 10^{-21}$	22	20	2	22	20	3	788.78823	$2.925 \times 10^{-21}$	18	15	3	18	15	4
788.85432	$3.67 \times 10^{-21}$	14	14	1	14	14	0	788.76823	$3.18 \times 10^{-21}$	23	21	2	23	21	3	788.7593	$2.917 \times 10^{-21}$	26	24	3	26	24	2
788.85432	$3.67 \times 10^{-21}$	14	14	0	14	14	1	788.76823	$3.18 \times 10^{-21}$	23	21	3	23	21	2	788.7593	$2.917 \times 10^{-21}$	26	24	2	26	24	3
788.80548	$3.613 \times 10^{-21}$	22	22	0	22	22	1	788.81042	$3.173 \times 10^{-21}$	17	15	2	17	15	3	788.79593	$2.889 \times 10^{-21}$	27	26	1	27	26	2
788.80548	$3.613 \times 10^{-21}$	22	22	1	22	22	0	788.81042	$3.173 \times 10^{-21}$	17	15	3	17	15	2	788.79593	$2.889 \times 10^{-21}$	27	26	2	27	26	1
788.85963	$3.556 \times 10^{-21}$	13	13	1	13	13	0	788.77583	$3.144 \times 10^{-21}$	25	24	2	25	24	1	788.73904	$2.883 \times 10^{-21}$	25	22	4	25	22	3
788.85963	$3.556 \times 10^{-21}$	13	13	0	13	13	1	788.77583	$3.144 \times 10^{-21}$	25	24	1	25	24	2	788.73904	$2.883 \times 10^{-21}$	25	22	3	25	22	4
788.81782	$3.54 \times 10^{-21}$	18	17	2	18	17	1	788.77441	$3.115 \times 10^{-21}$	26	26	1	26	26	0	788.79636	$2.838 \times 10^{-21}$	17	14	3	17	14	4
788.81782	$3.54 \times 10^{-21}$	18	17	1	18	17	2	788.77441	$3.115 \times 10^{-21}$	26	26	0	26	26	1	788.79636	$2.838 \times 10^{-21}$	17	14	4	17	14	3
788.80457	$3.529 \times 10^{-21}$	20	19	2	20	19	1	788.76222	$3.107 \times 10^{-21}$	24	22	3	24	22	2	788.83049	$2.828 \times 10^{-21}$	14	12	3	14	12	2
788.80457	$3.529 \times 10^{-21}$	20	19	1	20	19	2	788.76222	$3.107 \times 10^{-21}$	24	22	2	24	22	3	788.83049	$2.828 \times 10^{-21}$	14	12	2	14	12	3
788.82387	$3.507 \times 10^{-21}$	17	16	1	17	16	2	788.8476	$3.101 \times 10^{-21}$	13	12	2	13	12	1	788.73945	$2.813 \times 10^{-21}$	22	18	4	22	18	5
788.82387	$3.507 \times 10^{-21}$	17	16	2	17	16	1	788.8476	$3.101 \times 10^{-21}$	13	12	1	13	12	2	788.73945	$2.813 \times 10^{-21}$	22	18	5	22	18	4
788.83048	$3.447 \times 10^{-21}$	16	15	2	16	15	1	788.81718	$3.085 \times 10^{-21}$	16	14	3	16	14	2	788.87532	$2.811 \times 10^{-21}$	9	9	1	9	9	0
788.83048	$3.447 \times 10^{-21}$	16	15	1	16	15	2	788.81718	$3.085 \times 10^{-21}$	16	14	2	16	14	3	788.87532	$2.811 \times 10^{-21}$	9	9	0	9	9	1
788.79082	$3.429 \times 10^{-21}$	22	21	1	22	21	2	788.87158	$3.039 \times 10^{-21}$	10	10	0	10	10	1	788.75657	$2.808 \times 10^{-21}$	28	28	0	28	28	1
788.79082	$3.429 \times 10^{-21}$	22	21	2	22	21	1	788.87158	$3.039 \times 10^{-21}$	10	10	1	10	10	0	788.75657	$2.808 \times 10^{-21}$	28	28	1	28	28	0
788.86371	$3.413 \times 10^{-21}$	12	12	1	12	12	0	788.76422	$3.037 \times 10^{-21}$	21	18	4	21	18	3	788.73147	$2.806 \times 10^{-21}$	23	19	5	23	19	4
788.86371	$3.413 \times 10^{-21}$	12	12	0	12	12	1	788.76422	$3.037 \times 10^{-21}$	21	18	3	21	18	4	788.73147	$2.806 \times 10^{-21}$	23	19	4	23	19	5
788.79071	$3.389 \times 10^{-21}$	24	24	0	24	24	1	788.75693	$3.028 \times 10^{-21}$	22	19	4	22	19	3	788.77035	$2.803 \times 10^{-21}$	27	25	2	27	25	3
788.79071	$3.389 \times 10^{-21}$	24	24	1	24	24	0	788.75693	$3.028 \times 10^{-21}$	22	19	3	22	19	4	788.77035	$2.803 \times 10^{-21}$	27	25	3	27	25	2
788.83618	$3.36 \times 10^{-21}$	15	14	2	15	14	1	788.77197	$3.023 \times 10^{-21}$	20	17	3	20	17	4	788.73747	$2.802 \times 10^{-21}$	26	23	4	26	23	3
788.83618	$3.36 \times 10^{-21}$	15	14	1	15	14	2	788.77197	$3.023 \times 10^{-21}$	20	17	4	20	17	3	788.73747	$2.802 \times 10^{-21}$	26	23	3	26	23	4
788.7844	$3.35 \times 10^{-21}$	23	22	2	23	22	1	788.77728	$3.022 \times 10^{-21}$	26	25	2	26	25	1	788.74797	$2.798 \times 10^{-21}$	21	17	4	21	17	5
788.7844	$3.35 \times 10^{-21}$	23	22	1	23	22	2	788.77728	$3.022 \times 10^{-21}$	26	25	1	26	25	2	788.74797	$2.798 \times 10^{-21}$	21	17	5	21	17	4
788.78889	$3.28 \times 10^{-21}$	20	18	3	20	18	2	788.7593	$3.019 \times 10^{-21}$	25	23	3	25	23	2	788.72392	$2.78 \times 10^{-21}$	24	20	5	24	20	4
788.78889	$3.28 \times 10^{-21}$	20	18	2	20	18	3	788.7593	$3.019 \times 10^{-21}$	25	23	2	25	23	3	788.72392	$2.78 \times 10^{-21}$	24	20	4	24	20	5

Таблица 18. Фрагмент полуэмпирического списка линий R-ветви полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .

