

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Добролюбов Егор Олегович**

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена в лаборатории квантовой химии и молекулярного моделирования кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научный руководитель** – ***Краснощеков Сергей Вадимович***  
*доктор физико-математических наук*

**Официальные оппоненты** – ***Первалов Валерий Иннокентьевич***  
*доктор физико-математических наук,*  
*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева*  
*Сибирского отделения Российской академии*  
*наук, отделение спектроскопии атмосферы,*  
*лаборатория теоретической спектроскопии,*  
*главный научный сотрудник*

***Тупикина Елена Юрьевна***  
*кандидат физико-математических наук,*  
*Санкт-Петербургский государственный*  
*университет, институт химии, кафедра*  
*физической органической химии, доцент*

***Столяров Андрей Владиславович***  
*доктор физико-математических наук,*  
*Московский государственный университет*  
*имени М.В.Ломоносова, химический*  
*факультет, кафедра лазерной химии,*  
*заведующий кафедрой*

Защита диссертации состоится «26» июня 2026 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: [mish@kinet.chem.msu.ru](mailto:mish@kinet.chem.msu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3950>

Автореферат разослан «\_\_» мая 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
МГУ.014.3  
кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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, а также исследование изотопического и химического составов атмосфер экзопланет, межзвёздных газовых облаков и других астрономических объектов. 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.

К настоящему времени высокоточные спектральные параметры многих важных молекул до сих пор остаются недостаточно исследованными. К ним относится ряд галогензамещённых алканов, которые обладают озоноразрушающими свойствами и способны накапливаться в атмосфере Земли. В их число входит дифторхлорметан ( $\text{CHClF}_2$ ), который является самым распространённым в атмосфере гидрофторхлоруглеродом, при этом его атмосферная концентрация продолжает расти.

Традиционным источником высокоточных спектральных параметров является детальный анализ лабораторных ИК спектров высокого разрешения при помощи эффективных спектроскопических моделей. С увеличением числа атомов эмпирический подход к получению параметров сталкивается с рядом проблем, связанных с перекрыванием полос поглощения и усложнением их вращательной структуры. Для решения данных проблем необходимо привлекать неэмпирические методы, в частности методы предсказания параметров эффективных спектроскопических моделей, которые используются при идентификации колебательно-вращательных переходов и определении характеристик спектральных линий. Одним из таких методов является

операторная теория возмущений Ван-Флека (метод контактных преобразований, CVPT), которая позволяет получать неэмпирические эффективные гамильтонианы и операторы дипольного момента, в том числе при наличии колебательных и колебательно-вращательных резонансов.

Увеличение энергии возбуждения затрудняет предсказание резонансов методом CVPT. Альтернативный метод основан на аналитическом продолжении (ресуммировании) рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера (ТВРШ) высоких порядков. Он способен дать информацию, необходимую для построения эффективных спектроскопических моделей и интерпретации ИК-спектров. Особый интерес представляют спектральные области умеренных колебательных возбуждений, где существенную роль играют как внутриволиадные, так и межволиадные взаимодействия состояний. К таким молекулам относятся изотопологи карбонилсульфида (OCS), которые представляют интерес не только для фундаментальной молекулярной спектроскопии, но и для задач дистанционного зондирования атмосферы Земли, Венеры и экзопланет. Карбонилсульфид характеризуется сложной системой резонансов между колебательными состояниями, которая для большинства изотопических модификаций является малоизученной.

**Степень разработанности темы исследования.** Колебательно-вращательному анализу основных 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 найти исследования по всем фундаментальным полосам, а также работу по обертонам  $2\nu_6$ . Спектр изотополога  $^{12}\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$  также исследован весьма подробно. Что касается  $^{13}\text{C}$ -замещённых изотопологов, то вращательная структура их ИК спектров ранее фактически не исследовалась.

Колебательно-вращательная теория возмущений в операторном формализме получила наибольшее развитие в 1950-х годах в работах Амата и Нильсена. Проблема линейных зависимостей в гамильтонианах центробежного искажения была решена Ватсоном, что позволило связать восстанавливаемые из эксперимента величины с теорией. Впоследствии теория вращательной редукции

была развита для случаев резонансных взаимодействий. Эффективные операторы дипольного момента обычно получают в рамках единого формализма теории возмущений вместе с эффективными гамильтонианами. Среди существующих реализаций колебательно-вращательной операторной теории возмущений следует упомянуть проект Зайберта, в котором для построения схемы контактных преобразований использовано представление операторов углового момента при помощи гомоморфизма Йордана-Швингера, а также разработанные в группе Тютерева программные пакеты MOL\_CT, TENSOR и MIRS, в основе которых лежит представление неприводимых тензорных операторов, обладающее рядом преимуществ при работе с высокосимметричными молекулами.

Группой Быкова было показано, что расходящиеся ряды колебательной ТВРШ содержат информацию об ангармонических резонансах. Резонанс трактуется как проявление расходимости рядов энергетических поправок из-за наличия точек ветвления на единичном круге комплексной плоскости, связывающих римановы поверхности энергий колебательных состояний, а сила резонанса обратно пропорциональна модулю соответствующей точки. Данным методом в группах Быкова и Краснощекова была исследована колебательная структура ряда асимметричных волчков, а также линейных молекул.

Исследования ИК спектров основного изотополога OCS охватывают широкий спектральный диапазон вплоть до  $13950 \text{ см}^{-1}$ . Множество резонансных взаимодействий было обнаружено при анализе спектров высокого разрешения, отвечающих полиадной формуле  $P=2\nu_1+\nu_2+4\nu_3$ . В некоторых случаях для объяснения отклонений наблюдаемых частот от предсказаний эффективных моделей было предложено рассматривать межполиадные резонансы, 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, а также некоторые взаимодействия высоких порядков, однако в целом имеющиеся данные по изотопологам остаются весьма ограниченными.

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

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

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

Для достижения поставленной цели были поставлены 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 использования 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  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$  в условиях сильного наложения спектральных линий.

5. Реализация колебательной теории возмущений Релея-Шрёдингера 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. Проведен 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 CCSD(T). Поверхности были построены путём численного дифференцирования гессианов электронных энергий и производных компонент дипольного момента в точках одно- и многомодовых малых смещений ядер вдоль нормальных координат. Предсказание эффективных моделей было выполнено с помощью операторной теории возмущений Ван-Флека второго и четвёртого порядков с использованием нормального упорядочения колебательных, вращательных операторов и  $D_{0,\varepsilon}^1$  – функций Вигнера. Предсказание колебательных резонансов изотопологов карбонилсульфида было основано на ресуммировании энергетических рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера высокого порядка кватричными

алгебраическими аппроксимациями Паде-Эрмита. При интерпретации спектров дифторхлорметана использовались высокоточные полуэмпирические списки линий, принцип комбинационных разностей и диаграммы Лумиса-Вуда. Решение обратной задачи основывалось на подгонке постоянных эффективного  $A$ -редуцированного гамильтониана 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. Методика расчёта эффективных операторов дипольного момента позволяет предсказывать интенсивности колебательно-вращательных переходов и строить физически обоснованные эффективные модели, которые могут быть использованы для анализа и предсказания спектров высокого разрешения. 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  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  в диапазоне 770–805  $\text{cm}^{-1}$  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  $2.65 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .
2. Реализация колебательно-вращательной операторной теории возмущений Ван-Флека с использованием техники нормального упорядочения операторов углового момента  $J_z$ ,  $J_{\pm}$  и функций Вигнера  $D_{0,\epsilon}^1$  с учётом

вращательной редукии 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  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  подтверждается высокоточным воспроизведением частот 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  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  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 редукии. 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.

**Структура и объём 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится краткий обзор современного состояния проблематики работы, формулируется цель и задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость работы.

В **Главе 1** представлен обзор используемых теоретических методов. В **разделе 1.1** рассматривается форма глобального колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона полужёстких молекул и оператора дипольного момента, в том числе в представлении вторичного квантования. Обсуждаются преимущества нормально упорядоченного (НУ) представления операторов и его реализации с

помощью операторной алгебры. Эта техника значительно упрощает алгебраические операции, поскольку они сводятся к комбинации преобразования произведения операторов к НУ форме и сложению базисных векторов.

Отдельно рассматривается колебательно-вращательный изоморфный гамильтониан линейных полужестких молекул. В настоящей работе он используется только в контексте решения чисто ангармонической колебательной задачи. Для этого вводятся циркулярные лестничные операторы  $\hat{a}_{d,g}, \hat{a}_{d,g}^\dagger$ , которые впоследствии используются для построения ангармонических гамильтонианов изотопологов OCS.

После этого обсуждается расчёт интенсивностей колебательно-вращательных переходов. Оператор дипольного момента представлен с использованием  $D_{0,\varepsilon}^1$  – функций Вигнера. Поскольку  $D_{0,\varepsilon}^1$  – функции не коммутируют с операторами углового момента, то для удобства реализации алгебры оператор дипольного момента также может быть записан в виде мономов из произведений нормально упорядоченных колебательных, вращательных операторов и  $D_{0,\varepsilon}^1$  – функций.