$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{см/молек.}$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$
795.92729	$3.545 \times 10^{-21}$	30	1	30	31	1	31	795.21786	$3.363 \times 10^{-21}$	26	1	25	27	1	26	796.82683	$3.226 \times 10^{-21}$	33	2	31	34	2	32
795.92729	$3.545 \times 10^{-21}$	30	0	30	31	0	31	795.21786	$3.363 \times 10^{-21}$	26	2	25	27	2	26	796.82683	$3.226 \times 10^{-21}$	33	3	31	34	3	32
795.69462	$3.544 \times 10^{-21}$	29	1	29	30	1	30	796.69572	$3.357 \times 10^{-21}$	33	1	32	34	1	33	795.17305	$3.213 \times 10^{-21}$	25	2	23	26	2	24
795.69462	$3.544 \times 10^{-21}$	29	0	29	30	0	30	796.69572	$3.357 \times 10^{-21}$	33	2	32	34	2	33	795.17305	$3.208 \times 10^{-21}$	25	3	23	26	3	24
796.11561	$3.538 \times 10^{-21}$	31	0	31	32	0	32	797.3766	$3.35 \times 10^{-21}$	37	1	37	38	1	38	797.53072	$3.204 \times 10^{-21}$	37	2	36	38	2	37
796.11561	$3.538 \times 10^{-21}$	31	1	31	32	1	32	797.3766	$3.35 \times 10^{-21}$	37	0	37	38	0	38	797.53072	$3.204 \times 10^{-21}$	37	1	36	38	1	37
795.47986	$3.535 \times 10^{-21}$	28	1	28	29	1	29	795.00291	$3.332 \times 10^{-21}$	25	1	24	26	1	25	797.05739	$3.196 \times 10^{-21}$	34	2	32	35	2	33
795.47986	$3.535 \times 10^{-21}$	28	0	28	29	0	29	795.00291	$3.332 \times 10^{-21}$	25	2	24	26	2	25	797.05739	$3.196 \times 10^{-21}$	34	3	32	35	3	33
796.32821	$3.523 \times 10^{-21}$	32	1	32	33	1	33	796.90637	$3.328 \times 10^{-21}$	34	1	33	35	1	34	794.35466	$3.187 \times 10^{-21}$	22	1	21	23	1	22
796.32821	$3.523 \times 10^{-21}$	32	0	32	33	0	33	796.90637	$3.328 \times 10^{-21}$	34	2	33	35	2	34	794.35465	$3.187 \times 10^{-21}$	22	2	21	23	2	22
795.26502	$3.519 \times 10^{-21}$	27	1	27	28	1	28	794.18204	$3.307 \times 10^{-21}$	22	0	22	23	0	23	794.95865	$3.18 \times 10^{-21}$	24	2	22	25	2	23
795.26502	$3.519 \times 10^{-21}$	27	0	27	28	0	28	794.18204	$3.307 \times 10^{-21}$	22	1	22	23	1	23	794.95864	$3.18 \times 10^{-21}$	24	3	22	25	3	23
796.53959	$3.501 \times 10^{-21}$	33	0	33	34	0	34	797.58401	$3.298 \times 10^{-21}$	38	0	38	39	0	39	797.99637	$3.179 \times 10^{-21}$	40	1	40	41	1	41
796.53959	$3.501 \times 10^{-21}$	33	1	33	34	1	34	797.58401	$3.298 \times 10^{-21}$	38	1	38	39	1	39	797.99637	$3.179 \times 10^{-21}$	40	0	40	41	0	41
795.04966	$3.494 \times 10^{-21}$	26	1	26	27	1	27	794.78741	$3.292 \times 10^{-21}$	24	1	23	25	1	24	796.19082	$3.169 \times 10^{-21}$	29	4	26	30	4	27
795.04966	$3.494 \times 10^{-21}$	26	0	26	27	0	27	797.11549	$3.292 \times 10^{-21}$	35	1	34	36	1	35	796.19082	$3.169 \times 10^{-21}$	29	3	26	30	3	27
796.75015	$3.473 \times 10^{-21}$	34	1	34	35	1	35	797.11549	$3.292 \times 10^{-21}$	35	2	34	36	2	35	795.97998	$3.167 \times 10^{-21}$	28	4	25	29	4	26
796.75015	$3.473 \times 10^{-21}$	34	0	34	35	0	35	794.78741	$3.292 \times 10^{-21}$	24	2	23	25	2	24	795.97999	$3.167 \times 10^{-21}$	28	3	25	29	3	26
794.83381	$3.46 \times 10^{-21}$	25	0	25	26	0	26	796.02458	$3.281 \times 10^{-21}$	29	2	27	30	2	28	796.40159	$3.163 \times 10^{-21}$	30	3	27	31	3	28
794.83381	$3.46 \times 10^{-21}$	25	1	25	26	1	26	796.02458	$3.281 \times 10^{-21}$	29	3	27	30	3	28	796.40159	$3.163 \times 10^{-21}$	30	4	27	31	4	28
796.95951	$3.438 \times 10^{-21}$	35	1	35	36	1	36	796.23676	$3.278 \times 10^{-21}$	30	2	28	31	2	29	793.7443	$3.161 \times 10^{-21}$	20	1	20	21	1	21
796.95951	$3.438 \times 10^{-21}$	35	0	35	36	0	36	796.23676	$3.278 \times 10^{-21}$	30	3	28	31	3	29	793.7443	$3.161 \times 10^{-21}$	20	0	20	21	0	21
794.61725	$3.418 \times 10^{-21}$	24	0	24	25	0	25	795.81241	$3.277 \times 10^{-21}$	28	2	26	29	2	27	797.26876	$3.159 \times 10^{-21}$	35	2	33	36	2	34
794.61725	$3.418 \times 10^{-21}$	24	1	24	25	1	25	795.81241	$3.277 \times 10^{-21}$	28	3	26	29	3	27	797.26876	$3.159 \times 10^{-21}$	35	3	33	36	3	34
795.85919	$3.406 \times 10^{-21}$	29	2	28	30	2	29	796.44996	$3.267 \times 10^{-21}$	31	2	29	32	2	30	795.76878	$3.156 \times 10^{-21}$	27	3	24	28	3	25
795.85919	$3.406 \times 10^{-21}$	29	1	28	30	1	29	796.44996	$3.267 \times 10^{-21}$	31	3	29	32	3	30	797.73707	$3.152 \times 10^{-21}$	38	1	37	39	1	38
796.07343	$3.405 \times 10^{-21}$	30	1	29	31	1	30	795.59966	$3.265 \times 10^{-21}$	27	3	25	28	3	26	797.73707	$3.152 \times 10^{-21}$	38	2	37	39	2	38
796.07343	$3.405 \times 10^{-21}$	30	2	29	31	2	30	795.59966	$3.265 \times 10^{-21}$	27	2	25	28	2	26	796.61223	$3.151 \times 10^{-21}$	31	4	28	32	4	29
795.64593	$3.4 \times 10^{-21}$	28	2	27	29	2	28	797.32351	$3.251 \times 10^{-21}$	36	2	35	37	2	36	796.61223	$3.151 \times 10^{-21}$	31	3	28	32	3	29
795.64593	$3.4 \times 10^{-21}$	28	1	27	29	1	28	797.32351	$3.251 \times 10^{-21}$	36	1	35	37	1	36	795.55695	$3.14 \times 10^{-21}$	26	4	23	27	4	24
797.16867	$3.397 \times 10^{-21}$	36	1	36	37	1	37	796.67141	$3.25 \times 10^{-21}$	32	2	30	33	2	31	795.55698	$3.139 \times 10^{-21}$	26	3	23	27	3	24
797.16867	$3.397 \times 10^{-21}$	36	0	36	37	0	37	796.67141	$3.25 \times 10^{-21}$	32	3	30	33	3	31	794.74399	$3.135 \times 10^{-21}$	23	3	21	24	3	22
796.2982	$3.396 \times 10^{-21}$	31	1	30	32	1	31	795.38669	$3.245 \times 10^{-21}$	26	3	24	27	3	25	794.744	$3.135 \times 10^{-21}$	23	2	21	24	2	22
796.2982	$3.396 \times 10^{-21}$	31	2	30	32	2	31	795.38669	$3.245 \times 10^{-21}$	26	2	24	27	2	25	796.82435	$3.132 \times 10^{-21}$	32	4	29	33	4	30
795.43212	$3.385 \times 10^{-21}$	27	1	26	28	1	27	794.57146	$3.244 \times 10^{-21}$	23	2	22	24	2	23	796.82435	$3.131 \times 10^{-21}$	32	3	29	33	3	30
795.43212	$3.385 \times 10^{-21}$	27	2	26	28	2	27	794.57146	$3.244 \times 10^{-21}$	23	1	22	24	1	23	794.13717	$3.122 \times 10^{-21}$	21	1	20	22	1	21
796.48026	$3.38 \times 10^{-21}$	32	1	31	33	1	32	797.79056	$3.241 \times 10^{-21}$	39	0	39	40	0	40	794.13717	$3.122 \times 10^{-21}$	21	2	20	22	2	21
796.48026	$3.38 \times 10^{-21}$	32	2	31	33	2	32	797.79056	$3.241 \times 10^{-21}$	39	1	39	40	1	40	797.4768	$3.117 \times 10^{-21}$	36	2	34	37	2	35
794.40015	$3.367 \times 10^{-21}$	23	0	23	24	0	24	793.96347	$3.238 \times 10^{-21}$	21	0	21	22	0	22	797.4768	$3.117 \times 10^{-21}$	36	3	34	37	3	35
794.40015	$3.367 \times 10^{-21}$	23	1	23	24	1	24	793.96347	$3.238 \times 10^{-21}$	21	1	21	22	1	22	795.34485	$3.114 \times 10^{-21}$	25	3	22	26	3	23

## Заключение

В настоящей работе выполнена интерпретация колебательно-вращательного спектра молекулы  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ , а также разработаны и применены неэмпирические методы расчёта эффективных операторов дипольного момента на основе колебательно-вращательной теории возмущений Ван-Флека. На примере молекулы OCS реализован и применён метод предсказания резонансных взаимодействий на основе ресуммирования рядов ТВРШ высоких порядков. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработан неэмпирический метод построения эффективных операторов дипольного момента молекул типа асимметричного волчка в рамках двухстадийной колебательно-вращательной операторной теории возмущений Ван-Флека. Метод основан на технике нормального упорядочения операторов  $\hat{J}_z$  и  $\hat{J}_{\pm}$ , а также  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера, и учитывает преобразования кватричной вращательной  $A$ -редукции гамильтониана центробежного искажения.
2. Разработанный метод расчёта эффективных операторов дипольного момента был апробирован на примере полос  $\nu_2$  молекул  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  с учётом и без учёта вращательной редукции. Полученные результаты показали, что учёт преобразования кватричной редукции улучшает согласие предсказанных интенсивностей с высокоточными данными вариационного расчёта, особенно для слабых переходов.
3. Интерпретирован экспериментальный ИК спектр высокого разрешения молекулы  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  в области  $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$ . Идентифицировано более 3750 колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_4$ , из которых получено более 2100 эмпирических уровней энергии верхнего колебательного состояния и построен  $A$ -редуцированный гамильтониан Ватсона резонансной диады  $\nu_4 / \nu_6 + \nu_9$ , воспроизводящий эмпирические уровни со среднеквадратичным отклонением  $2.65 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .
4. Реализован метод ресуммирования рядов колебательной теории возмущений Релея–Шрёдингера высоких порядков в представлении нормально упорядоченных циркулярных лестничных операторов. На основе неэмпирических гамильтонианов шести изотопологов карбонилсульфида были рассчитаны энергетические ряды ТВРШ 210-го порядка и построены кватричные алгебраические аппроксимации Эрмита–Паде.
5. Проведён систематический неэмпирический анализ колебательных резонансов состояний шести изотопологов карбонилсульфида ( $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  и  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ), относящихся к первым 18 полиадам согласно формуле  $P = 2\nu_1 + \nu_2 +$

4 $\nu_3$ . Количественно охарактеризованы их ангармонические резонансы, включая межполиадные взаимодействия.

При анализе колебательно-вращательных спектров во многих случаях можно ограничиться эмпирическими эффективными моделями, параметры которых получают из экспериментальных данных при решении обратной задачи. Однако для сложных спектров с высокой плотностью колебательно-вращательных линий, сильным перекрыванием полос и значительным уровнем шума становится важным неэмпирическое предсказание интенсивностей переходов. Такое предсказание упрощает интерпретацию спектров и повышает общий уровень её надёжности, а также способствует получению физически обоснованных эмпирических параметров спектральных линий. Основным теоретическим методом решения данной задачи является операторная теория возмущений Ван-Флека, которая позволяет неэмпирически рассчитывать эффективные операторы дипольного момента и интенсивности колебательно-вращательных переходов.

Другая важная проблема связана с построением корректных эффективных моделей возбуждённых колебательных состояний, связанных резонансными взаимодействиями. Сложная резонансная структура молекулы требует включения множества резонансных параметров, которые увеличивают размерность гамильтониана и не всегда могут быть достоверно определены только из экспериментальных данных, что повышает риск построения некорректной модели. Данная проблема может быть решена методом ресуммирования рядов колебательной теории возмущений Релея-Шрёдингера высоких порядков, позволяющего однозначно определять наличие резонансов и их силу. Поэтому важной частью работы являлась реализация этого метода и его применение для систематического анализа резонансов в шести изотопологах карбонилсульфида. Полученные неэмпирические данные дают детальную информацию о резонансах колебательных полос и могут быть использованы для построения локальных и глобальных спектроскопических эффективных моделей, а также интерпретации спектров высокого разрешения изученных изотопологов OCS. В свою очередь, наработки по алгебре циркулярных лестничных операторов привели к получению формул перевода нормально упорядоченных представлений вырожденных нормальных мод и создают основу для будущей реализации операторной теории возмущений линейных молекул.

Проделанная работа, связанная с решением колебательно-вращательного уравнения Шрёдингера методом операторной теории возмущений Ван-Флека основывалась на программном коде [9, 66], ранее разработанном коллегами автора С.В. Краснощековым и Сюаньхао Чаном, и является его закономерным развитием. Её техническая сторона заключалась в разработке и реализации методов повышения производительности программного кода в ресурсоёмких местах расчетов (вычисление коммутаторов, сбор подобных операторных членов, расчёт интенсивностей переходов). Результатом реализованных программных решений стало многократное ускорение расчётов, что

сделало возможным решение колебательно-вращательной задачи в четвёртом порядке теории возмущений для пяти и более атомных молекул на домашнем компьютере, при этом выполненные в работе расчёты  $\text{CHClF}_2$  занимали менее одного дня.

Важным элементом диссертационной работы является разработка и реализация метода предсказания эффективных операторов дипольного момента асимметричных волчков с учётом преобразований вращательной редукции на основе техники нормального упорядочения  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера и операторов  $\hat{J}_z, \hat{J}_\pm$ . Учёт унитарных преобразований редукции играет значительную роль в определении постоянных дипольного момента высоких порядков, что было показано на примере полосы  $\nu_2$  молекул  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  и  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Предложенные новые симметризованные базисы упрощают интерпретацию вкладов итогового оператора дипольного момента в интенсивности колебательно-вращательных переходов, что важно при анализе вращательной зависимости интенсивностей и получении физически обоснованных постоянных путём решения обратной задачи.

Главным результатом работы является интерпретация колебательно-вращательного ИК спектра высокого разрешения смеси дифторхлорметана, обогащенной по изотопу  $^{13}\text{C}$  до 29.8%, который был зарегистрирован в диапазоне  $730\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  в Институте Спектроскопии РАН (г. Троицк) В. Лаптевым и С. Климиным и предоставлен нашей научной группе. Новизна данного исследования обусловлена отсутствием работ по колебательно-вращательному анализу спектров высокого разрешения изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Вместе с этим, высокая плотность линий поглощения на единицу волнового числа и наличие инструментального шума существенно усложняли идентификацию переходов целевого изотополога, а также делали затруднительным использование существующих программных решений автоматической идентификации с помощью перебора и анализа комбинационных разностей. Эта причина также обуславливает весьма небольшой спектральный диапазон, который исследовался в данной работе. В связи с этим для интерпретации спектра был разработан новый программный код, объединяющий классические спектроскопические методы анализа вращательной структуры вместе с неэмпирическими расчётами.

Перекрытие спектральных линий  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и основного изотополога сделало целесообразным построение списков колебательно-вращательных линий последнего для упрощения идентификации, однако недостаточная точность литературных данных привела к необходимости вспомогательной интерпретации переходов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Вместе с этим перед работой с целевым  $^{13}\text{C}$ -замещённым изотопологом на полосах  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  основной молекулы были протестированы реализованные в рамках диссертационной работы программный и теоретический инструментари. В результате интерпретации инфракрасного спектра высокого разрешения смеси изотопологов дифторхлорметана были впервые получены спектральные параметры для полосы  $\nu_4$  молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , которые впоследствии могут быть включены в международные спектроскопические

базы данных и использованы при дистанционном мониторинге состава атмосферы Земли.

Таким образом, выполненный в диссертационной работе колебательно-вращательный анализ является комплексным исследованием, в которой неэмпирические методы теории возмущений используются для решения нескольких практических задач молекулярной ИК спектроскопии. Успешное применение предложенных в работе подходов для интерпретации спектров дифторхлорметана демонстрирует эффективность реализованных теоретического и программного комплексов, которые могут найти логичное продолжение в исследовании других диапазонов экспериментального спектра, а также могут быть использованы для работы с родственными задачами.

На основе полученных результатов могут быть сформулированы следующие **выводы**:

1. Предложенная в работе реализация колебательно-вращательной теории возмущений Ван-Флека позволяет предсказывать эффективные операторы дипольного момента, отвечающие  $A$ -редуцированным гамильтонианам Ватсона.
2. Учёт преобразований квартичной вращательной редукции при расчёте эффективных операторов дипольного момента существенно повышает точность предсказания интенсивностей слабых переходов на основе эмпирических эффективных гамильтонианов.
3. Для высокоточного описания колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_4$  изотополога дифторхлорметана  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  в спектральном диапазоне  $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$  необходимо учитывать резонанс Кориолиса с тёмной полосой  $\nu_6 + \nu_9$ .
4. Ангармонические резонансы  $\nu_1 \pm 1$ ,  $\nu_2 \mp 2$  и  $\nu_2 \pm 4$ ,  $\nu_3 \mp 1$  являются характерными для всех исследованных изотопологов карбонилсульфида, причём взаимодействие  $\nu_2 \pm 4$ ,  $\nu_3 \mp 1$  преобладает в их резонансных структурах. В то же время изотопическое замещение существенно влияет на резонансы высоких порядков, включая межполиадные взаимодействия.