**Раздел 1.2** посвящён формализму двухстадийной операторной теории возмущений Ван-Флека. Исходный гамильтониан молекулы может быть разбит по порядкам малости ( $H = H_0 + H_1 + \dots$ ) и преобразован к требуемому виду при помощи унитарных преобразований  $e^{iz^k S_k}$ , представимых в виде разложения в ряд по параметру возмущения  $z$ . В используемой двухстадийной схеме на первом этапе удаляются все колебательно недиагональные члены гамильтониана. При этом вследствие резонансных взаимодействий могут возникать большие  $S$  генераторы, которые приводят к расходимости ряда операторных поправок. В таком случае корректное построение схемы КП требует введения резонансного критерия  $\mathcal{E}_j$ , который позволяет исключить большие вклады из  $S$ .

На втором этапе результирующий эффективный гамильтониан содержит линейные зависимости в эффективных параметрах и не может быть однозначно определён из решения обратной задачи. Для этого он должен быть дополнительно

преобразован экспоненциальными унитарными преобразованиями вращательной редукции. Оператор дипольного момента должен быть синхронно преобразован вместе с гамильтонианом теми же самыми унитарными преобразованиями. В разделе обсуждается двухстадийная схема КП дипольного момента с помощью генераторов колебательных унитарных преобразований и генераторов вращательной редукции. Члены оператора дипольного момента в НУ форме достаточно сложно интерпретировать с физической точки зрения. Для решения данной проблемы предлагается новый операторный базис следующего вида:

$$\tilde{M} = \sum_{\varepsilon=0,\pm 1} D_{0,\varepsilon}^1 \sum_{a,b,c} (C_{abc}^+(J^2)^a \{J_z^b, (J_+^c + J_-^c)\} + i C_{abc}^-(J^2)^a \{J_z^b, (J_+^c - J_-^c)\}).$$

Он в явном виде отражает матричное представление эффективного оператора дипольного момента в волновых функциях  $|J, K\rangle$ , что удобно для оценки влияния  $J$  и  $K$ -зависимости силы колебательно-вращательной линии, а также для решения обратной задачи.

В разделе 1.3 приводится формализм теории возмущений Релея-Шрёдингера (ТВРШ). Подробно обсуждается связь параметра возмущения  $z$  с аналитической структурой решений задачи на собственные значения возмущённого гамильтониана, сформулированной в базисе конечной размерности. На примере модельной задачи матрицы  $2 \times 2$  возмущённого гамильтониана показано, что параметр возмущения имеет вполне определённый смысл комплексной переменной многозначной аналитической функции. В таком случае энергетические ряды ТВРШ приобретают смысл рядов Тейлора отдельных ветвей этой функции, которые получены в точке  $z = 0$ . Тогда расходимость рядов ТВРШ является следствием наличия точек ветвления на комплексном круге единичного радиуса. Координаты этих точек определяют силу резонансного взаимодействия, которое приводит к расходимости ряда. В связи с этим задача определения резонансных взаимодействий сводится к поиску точек ветвления при помощи алгебраических аппроксимаций Эрмита-Паде.

В Главе 2 представлены результаты исследования резонансных взаимодействий изотопологов дифторхлорметана и карбонилсульфида OCS.

**Раздел 2.1** посвящён неэмпирическому анализу резонансов изотопологов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  в рамках колебательной теории возмущений Ван-Флека второго порядка, CVPT(2). В таблице 1 приведены резонансные операторы, полученные после упорядочения по убыванию силы соответствующего им ангармонического взаимодействия согласно величине  $\bar{E}_k$ .