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук С.В. Краснощекову за бесценный научный опыт, всестороннюю поддержку, внимание и плодотворное многолетнее сотрудничество, оказавшие важное влияние на формирование автора как исследователя и человека. Автор также выражает искреннюю благодарность доктору физико-математических наук В.И. Первалову за ценные научные дискуссии, конструктивные замечания, предложения и обсуждение результатов, полученных в ходе выполнения настоящей работы. Особую признательность автор выражает кандидату физико-математических наук О.В. Науменко за переданный научный опыт и профессиональную помощь в освоении классических спектроскопических техник. Автор выражает отдельную благодарность за ключевую поддержку, оказанную при работе над диссертацией, доктору физико-математических наук М.Г. Хреновой и кандидату физико-математических наук И.В. Полякову, а также М.М. Белицкому за неизменную профессиональную помощь в делах.

## Список литературы

1. The HITRAN2024 molecular spectroscopic database / I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, F.M. Gomez, T. Bertin, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Wcisło, V. Yu. Makhnev, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, A. Coustenis, B.J. Drouin, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, S. Robert, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Barbe, D.M. Bailey, K. Bielska, L. Bizzocchi, T.A. Blake, C.A. Bowesman, P. Cacciani, P. Čermák, A.G. Császár, L. Denis, S.C. Egbert, O. Egorov, A. Yu. Ermilov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, M. Germann, E.R. Guest, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Hjältén, S.-M. Hu, X. Huang, T.J. Johnson, H. Józwiak, S. Kassi, M.V. Khan, F. Kwabia-Tchana, T.J. Lee, D. Lisak, A.-W. Liu, O.M. Lyulin, N.A. Malarich, L. Manceron, A.A. Marinina, S.T. Massie, J. Mascio, E.S. Medvedev, V.V. Meshkov, G. Ch. Mellau, M. Melosso, S.N. Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Müller, M. O'Donnell, A. Owens, A. Perrin, O.L. Polyansky, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, G.B. Rieker, C. Röske, S.W. Sharpe, E. Starikova, N. Stolarczyk, A.V. Stolyarov, K. Sung, F. Tamassia, J. Terragni, V.G. Ushakov, S. Vasilchenko, B. Vispoel, K.L. Vodopyanov, G. Wagner, S. Wójtewicz, S.N. Yurchenko, N.F. Zobov // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2026. — Vol. 353. — P. 109807.
2. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinet-Husson, R. Armante, N. A. Scott, A. Chédin, L. Crépeau, C. Boutammine, A. Bouhdaoui, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, D. Chris Benner, V. Boudon, L. R. Brown, J. Buldyreva, A. Campargue, L. H. Coudert, V. M. Devi, M. J. Down, B. J. Drouin, A. Fayt, C. Fittschen, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, C. Hill, Ø. Hodnebrog, S.-M. Hu, D. Jacquemart, A. Jolly, E. Jiménez, N. N. Lavrentieva, A.-W. Liu, L. Lodi, O. M. Lyulin, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. Nikitin, C. J. Nielsen, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, E. Polovtseva, A. Predoi-Cross, M. Rotger, A. A. Ruth, S. S. Yu, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, V. I. Tyuterev, J. Vander Auwera, B. A. Voronin, A. Makie // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2016. — Vol. 327. — P. 31–72.
3. The 2020 release of the ExoMol database: Molecular line lists for exoplanet and other hot atmospheres / J. Tennyson, S.N. Yurchenko, A.F. Al-Refaie, V.H.J. Clark, K.L. Chubb, E.K. Conway, A. Dewan, M.N. Gorman, C. Hill, A.E. Lynas-Gray, T. Mellor, L.K. McKemmish, A. Owens, O.L. Polyansky, M. Semenov, W. Somogyi, G. Tinetti, A. Upadhyay, I. Waldmann, Y. Wang, S. Wright,

- O.P. Yurchenko // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2020. — Vol. 255. — P. 107228.
4. Emission estimates of ozone-depleting hydrochlorofluorocarbons for China inferred from new observations and inverse modeling / Y. Chen, X. Hu, K. Xiao, X. Zhang, M. Li, T. Ye, B. Li, M. Ji, B. Yao, H. Yu, X. Fang, L. Tan, M. Yuan // *Atmospheric Environment*. — 2025. — Vol. 362. — P. 121578.
  5. Recent decreases in the growth rate of atmospheric HCFC-22 column derived from the ground-based FTIR harmonized retrievals at 16 NDACC sites / M. Zhou, B. Langerock, C. Vigouroux, D. Smale, G. Toon, A. Polyakov, J. W. Hannigan, J. Mellqvist, J. Robinson, J. Notholt, K. Strong, E. Mahieu, M. Palm, M. Prignon, N. Jones, O. García, I. Morino, I. Murata, I. Ortega, T. Nagahama, T. Wizenberg, V. Flood, K. Walker, M. De Mazière // *Geophysical Research Letters*. — 2024. — Vol. 51. — № 22. — P. e2024GL112470.
  6. Fundamentals of rotation-vibration spectra / S. Albert, K.K. Albert, H. Hollenstein, C.M. Tanner, M. Quack // *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd., 2011. — Vol. 1. — P. 117–173.
  7. Sensitivity and resolution in frequency comb spectroscopy of buffer gas cooled polyatomic molecules / Changala P.B., Spaun B., Patterson D., Doyle J.M., Ye J. // *Applied Physics B*. — 2016. — Vol. 122. — P. 292.
  8. Understanding global infrared opacity and hot bands of greenhouse molecules with low vibrational modes from first-principles calculations: the case of CF<sub>4</sub> / Rey M., Chizhmakova I.S., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 20. — P. 21008–21033.
  9. Krasnoshchekov S.V. Numerical-analytic implementation of the higher-order canonical Van Vleck perturbation theory for the interpretation of medium-sized molecule vibrational spectra / S.V. Krasnoshchekov, E.V. Isayeva, N.F. Stepanov // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2012. — Vol. 116. — № 14. — P. 3691–3709.
  10. Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order contact transformations / V. Tyuterev, S. Tashkun, M. Rey, R. Kochanov, A. Nikitin, T. Delahaye // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2013. — Vol. 117. — № 50. — P. 13779–13805.
  11. Perevalov V.I. Reduction of the centrifugal distortion Hamiltonian of asymmetric top molecules in the case of accidental resonances: Two interacting states. Lower-order terms / V.I. Perevalov, V.G. Tyuterev // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1982. — Vol. 96. — № 1. — P. 56–76.
  12. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database / L.S. Rothman, I.E. Gordon, R.J. Barber, H. Dothe, R.R. Gamache, A. Goldman, V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, J. Tennyson // *Journal*

- of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2010. — Vol. 111. — № 15. — P. 2139–2150.
13. Tennyson J. Perspective: Accurate ro-vibrational calculations on small molecules / J. Tennyson // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145. — № 12. — P. 120901.
  14. High accuracy ab initio calculations of rotational–vibrational levels of the HCN/HNC system / Makhnev V.Yu., Kyuberis A.A., Zobov N.F., Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122. — № 5. — P. 1326–1343.
  15. Bykov A.D. Calculation of the energy levels of excited vibrational states of the HD<sup>16</sup>O molecule by summing divergent series of the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory. The shift of zero-order levels / A.D. Bykov, A.N. Duchko, K.V. Kalinin // *Optics and Spectroscopy*. — 2014. — Vol. 116. — P. 557–563.
  16. Duchko A.N. Resummation of divergent perturbation series: Application to the vibrational states of H<sub>2</sub>CO molecule / A.N. Duchko, A.D. Bykov // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143. — № 15. — P. 154102.
  17. Duchko A.N. Multivalued property of Rayleigh-Schrödinger perturbation series for vibrational energy levels of molecules / A.N. Duchko, A.D. Bykov // *Physica Scripta*. — 2019. — Vol. 94. — P. 105403.
  18. Rigorous vibrational Fermi resonance criterion revealed: two different approaches yield the same result / S.V. Krasnoshchekov, E.O. Dobrolyubov, M.A. Syzgantseva, R.V. Palvelev // *Molecular Physics*. — 2020. — Vol. 118. — № 11. — P. e1743887.
  19. Krasnoshchekov S.V. Fundamental analysis of singular and resonance phenomena in vibrational polyads of the difluorosilylene molecule / S.V. Krasnoshchekov, E.O. Dobrolyubov, X. Chang // *Optics and Spectroscopy*. — 2020. — Vol. 128. — P. 1927–1938.
  20. Chang X. Vibrational resonance analysis of linear molecules using resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series / X. Chang, E.O. Dobrolyubov, S.V. Krasnoshchekov // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2023. — Vol. 288. — P. 122071.
  21. Global measurements of atmospheric carbonyl sulfide (OCS), OC<sup>34</sup>S and O<sup>13</sup>CS / M. Yousefi, P.F. Bernath, C.D. Boone, G.C. Toon // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2019. — Vol. 238. — P. 106554.
  22. Krasnopolsky V.A. High-resolution spectroscopy of Venus: Detection of OCS, upper limit to H<sub>2</sub>S, and latitudinal variations of CO and HF in the upper cloud layer / V.A. Krasnopolsky // *Icarus*. — 2008. — Vol. 197. — № 2. — P. 377–385.
  23. Fourier transform spectroscopy of carbonyl sulfide from 4800 to 8000 cm<sup>-1</sup> and new global analysis

- of  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  / E. Rbaihi, A. Belafhal, J. Vander Auwera, S. Naïm, A. Fayt // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1998. — Vol. 191. — № 1. — P. 32–44.
24. Fourier transform spectroscopy of carbonyl sulfide from 3700 to 4800  $\text{cm}^{-1}$  and selection of a line-pointing program / S. Naïm, A. Fayt, H. Bredohl, J.-F. Blavier, I. Dubois // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1998. — Vol. 192. — № 1. — P. 91–101.
25. Molecular-beam optothermal spectrum of the  $\nu_1$  C–H stretching fundamental band of  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  / G.T. Fraser, J. Domenech, M-L. Junttila, A.S. Pine // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1992. — Vol. 152. — № 2. — P. 307–316.
26. Thompson C.D. High-resolution FTIR spectroscopy of chlorodifluoromethane:  $\nu_2$  and  $\nu_7$  / C.D. Thompson, E.G. Robertson, D. McNaughton // *Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 279. — № 2. — P. 239–248.
27. Thompson C.D. Reading between the lines: Exposing underlying features of high resolution infrared spectra ( $\text{CHClF}_2$ ) / C.D. Thompson, E.G. Robertson, D. McNaughton // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 5. — № 10. — P. 1996–2000.
28. High-resolution FTIR spectroscopy of  $\text{CHClF}_2$  in a supersonic free jet expansion / A. Amrein, D. Luckhaus, F. Merkt, M. Quack // *Chemical Physics Letters*. — 1988. — Vol. 152. — № 4. — P. 275–280.
29. Luckhaus D. The far infrared pure rotational spectrum and the Coriolis coupling between  $\nu_3$  and  $\nu_8$  in  $\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  / D. Luckhaus, M. Quack // *Molecular Physics*. — 1989. — Vol. 68. — № 3. — P. 745–758.
30. Snels M. Diode laser jet spectra and analysis of the  $\nu_3$  and  $\nu_8$  fundamentals of  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  / M. Snels, G. D'Amico // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2001. — Vol. 209. — № 1. — P. 1–10.
31. Doppler-limited FTIR spectrum of the  $\nu_3(a')/\nu_8(a'')$  Coriolis resonance dyad of  $\text{CHClF}_2$ : analysis and comparison with *ab initio* calculations / S. Albert, H. Hollenstein, M. Quack, M. Willeke // *Molecular Physics*. — 2004. — Vol. 102. — № 14-15. — P. 1671–1686.
32. Thompson C.D. Completing the picture in the rovibrational analysis of chlorodifluoromethane ( $\text{CHClF}_2$ ):  $\nu_3$  and  $\nu_8$  / C.D. Thompson, E.G. Robertson, D. McNaughton // *Molecular Physics*. — 2004. — Vol. 102. — № 14-15. — P. 1687–1695.
33. The rotational structure of the  $\nu_4$ -band of  $\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  / A.J. Ross, A. Amrein, D. Luckhaus, M. Quack // *Molecular Physics*. — 1989. — Vol. 66. — № 6. — P. 1273–1277.
34. Rovibrational analysis of the  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  Fermi resonance band of  $\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  by means of a polyad Hamiltonian involving the vibrational levels  $\nu_4$ ,  $2\nu_6, \nu_6 + \nu_9$  and  $2\nu_9$ , and comparison with *ab initio* calculations / S. Albert, H. Hollenstein, M. Quack, M. Willeke // *Molecular Physics*. — 2006. — Vol. 104. — № 16-17. — P. 2719–2735.

35. The rotational spectrum and nuclear quadrupole coupling of  $\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  / S. Blanco, A. Lesarri, J.C. López, J.L. Alonso, A. Guarnieri // *Zeitschrift für Naturforschung A*. — 1996. — Vol. 51. — № 1-2. — P. 129–132.
36. Spectroscopic constants for HCFC-22 from rotational and high-resolution vibration-rotation spectra:  $\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$  and  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  isotopomers / Z. Kisiel, J.L. Alonso, S. Blanco, G. Cazzoli, J.M. Colmont, G. Cotti, G. Graner, J.C. López, I. Merke, L. Pszczółstrowski // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1997. — Vol. 184. — № 1. — P. 150–155.
37. Infrared study of the  $\nu_5$  fundamental of  $\text{CF}_2\text{HCl}$  by FTIR spectroscopy / A. Gambi, P. Stoppa, S. Giorgianni, A. De Lorenzi, R. Visinoni, S. Ghersetti // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1991. — Vol. 145. — № 1. — P. 29–40.
38. Analysis of the high-resolution FT-IR and millimeter-wave spectra of the  $\nu_5=1$  state of  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  / G. Klatt, G. Graner, S. Klee, G. Mellau, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, J.L. Alonso, J.C. López // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1996. — Vol. 178. — № 1. — P. 108–112.
39. High-resolution FT-IR spectra of  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  in the region between 335 and 450  $\text{cm}^{-1}$  / I. Merke, G. Graner, S. Klee, G. Mellau, O. Polanz // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1995. — Vol. 173. — № 2. — P. 463–476.
40. The millimeter-wave rotational spectrum and Coriolis interaction in the two lowest excited vibrational states of  $\text{CHClF}_2$  / Z. Kisiel, L. Pszczolkowski, G. Cazzoli, G. Cotti // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1995. — Vol. 173. — № 2. — P. 477–487.
41. Herman R.C. The calculation of perturbation energies in vibrating rotating polyatomic molecules / R.C. Herman, W.H. Shaffer // *The Journal of Chemical Physics*. — 1948. — Vol. 16. — № 5. — P. 453–465.
42. Amat G. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. II / G. Amat, M. Goldsmith, H.H. Nielsen // *The Journal of Chemical Physics*. — 1957. — Vol. 27. — № 4. — P. 838–844.
43. Amat G. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. III / G. Amat, H.H. Nielsen // *The Journal of Chemical Physics*. — 1957. — Vol. 27. — № 4. — P. 845–850.
44. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules / H.H. Nielsen // *Reviews of Modern Physics*. — 1951. — Vol. 23. — P. 90–136.
45. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infra-red / H.H. Nielsen // *Atoms III – Molecules I / Atome III – Moleküle I. Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik*, Vol. 7 / ed. by Flüge S. — Berlin, Göttingen, Heidelberg : Springer-Verlag OHG, 1959. — P. 173–313.
46. Primas H. Generalized perturbation theory in operator form / H. Primas // *Reviews of Modern Physics*. — 1963. — Vol. 35. — P. 710–711.