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

К	Рез. оператор	Тип симм.	Частота	Знамен., $\Delta_k$	Коэфф., $V_k$	Крит., $\bar{E}_k$	Комментарий <sup>1</sup>
$^{12}\text{CHClF}_2$							
1	$\langle v_4   R_1   2v_6 \rangle$	$A'$	828.91	9.85	5.5773	0.5664	Вектор добавлен
2	$\langle v_1   R_2   v_5, v_7, v_8 \rangle$	$A'$	3148.22	14.37	4.2330	0.2945	Вектор добавлен
1	$\langle v_4, v_9   R_3   v_8 \rangle$	$A''$	1174.33	36.77	8.9864	0.2444	Вектор добавлен
2	$\langle v_2, v_8   R_4   v_3, v_7 \rangle$	$A''$	2505.82	16.21	2.3870	0.1472	Вектор добавлен
2	$\langle 2v_3   R_5   2v_8 \rangle$	$A'$	2286.27	51.26	6.4865	0.1265	Вектор добавлен
2	$\langle 2v_2   R_6   2v_7 \rangle$	$A'$	2725.38	83.68	9.8969	0.1183	Лин. зависимый
2	$\langle v_4, v_8   R_7   v_5, v_7 \rangle$	$A''$	1982.51	5.15	0.6072	0.1179	Вектор добавлен
1	$\langle v_2   R_8   v_4, v_6 \rangle$	$A'$	1291.33	100.87	10.5703	0.1048	Вектор добавлен
2	$\langle v_3, v_6   R_9   v_8, v_9 \rangle$	$A'$	1535.96	22.55	2.0277	0.0899	Вектор добавлен
$P = 8v_1 + 3v_2 + 3v_3 + 2v_4 + 2v_5 + v_6 + 3v_7 + 3v_8 + v_9$							
$^{13}\text{CHClF}_2$							
1	$\langle v_4, v_9   R_1   v_8 \rangle$	$A''$	1148.14	36.49	8.4461	0.2315	Вектор добавлен
1	$\langle v_4   R_2   2v_6 \rangle$	$A'$	815.68	31.42	5.5902	0.1779	Вектор добавлен
2	$\langle v_2, v_8   R_3   v_3, v_7 \rangle$	$A''$	2473.86	17.93	2.4781	0.1382	Вектор добавлен
2	$\langle 2v_3   R_4   2v_8 \rangle$	$A'$	2234.54	50.52	6.3028	0.1248	Вектор добавлен
2	$\langle 2v_2   R_5   2v_7 \rangle$	$A'$	2713.18	86.37	9.4987	0.1100	Лин. зависимый
2	$\langle v_1   R_6   v_5, v_7, v_8 \rangle$	$A'$	3125.88	40.82	3.7535	0.0919	Вектор добавлен
2	$\langle v_3, v_6   R_7   v_8, v_9 \rangle$	$A'$	1508.33	24.01	2.0186	0.0841	Вектор добавлен
1	$\langle v_2   R_8   v_4, v_6 \rangle$	$A'$	1275.33	119.33	10.0057	0.0838	Вектор добавлен
2	$\langle v_2, v_3   R_9   v_7, v_8 \rangle$	$A'$	2473.86	68.45	4.7061	0.0688	Лин. зависимый
2	$\langle v_2, v_6   R_{10}   v_7, v_9 \rangle$	$A'$	1747.65	6.09	0.3535	0.0581	Лин. зависимый
2	$\langle v_5, v_6, v_9   R_{11}   v_7 \rangle$	$A''$	1378.84	1.31	0.0763	0.0580	Пропущен
2	$\langle v_1   R_{12}   v_2, v_7, v_9 \rangle$	$A'$	3112.94	66.69	3.4304	0.0514	Вектор добавлен
$P = 7v_1 + 3v_2 + 3v_3 + 2v_4 + v_5 + v_6 + 3v_7 + 3v_8 + v_9$							

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

Полиадные формулы были построены путём последовательного добавления резонансных векторов по мере убывания коэффициента  $\bar{E}_k$ . Исходя из

приведённых значений  $E_k$  следует, что вклад резонансных взаимодействий в ангармонизм различается для двух молекул. Полученные результаты описывают глобальную структуру ангармонических взаимодействий, однако в контексте задачи интерпретации спектра высокого разрешения изотопологов  $\text{CHClF}_2$  наибольший интерес представляют резонансные взаимодействия во второй полиаде.

Во вторую полиаду основного изотополога входят состояния  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $2\nu_6$  и  $2\nu_9$  симметрии  $A'$  и  $\nu_6 + \nu_9$  симметрии  $A''$ . В случае изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  вторая полиада 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  $A''$ . Несмотря на больший размер полиады у  $^{13}\text{C}$ -молекулы, в основном изотопологе резонанс Ферми между  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  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 пренебречь.

Анализ рассчитанных интенсивностей показывает, что в случае основного изотополога  $\nu_4$  имеет интенсивность 139 км/моль, в то время как  $2\nu_6$  только 0.04 км/моль. 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  $\nu_4$ , которое достигает 21%. 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 матричного элемента  $w = \langle \psi_0^{\nu_4} | H_{\nu_4/2\nu_6}^{\text{res}} | \psi_0^{2\nu_6} \rangle$  только около 5% интенсивности  $\nu_4$  заимствуется полосой  $2\nu_6$ .

**Раздел 2.2** посвящён предсказанию колебательных резонансов в шести изотопологах 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  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ) методом ресуммирования энергетических рядов ТВРШ. Ангармонический гамильтониан включал разложение ППЭ по нормальным координатам до четвёртой степени и колебательный вклад оператора

кинетической энергии; постоянные гамильтониана были получены квантовохимическим методом CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z. Резонансный анализ был выполнен для колебательных состояний из первых 18 полиад согласно формуле  $P=2\nu_1+\nu_2+4\nu_3$ . Для поиска резонансных точек ветвления были рассчитаны ряды ТВРШ 210-го порядка, по которым были построены квартичные алгебраические аппроксимации Паде-Эрмита с диагональными полиномами 40-го порядка.

Первичный резонансный анализ на основе совпадений асимптотик рядов ТВРШ показал, что во всех изотопологах взаимодействие  $\nu_2\pm 4, \nu_3\mp 1$  преобладает. 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 демонстрирует антифазное поведение знаков и близость модулей коэффициентов рядов двух состояний, связанных резонансом посредством общей доминирующей точки ветвления. Различие в расходимости рядов 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  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  наиболее сильный, и 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.

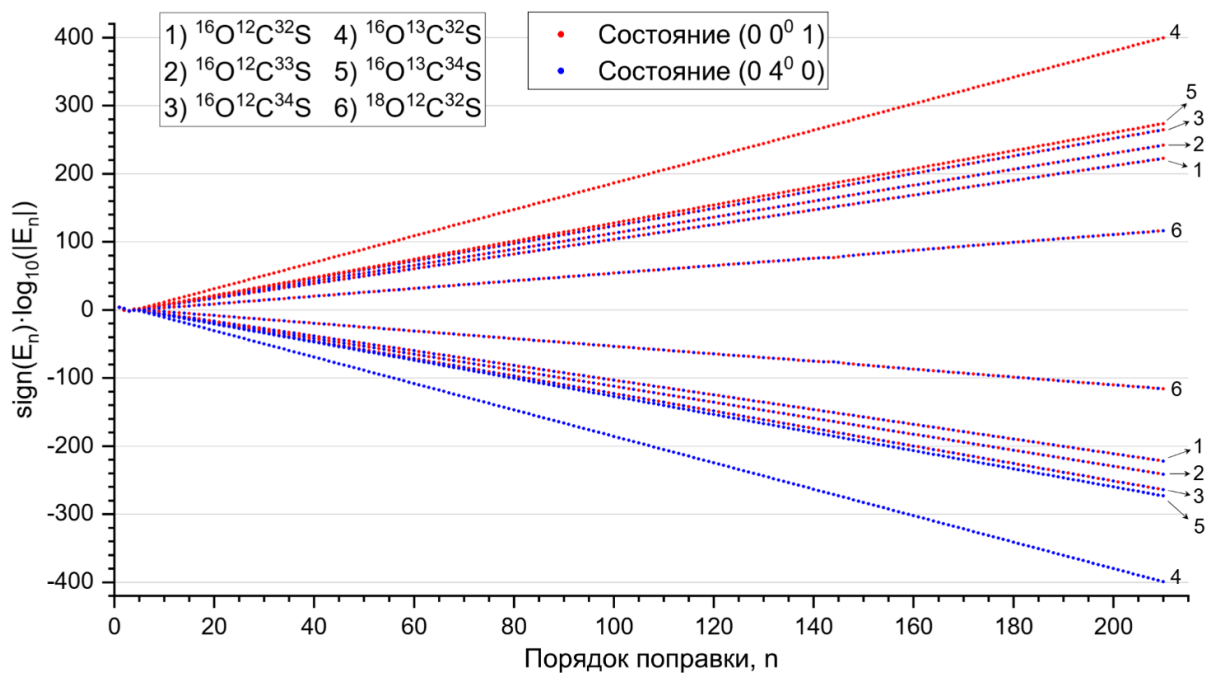


Рисунок 1. Коэффициенты поправок энергетических рядов ТВРШ колебательных состояний  $(0,0^0,1)$  и  $(0,4^0,0)$  шести изотопологов карбонилсульфида.

Далее в разделе представлено подробное обсуждение найденных при ресуммировании резонансов. В отличие от основного изотополога карбонилсульфида, резонансные взаимодействия его изотопических модификаций представлены в литературе значительно меньше. Поэтому основной акцент в обсуждении найденных резонансов относительно эмпирически установленных взаимодействий сделан для основного изотополога.

Таблица 2. Колебательные резонансы изотопологов OCS, предсказанные на основе анализа точек ветвления квартичных ААПЭ рядов ТВРШ колебательных состояний первых 18 полиад.

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

Для изотопических модификаций сделан сравнительный анализ влияния изотопозамещения на характеристики резонансных взаимодействий. В таблице 2 представлены типы предсказанных резонансных взаимодействий между парами состояний для всех шести исследованных изотопологов, для которых они возникают впервые при упорядочении состояний по возрастанию полиады. Данная таблица демонстрирует эффект изотопозамещения на резонансную структуру. В частности, особое внимание уделено результатам предсказания межполиадных взаимодействий высокого порядка.