47. Birss F.W. Contact transformation and its application to the vibrational Hamiltonian / F.W. Birss, J.H. Choi // *Physical Review A*. — 1970. — Vol. 2. — P. 1228–1238.
48. Макушкин Ю.С. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии / Ю.С. Макушкин, В.Г. Тютюрев. — Новосибирск : Наука, 1984. — 1–239 p.
49. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules / J.K.G. Watson // *The Journal of Chemical Physics*. — 1967. — Vol. 46. — № 5. — P. 1935–1949.
50. Watson J.K.G. Determination of centrifugal-distortion coefficients of asymmetric-top molecules. II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's results / J.K.G. Watson // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — Vol. 48. — № 1. — P. 181–185.
51. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. III. Sextic coefficients / J.K.G. Watson // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — Vol. 48. — № 10. — P. 4517–4524.
52. Tyuterev V.G. Generalized contact transformations of a Hamiltonian with a quasi-degenerate zero-order approximation. Application to accidental vibration-rotation resonances in molecules / V.G. Tyuterev, V.I. Perevalov // *Chemical Physics Letters*. — 1980. — Vol. 74. — № 3. — P. 494–502.
53. Perevalov V.I. Model with uniquely deducible parameters for the combined analysis of two resonating vibrational states. Anharmonic resonances in molecules of asymmetric-gyroscope type / V.I. Perevalov, V.G. Tyuterev // *Soviet Physics Journal*. — 1982. — Vol. 25. — № 2. — P. 179–182.
54. Polyansky O.L. On the convergence of effective Hamiltonian expansions / O.L. Polyansky, J. Tennyson // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1992. — Vol. 154. — № 2. — P. 246–251.
55. Pade form of effective rotational molecular Hamiltonians / V.N. Bryukhanov, Yu.S. Makushkin, V.G. Tyuterev, V.N. Cherepanov // *Soviet Physics Journal*. — 1982. — Vol. 25. — № 8. — P. 756–759.
56. Tyuterev V.G. The generating function approach to the formulation of the effective rotational Hamiltonian: A simple closed form model describing strong centrifugal distortion in water-type nonrigid molecules / V.G. Tyuterev // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1992. — Vol. 151. — № 1. — P. 97–129.
57. Intensities of rotation lines in absorption bands / H. Hanson, H.H. Nielsen, W.H. Shaffer, J. Waggoner // *The Journal of Chemical Physics*. — 1957. — Vol. 27. — № 1. — P. 40–43.
58. Camy-Peyret C. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud // *Molecular Spectroscopy: Modern Research. Volume III* / ed. by Rao K. N. — New York : Academic Press, 1985. — P. 69–110.
59. Third-order derivatives of the dipole moment function for the ozone molecule / O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov, V.G. Tyuterev, A. Barbe // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 113. —

- № 23. — P. 10572–10582.
60. Aliev M.R. Higher order dipole moments for pure rotational transitions of methane-type molecules / M.R. Aliev, V.M. Mikhailov, J.K.G. Watson // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1986. — Vol. 118. — № 2. — P. 544–547.
61. Starikov V.I. Fourth-order rotational corrections to the effective dipole moments of nonrigid asymmetric rotors / V.I. Starikov // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2001. — Vol. 206. — № 2. — P. 166–171.
62. Aliev M.R. Third-order theory of the line intensities in the allowed and forbidden vibrational-rotational bands of  $C_{3v}$  molecules / M.R. Aliev, D. Papoušek, Š. Urban // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1987. — Vol. 124. — № 2. — P. 285–305.
63. McCoy A.B. An algebraic approach to calculating rotation-vibration spectra of polyatomic molecules / A.B. McCoy, E.L. Sibert III // *Molecular Physics*. — 1992. — Vol. 77. — № 4. — P. 697–708.
64. Lamouroux J. Accurate calculation of transition moment parameters for rovibrational bands from ab initio dipole and potential surfaces: Application to fundamental bands of the water molecule / J. Lamouroux, S.A. Tashkun, V.G. Tyuterev // *Chemical Physics Letters*. — 2008. — Vol. 452. — № 1. — P. 225–231.
65. High-order contact transformations of molecular Hamiltonians: general approach, fast computational algorithm and convergence of ro-vibrational polyad models / V. Tyuterev, S. Tashkun, M. Rey, A. Nikitin // *Molecular Physics*. — 2022. — Vol. 122. — № 15-16. — P. e2096140.
66. Systematic *ab initio* calculation of spectroscopic constants for A-reduced rotational effective Hamiltonians of asymmetric top molecules using normal ordering of cylindrical angular momentum operators / S.V. Krasnoshchekov, I.M. Efremov, I.V. Polyakov, D.V. Millionshchikov // *The Journal of Chemical Physics*. — 2024. — Vol. 161. — № 23. — P. 234105.
67. Mathea T. Assignment of vibrational states within configuration interaction calculations / T. Mathea, G. Rauhut // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 152. — № 19. — P. 194112.
68. Krasnoshchekov S.V. Criteria for first- and second-order vibrational resonances and correct evaluation of the Darling-Dennison resonance coefficients using the canonical Van Vleck perturbation theory / S.V. Krasnoshchekov, E.V. Isayeva, N.F. Stepanov // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141. — № 23. — P. 234114.
69. Krasnoshchekov S.V. Polyad quantum numbers and multiple resonances in anharmonic vibrational studies of polyatomic molecules / S.V. Krasnoshchekov, N.F. Stepanov // *The Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 139. — № 18. — P. 184101.
70. The anharmonic force field of ethylene,  $C_2H_4$ , by means of accurate ab initio calculations / J.M.L.

- Martin, T.J. Lee, P.R. Taylor, J.-P. François // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 103. — № 7. — P. 2589–2602.
71. Franke P.R. How to VPT2: Accurate and intuitive simulations of CH stretching infrared spectra using VPT2+K with large effective Hamiltonian resonance treatments / P.R. Franke, J.F. Stanton, G.E. Douberly // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2021. — Vol. 125. — № 6. — P. 1301–1324.
72. Boyer M.A. A wave function correction-based approach to the identification of resonances for vibrational perturbation theory / M.A. Boyer, A.B. McCoy // *The Journal of Chemical Physics*. — 2022. — Vol. 157. — № 16. — P. 164113.
73. Chang X. Fundamental studies of vibrational resonance phenomena by multivalued resummation of the divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series: deciphering polyad structures of three H<sub>2</sub><sup>16</sup>O isotopologues / X. Chang, E.O. Dobrolyubov, S.V. Krasnoshchekov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2022. — Vol. 24. — P. 6655–6675.
74. Laser photoacoustic spectroscopy of OCS in the region 10 890-14 000 cm<sup>-1</sup> / M. Lecoutre, I. Hadj Bachir, T.R. Huet, A. Fayt // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2002. — Vol. 216. — № 2. — P. 472–480.
75. Excited vibrational states and potential energy function for OCS determined using generalized internal coordinates / J. Zúñiga, A. Bastida, M. Alacid, A. Requena // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 113. — № 14. — P. 5695–5704.
76. Lahaye J.G. CO<sub>2</sub> laser saturation Stark spectra and global Stark analysis of carbonyl sulfide / J.G. Lahaye, R. Vandenhoute, A. Fayt // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1986. — Vol. 119. — № 2. — P. 267–279.
77. Fayt A. Global rovibrational analysis of carbonyl sulfide / A. Fayt, R. Vandenhoute, J.G. Lahaye // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1986. — Vol. 119. — № 2. — P. 233–266.
78. Morino Y. Least-squares determination of the anharmonic potential constants of carbonyl sulfide / Y. Morino, T. Nakagawa // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1968. — Vol. 26. — № 4. — P. 496–523.
79. Low W. Fermi resonance in the microwave spectrum of linear XYZ molecules / W. Low // *Physical Review*. — 1955. — Vol. 97. — P. 1664–1667.
80. Callomon H.J. Vibration-rotation bands and molecular constants of carbonyl sulphide / H.J. Callomon, H.W. Thompson // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. — 1954. — Vol. 222. — № 1151. — P. 431–443.
81. High-resolution laser photoacoustic spectroscopy of OCS in the 12 000-13 000 cm<sup>-1</sup> region / S. Tranchart, I. Hadj Bachir, T.R. Huet, A. Olafsson, J.-L. Destombes, S. Naïm, A. Fayt // *Jour-*