**Третья глава** посвящена применению двухстадийной операторной теории возмущений Ван-Флека для неэмпирического расчёта эффективных операторов дипольного момента и интенсивностей колебательно-вращательных переходов модельных молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ . В **разделе 3.1** представлены результаты неэмпирического расчёта эффективных операторов дипольного момента полосы  $\nu_2$ . Особое внимание уделено влиянию унитарных преобразований квартичной вращательной  $A$ -редукции на коэффициенты разложения по операторному базису. При действии генератора  $S_3$  основные поправки сосредоточены в коэффициентах при  $J^2, J^3$ . Отдельно обсуждается влияние колебательной зависимости параметра  $s_{111}$  на поправку к эффективному оператору дипольного момента от учёта генератора  $S_3$ . Для ряда коэффициентов  $\text{D}_2\text{O}$  данное влияние составляет порядка 15-20% от величины поправки без учёта этой зависимости.

**Раздел 3.2** посвящён получению параметров  $A$ -редуцированных гамильтонианов состояний  $(0,0,0)$  и  $(0,1,0)$   $\text{D}_2\text{O}$  из решения обратной задачи с эмпирическими уровнями энергии. Данные гамильтонианы были использованы для расчёта списков колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_2$ .

В **разделе 3.3** представлены результаты расчётов интенсивностей переходов полосы  $\nu_2$  молекулы  $\text{D}_2\text{O}$ . Расчёты были сделаны с учётом и без учёта преобразований квартичной редукции. Найденные интенсивности сравнивались с величинами из высокоточного вариационного расчёта базы данных HITRAN. На рисунке 2.а представлено сравнение переходов с интенсивностью  $I \geq I_{max}/100$ , где  $I_{max}$  обозначает интенсивность самой сильной линии, из базы данных HITRAN и

полученных с помощью новых эмпирических гамильтонианов и неэмпирического эффективного оператора дипольного момента, рассчитанного методом CVPT(4) без учёта  $A$ -редукции. Для данного набора переходов среднее относительное отклонение предсказанных интенсивностей от HITRAN составило менее 0.5%. На рисунке 2.б представлен график отношений интенсивностей от абсолютной величины  $I_{\text{HITRAN}}$ . Средняя величина поправки редукции становится больше с уменьшением интенсивности перехода. Для переходов с  $I \geq I_{\text{max}} / 100$  среднее относительное отклонение интенсивностей без учёта  $S_3$  составляет 0.49%, тогда как при учёте редукции эта величина равна 0.38%. Для переходов с  $I_{\text{max}} / 100 > I \geq I_{\text{max}} / 10000$  средние отклонения без и с учётом  $S_3$  соответственно равны 2.45% и 1.37%. Таким образом, учёт преобразований редукции даёт наибольшую относительную поправку для слабых линий. На рисунке 2.в представлены логарифмы отношений интенсивностей CVPT(4) к величинам из базы данных HITRAN в зависимости от квантовых чисел  $K_a$  и  $J$  верхних состояний.