- nal of Molecular Spectroscopy. — 1999. — Vol. 196. — № 2. — P. 265–273.
82. Watson J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian / J.K.G. Watson // *Molecular Physics*. — 1968. — Vol. 15. — № 5. — P. 479–490.
  83. Wilson E.B. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules. I. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules / E.B. Wilson, J.B. Howard // *The Journal of Chemical Physics*. — 1936. — Vol. 4. — № 4. — P. 260–268.
  84. Darling B.T. The water vapor molecule / B.T. Darling, D.M. Dennison // *Physical Review*. — 1940. — Vol. 57. — P. 128–139.
  85. Mills I.M. Vibration-rotation structure in asymmetric- and symmetric-top molecules / I.M. Mills // *Molecular Spectroscopy: Modern Research* / ed. by Rao K.N., Matthews C.W. — New York : Academic Press, 1972. — Vol. 1. — P. 115–140.
  86. Bunker P.R. *Molecular symmetry and spectroscopy* / P.R. Bunker, P. Jensen. — 2nd ed. — Ottawa : NRC Research Press, 2006. — 748 p.
  87. Papoušek D. *Molecular vibrational-rotational spectra* / D. Papoušek, M.R. Aliev. — Amsterdam : Elsevier Scientific, 1982. — 323 p.
  88. Califano S. *Vibrational states* / S. Califano. — London; New York : Wiley, 1976. — 335 p.
  89. Perelomov A.M. Coherent states for arbitrary Lie group / A.M. Perelomov // *Communications in Mathematical Physics*. — 1972. — Vol. 26. — P. 222–236.
  90. Van Vleck J.H. The coupling of angular momentum vectors in molecules / J.H. Van Vleck // *Reviews of Modern Physics*. — 1951. — Vol. 23. — P. 213–227.
  91. Normal ordering of the angular momentum cylindrical ladder operators and their products with Wigner  $D_{0,\epsilon}^1$  functions / X. Chang, D.V. Millionshchikov, I.M. Efremov, S.V. Krasnoshchekov // *The Journal of Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 158. — № 10. — P. 104802.
  92. Sibert E.L. Theoretical studies of vibrationally excited polyatomic molecules using canonical Van Vleck perturbation theory / E.L. Sibert // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 88. — № 7. — P. 4378–4390.
  93. Watson J.K.G. The vibration-rotation hamiltonian of linear molecules / J.K.G. Watson // *Molecular Physics*. — 1970. — Vol. 19. — № 4. — P. 465–487.
  94. Flaud J.M. Vibration-rotation intensities in H<sub>2</sub>O-type molecules application to the  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$ , and  $\nu_3$  bands of H<sub>2</sub><sup>16</sup>OH / J.M. Flaud, C. Camy-Peyret // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1975. — Vol. 55. — № 1. — P. 278–310.
  95. Stripp K.F. Asymptotic expansion of the partition function of the asymmetric top / K.F. Stripp, J.G. Kirkwood // *The Journal of Chemical Physics*. — 1951. — Vol. 19. — № 9. — P. 1131–1133.
  96. McDowell R.S. Rotational partition functions for symmetric-top molecules / R.S. McDowell // *The*

- Journal of Chemical Physics. — 1990. — Vol. 93. — № 4. — P. 2801–2811.
97. Total internal partition sums for the HITRAN2020 database / R.R. Gamache, B. Vispoel, M. Rey, A. Nikitin, V. Tyuterev, O. Egorov, I.E. Gordon, V. Boudon // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2021. — Vol. 271. — P. 107713.
98. Edmonds A.R. Angular momentum in quantum mechanics / A.R. Edmonds. — Princeton, N.J. : Princeton University Press, 1957.
99. Wigner E.P. Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra / E.P. Wigner. — Expanded and improved ed. — New York : Academic Press, 1959.
100. Jørgensen F. A projector formulation for the Van Vleck transformation / F. Jørgensen, T. Pedersen, A. Chedin // Molecular Physics. — 1975. — Vol. 30. — № 5. — P. 1377–1395.
101. Oka T. Vibration–rotation interaction in symmetric-top molecules and the splitting between  $A_1$  and  $A_2$  levels / T. Oka // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Vol. 47. — № 12. — P. 5410–5426.
102. Watson J.K.G. Centrifugal corrections for asymmetric-top molecules / J.K.G. Watson // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — Vol. 45. — № 4. — P. 1360–1361.
103. Watson J.K.G. Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels / J.K.G. Watson // Vibrational Spectra and Structure: A Series of Advances / ed. by Durig James R. — Amsterdam : Elsevier Scientific Publishing Company, 1977. — Vol. 6. — P. 1–89.
104. Ramachandra Rao C.V.S. Centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules: Reduction of the octic terms of the rotational Hamiltonian / C.V.S. Ramachandra Rao // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1983. — Vol. 102. — № 1. — P. 79–88.
105. Legay F. Intensité des raies d'une bande de vibration-rotation / F. Legay // Cahiers de Physique. — 1958. — Vol. 12. — P. 416–436.
106. Dobrolyubov E.O. Nonempirical effective operators of the dipole moment of vibrational-rotational bands of polyatomic molecules / E.O. Dobrolyubov, S.V. Krasnoshchekov // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2026. — Vol. 100. — № 4. — P. 648–662.
107. Choi J.H. Reduced Hamiltonian of a near-symmetric rotor / J.H. Choi, F.W. Birss // The Journal of Chemical Physics. — 1972. — Vol. 56. — № 5. — P. 1937–1946.
108. Schrödinger E. Quantisierung als Eigenwertproblem / E. Schrödinger // Annalen der Physik. — 1926. — Vol. 385. — № 13. — P. 437–490.
109. Fourth-order vibrational perturbation theory with the Watson Hamiltonian: Report of working equations and preliminary results / J.Z. Gong, D.A. Matthews, P.B. Changala, J.F. Stanton // The Journal of Chemical Physics. — 2018. — Vol. 149. — № 11. — P. 114102.
110. Kato T. Perturbation theory for linear operators / T. Kato. — 2 ed. — Berlin and Heidelberg :

- Springer, 1995. — 623 p.
111. Hirschfelder J.O. Formal Rayleigh-Schrödinger perturbation theory for both degenerate and non-degenerate energy states / J.O. Hirschfelder // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1969. — Vol. 3. — № 5. — P. 731–748.
  112. Rosnik A.M. VPT2+K spectroscopic constants and matrix elements of the transformed vibrational Hamiltonian of a polyatomic molecule with resonances using Van Vleck perturbation theory / A.M. Rosnik, W.F. Polik // *Molecular Physics*. — 2014. — Vol. 112. — № 2. — P. 261–300.
  113. Katz A. The analytic structure of many-body perturbation theory / A. Katz // *Nuclear Physics*. — 1962. — Vol. 29. — P. 353–372.
  114. Sergeev A.V. Singularities of Møller-Plesset energy functions / A.V. Sergeev, D.Z. Goodson // *The Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 124. — № 9. — P. 094111.
  115. Bykov A.D. Calculation of vibrational energy levels of triatomic molecules with the  $C_{2v}$  and  $C_s$  symmetries by summing divergent series of the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory / A.D. Bykov, K.V. Kalinin // *Optics and Spectroscopy*. — 2012. — Vol. 112. — № 3. — P. 420–430.
  116. Paszkowski S. Recurrence relations in Padé-Hermite approximation / S. Paszkowski // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. — 1987. — Vol. 19. — № 1. — P. 99–107.
  117. Vibrational resonance phenomena of the OCS isotopologues studied by resummation of high-order Rayleigh-Schrödinger perturbation theory / E.O. Dobrolyubov, I.V. Polyakov, D.V. Millionshchikov, S.V. Krasnoshchekov // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2024. — Vol. 316. — P. 108909.
  118. High-resolution ro-vibrational analysis of HCFC-22: Deciphering  $\nu_4$  and  $2\nu_6$  bands of  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  and  $\nu_4$  band of  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  species / E.O. Dobrolyubov, I.M. Efremov, S.V. Krasnoshchekov, I.V. Polyakov, V.B. Laptev, S.A. Klimin, D.V. Millionshchikov, O.V. Naumenko // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2026. — Vol. 348. — P. 109721.
  119. Coupled-cluster techniques for computational chemistry: The CFOUR program package / D.A. Matthews, L. Cheng, M.E. Harding, F. Lipparini, S. Stopkowitz, T.-C. Jagau, P.G. Szalay, J. Gauss, J.F. Stanton // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 152. — № 21. — P. 214108.
  120. Vogt N. Accurate equilibrium structures of fluoro- and chloroderivatives of methane / N. Vogt, J. Demaison, H.D. Rudolph // *Molecular Physics*. — 2014. — Vol. 112. — № 22. — P. 2873–2883.
  121. Magill J.V. The vibrational spectrum and normal coordinate analysis of chlorodifluoromethane,  $\text{CHClF}_2$  / J.V. Magill, K.M. Gough, W.F. Murphy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — 1986. — Vol. 42. — № 6. — P. 705–715.
  122. Juxtaposing the fourth order vibrational operator perturbation theory CVPT(4) and the adaptive VCI (A-VCI): Accuracy, vibrational resonances and polyads of  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{D}_4$  / V. Le Bris, S.V.