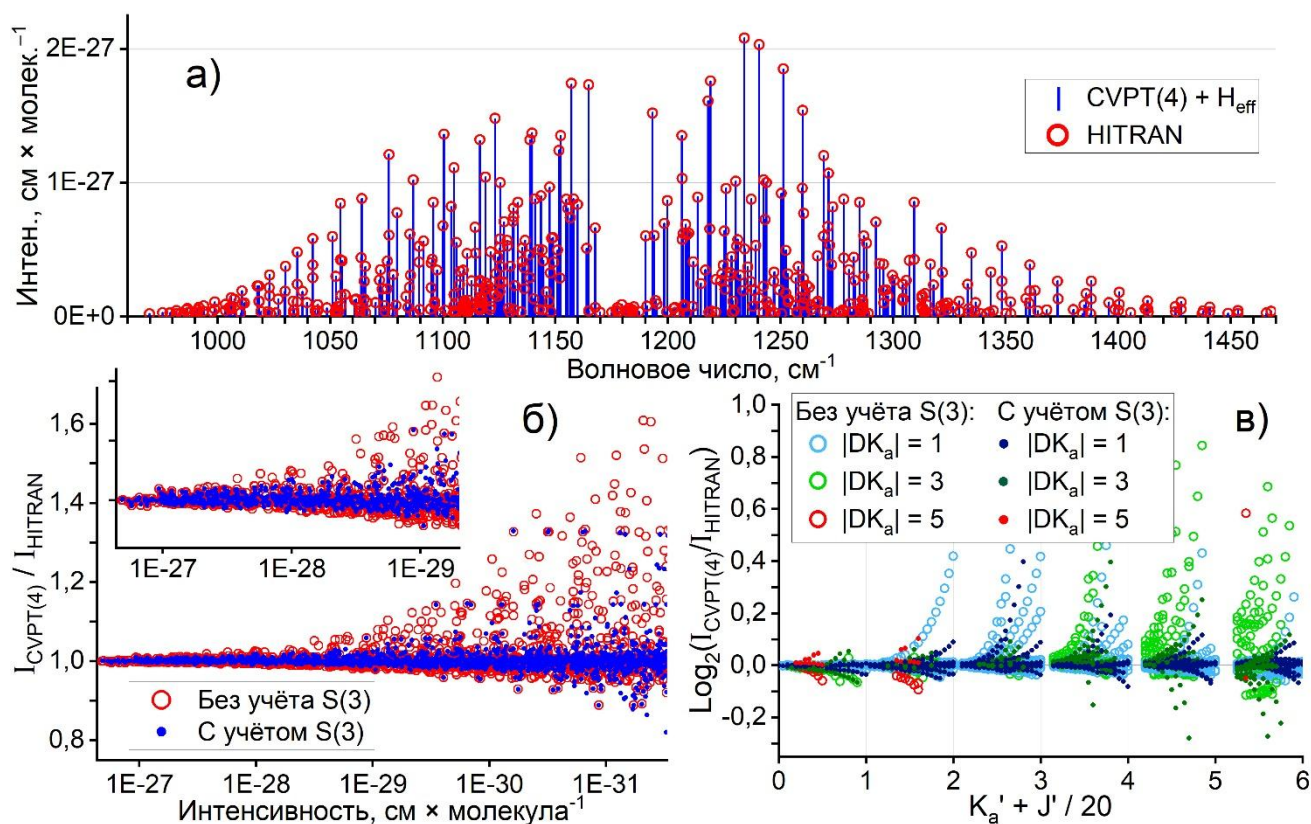


Рисунок 2. Сравнение колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2O$ , рассчитанных в данной работе и взятых из базы данных HITRAN: переходы с интенсивностью  $I \geq I_{\text{max}} / 100$  без учёта редукции (а); интенсивности, полученные без учёта и с учётом  $S_3$  (б,в).

Наибольшее отклонение интенсивностей наблюдается для переходов с  $\Delta K_a = 3$ . Влияние поправок к интенсивностям от преобразований квартичной редукции в случае переходов с  $\Delta K_a = 3$  также весьма выражено. Средняя относительная невязка интенсивностей без учёта  $S_3$  для переходов с  $\Delta K_a = 1$  и  $\Delta K_a = 3$  соответственно составляет 3.04% и 7.80%, а с учётом преобразований редукции средние значения невязок уменьшаются до 2.30% и 2.63% соответственно.

В **четвёртой** главе представлены результаты интерпретации инфракрасного спектра высокого разрешения изотополога дифторхлорметана  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . **Раздел 4.1** посвящён краткому обзору метода комбинационных разностей и диаграммам Лумиса-Вуда, использованных при интерпретации спектра. В настоящей работе используется собственная программная реализация этих двух методов на языке программирования Python. В конце раздела подробно описана процедура определения параметров спектральных линий. Для моделирования контуров линий был использован профиль Фоигта с многопоточной подгонкой параметров контуров.

В **разделе 4.2** описана экспериментальная регистрация спектра высокого разрешения смеси изотопологов дифторхлорметана, обогащённой по изотопу  $^{13}\text{C}$  до  $29.8 \pm 0.14\%$ . Спектр был получен в институте спектроскопии РАН (г. Троицк) на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением в  $0.001 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре и давлении смеси в кювете равном 1 Торр.

В **разделе 4.3** обсуждаются расчётные эффективные операторы дипольного момента полос  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  и  $\nu_6 + \nu_9$  двух изотопологов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Ведущие коэффициенты разложений полосы  $\nu_4$  в обоих изотопологах в несколько десятков раз превосходят величины коэффициентов  $2\nu_6$ . Такое значительное различие свидетельствует о важной роли силы резонанса Ферми для наблюдаемых интенсивностей полосы  $2\nu_6$ .

В **разделе 4.4** приведены результаты построения списков колебательно-вращательных линий изотополога  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . Поскольку полосы  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  сильно перекрываются, то для упрощения идентификации переходов  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  был построен высокоточный список колебательно-вращательных

линий. Литературные данные по полосам  $\nu_4$  и  $2\nu_6$   $^{12}\text{C}$ -замещённых молекул не позволяли удовлетворительно воспроизвести экспериментальный спектр, в связи с чем была выполнена дополнительная идентификация линий  $\nu_4$  и  $2\nu_6$  молекулы  $^{12}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ . В результате было найдено 2655 уровней энергии, по которым была построена эффективная модель взаимодействующей триады  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  и  $\nu_6 + \nu_9$ . Параметры полученной модели были использованы для предсказания частот переходов и построения списка линий (см. рисунок 5).

**Раздел 4.5** посвящён анализу спектра изотополога  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ . Исследуемый в работе диапазон волновых чисел соответствует полосам  $\nu_4$  и  $\nu_6 + \nu_9$ , причём вторая полоса является тёмной. В начале раздела подробно описываются принципы, использованные при первичной идентификации. В частности, обсуждается эффект изотопического замещения  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  на вращательную структуру P и R-ветвей, в результате которого возникают характеристические группы линий. На рисунке 3 показаны две группы дублетов с идентификацией образующих их колебательно-вращательных линий.