- Krasnoshchekov, E.O. Dobrolyubov, I.M. Efremov, I.V. Polyakov, O. Coulaud, D. Bégué // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2025. — Vol. 346. — P. 109586.
123. Kellman M.E. Approximate constants of motion for vibrational spectra of many-oscillator systems with multiple anharmonic resonances / M.E. Kellman // *The Journal of Chemical Physics*. — 1990. — Vol. 93. — № 9. — P. 6630–6635.
124. McLaughlin J.G. Vibrational spectrum of HCCIF<sub>2</sub> in liquid argon / J.G. McLaughlin, M. Poliakpff, J.J. Turner // *Journal of Molecular Structure*. — 1982. — Vol. 82. — № 1. — P. 51–59.
125. Brown A. Vibrational anharmonicity and Fermi resonances in CHF<sub>2</sub>Cl / A. Brown, D.C. McKean, J.L. Duncan // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — 1988. — Vol. 44. — № 6. — P. 553–565.
126. Sensitive overtone spectroscopy of carbonyl sulfide between 6130 and 6650 cm<sup>-1</sup> and at 12000 cm<sup>-1</sup> / Ch. Hornberger, B. Boor, R. Stuber, W. Demtröder, S. Naïm, A. Fayt // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1996. — Vol. 179. — № 2. — P. 237–245.
127. Sub-Doppler heterodyne frequency measurements on OCS near 2900 cm<sup>-1</sup> using a CO overtone sideband spectrometer / B. Frech, M. Mürtz, P. Palm, R. Lotze, W. Urban, A.G. Maki // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1998. — Vol. 190. — № 1. — P. 91–100.
128. Belafhal A. Fourier transform spectroscopy of carbonyl sulfide from 1800 to 3120 cm<sup>-1</sup>: the normal species / A. Belafhal, A. Fayt, G. Guelachvili // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1995. — Vol. 174. — № 1. — P. 1–19.
129. Smith D.M. Algorithm 693: A FORTRAN package for floating-point multiple-precision arithmetic / D.M. Smith // *ACM Transactions on Mathematical Software*. — 1991. — Vol. 17. — № 2. — P. 273–283.
130. Sergeyev A.V. A recursive algorithm for Padé-Hermite approximations / A.V. Sergeyev // *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*. — 1986. — Vol. 26. — № 2. — P. 17–22.
131. Feil T.M. Programs for the approximation of real and imaginary single- and multi-valued functions by means of Hermite-Padé-approximants / T.M. Feil, H.H.H. Homeier // *Computer Physics Communications*. — 2004. — Vol. 158. — № 2. — P. 124–135.
132. High sensitivity (femto-FT-CEAS) spectra of carbonyl sulphide between 6200 and 8200 cm<sup>-1</sup>, and new energy pattern in the global rovibrational analysis of <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S / D. Golebiowski, X. de Ghellinck d'Elseghem Vaernewijck, M. Herman, J. Vander Auwera, A. Fayt // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2014. — Vol. 149. — P. 184–203.
133. Triaille E.A. Further evidence for perturbations in the infrared spectra of carbonyl sulfide / E.A. Triaille, C.P. Courtoy // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1965. — Vol. 18. — № 1. — P. 118–128.

134. Maki A.G. Vibration-rotation bands of carbonyl sulfide / A.G. Maki, E.K. Plyler, E.D. Tidwell // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry.* — 1962. — Vol. 66A. — P. 163–167.
135. Добролюбов Е.О. Предсказание колебательно-вращательного спектра поглощения полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2^{16}O$  решением прямой задачи операторным методом возмущений и уточнение эффективных вращательных гамильтонианов / Е.О. Добролюбов, В.М. Мануйлов, С.В. Краснощеков // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* — 2024. — Т. 65. — № 4. — С. 292–305.
136. The  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $D_2^{16}O$ . The ground state (000) and the triad of interacting states (020), (100), (001) / N. Papineau, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, G. Guelachvili // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 1981. — Vol. 87. — № 1. — P. 219–232.
137. Toth R.A.  $D_2^{16}O$  and  $D_2^{18}O$  transition frequencies and strengths in the  $\nu_2$  bands / R.A. Toth // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 1993. — Vol. 162. — № 1. — P. 41–54.
138. Line positions and intensities in the  $\nu_2$  band of  $D_2O$  improved pumped  $D_2O$  laser frequencies / C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, A. Mahmoudi, G. Guelachvili, J.W.C. Johns // *International Journal of Infrared and Millimeter Waves.* — 1985. — Vol. 6. — № 3. — P. 199–233.
139. Rotational levels of the (000) and (010) states of  $D_2^{16}O$  from hot emission spectra in the 320–860  $cm^{-1}$  region / G. Mellau, S.N. Mikhailenko, E.N. Starikova, S.A. Tashkun, H. Over, V.G. Tyuterev // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2004. — Vol. 224. — № 1. — P. 32–60.
140. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part IV. Energy levels and transition wavenumbers for  $D_2^{16}O$ ,  $D_2^{17}O$ , and  $D_2^{18}O$  / J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown, A. Campargue, A.G. Császár, L. Daumont, R.R. Gamache, J.T. Hodges, O.V. Naumenko, O.L. Polyansky, L.S. Rothman, A.C. Vandaele, N.F. Zobov, N. Dénes, A.Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I.E. Gordon, Shui-Ming Hu, T. Szidarovszky, I.A. Vasilenko // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 2014. — Vol. 142. — P. 93–108.
141. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database / I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Wcisło, A.A. Finenko, K. Nelson, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, A. Coustenis, B.J. Drouin, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Canè, A.G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, V.-M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N.N. Lavren-tieva, T.J. Lee, D.A. Long, A.A. Lukashvskaya, O.M. Lyulin, V.Yu. Makhnev, W. Matt, S.T.

- Massie, M. Melosso, S.N. Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A. Perrin, O.L. Polyansky, E. Raddaoui, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiék, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Vigasin, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2022. — Vol. 277. — P. 107949.
142. Room temperature line lists for deuterated water / A.A. Kyuberis, N.F. Zobov, O.V. Naumenko, B.A. Voronin, O.L. Polyansky, L. Lodi, A. Liu, S.-M. Hu, J. Tennyson // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2017. — Vol. 203. — P. 175–185.
143. Ritz W. On a new law of series spectra / W. Ritz // *Astrophysical Journal*. — 1908. — Vol. 28. — P. 237–243.
144. Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. Vol. II: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules* / G. Herzberg. — 1st ed. — New York : Van Nostrand, 1945.
145. Loomis F.W. Vibrational levels and heat of dissociation of Na<sub>2</sub> / F.W. Loomis // *Physical Review*. — 1928. — Vol. 31. — P. 323–332.
146. Matsuura H. Detailed analysis of  $\nu_5$  of CH<sub>3</sub>I: Fermi and Coriolis resonances with  $\nu_3+\nu_6$  and  $\nu_2$  / H. Matsuura, T. Nakagawa, J. Overend // *The Journal of Chemical Physics*. — 1973. — Vol. 59. — № 3. — P. 1449–1456.
147. The infrared-spectrum of HCNO in the range 170–1300 cm<sup>-1</sup> / G. Wagner, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, K. Sarka // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1993. — Vol. 162. — № 1. — P. 82–119.
148. Infrared spectrum of formaldehyde-*d*<sub>2</sub>. Vibration–rotation analysis of the  $\nu_2$  band / S. Tatematsu, T. Nakagawa, K. Kuchitsu, J. Overend // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — 1974. — Vol. 30. — № 8. — P. 1585–1604.
149. Advanced graphical software for assignments of transitions in rovibrational spectra / W. Łodyga, M. Kręglewski, P. Pracna, Š. Urban // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2007. — Vol. 243. — № 2. — P. 182–188.
150. LLWP—a new Loomis-Wood software at the example of acetone-<sup>13</sup>C<sub>1</sub> / L. Bonah, O. Zingsheim, H.S.P. Müller, J.-C. Guillemin, F. Lewen, S. Schlemmer // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2022. — Vol. 388. — P. 111674.
151. Pickett H.M. Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines / H.M. Pickett // *The Journal of Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 73. — № 12. — P. 6090–6094.
152. Analysis of FT-IR spectroscopic data: The Voigt profile / J.T. Reilly, J.M. Walsh, M.L. Greenfield, M.D. Donohue // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — 1992. — Vol. 48. — № 10. — P. 1459–1479.

153. Olivero J.J. Empirical fits to the Voigt line width: A brief review / J.J. Olivero, R.L. Longbothum // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 1977. — Vol. 17. — № 2. — P. 233–236.
154. Guelachvili G. Handbook of infrared standards / G. Guelachvili, K.N. Rao. — Orlando, Florida 32887 : Academic Press, 1986.
155. Non-empirical analysis of isotopic shifts and resonance effects in the infrared high-resolution spectrum of Freon-22 ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), enriched with  $^{13}\text{C}$  / S.V. Krasnoshchekov, I.K. Gainullin, V.B. Laptev, S.A. Klimin // Optics and Spectroscopy. — 2022. — Vol. 131. — № 8. — P. 688–699.