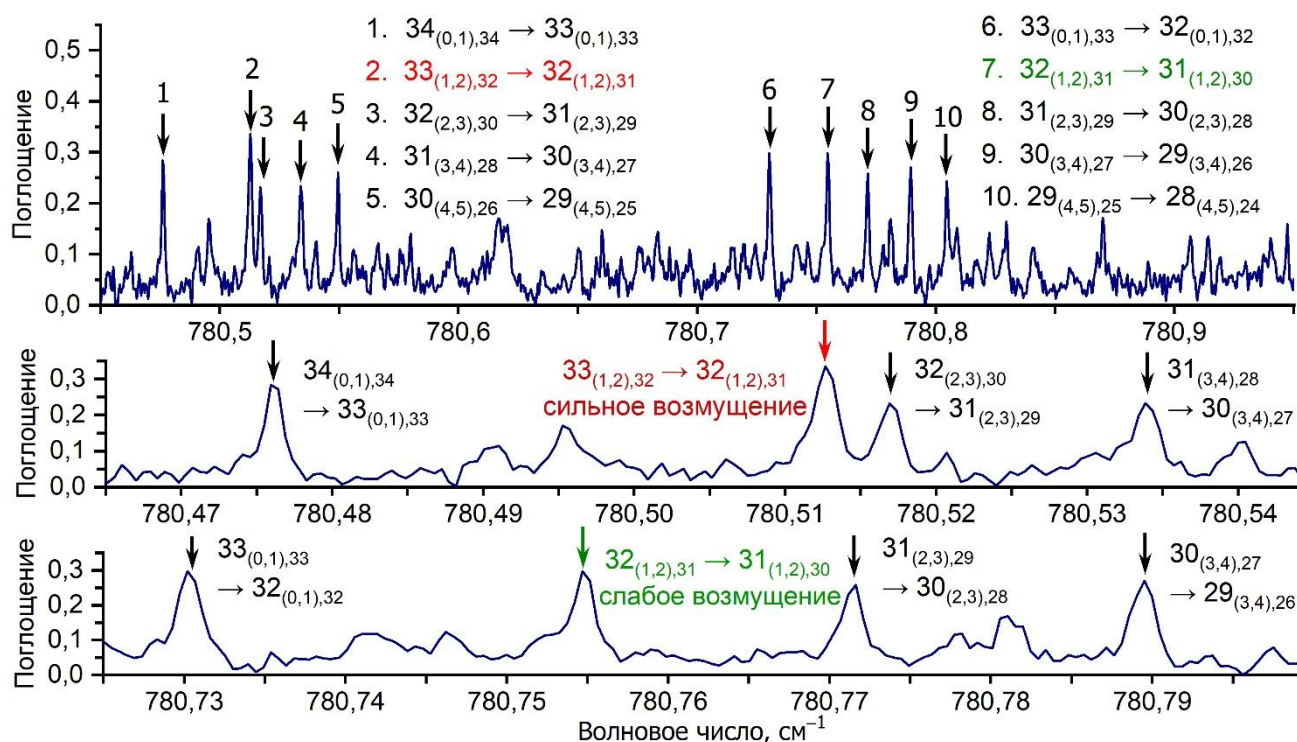


Рисунок 3. Характеристические паттерны (группы линий) полосы  $\nu_4$  изотополога  $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ : фрагмент P-ветви с 2 группами (вверху) и сопоставление отдельных групп (внизу).

Эти группы позволяют выполнить надёжную идентификацию переходов с малыми значениями  $K'_a$  в примерном диапазоне квантовых чисел  $15 \leq J' \leq 30$ , но с увеличением  $J'$  возникают отклонения положений линий от систематической зависимости, что является следствием резонанса Кориолиса  $\nu_4 / \nu_6 + \nu_9$ . Данный резонанс проявляется при решении обратной задачи с состояниями с  $J' \geq 30$  в виде увеличения невязки между эмпирическими и рассчитанными из модели изолированной полосы  $\nu_4$  энергиями. Для описания данного взаимодействия был использован эффективный недиагональный оператор Кориолиса:

$$H_{Cor}^{\nu_4, \nu_6 + \nu_9} = iC_y J_y + iC_{yJ} J_y J^2 + iC_{yJJ} J_y J^4$$

Начальное значение центра  $\nu_6 + \nu_9$  было рассчитано методом CVPT(4), а значения диагональных эффективных постоянных были получены с использованием изотопических соотношений. Итоговые значения эффективных постоянных приведены в таблице 3.

Таблица 3. Спектроскопические постоянные полос  $\nu_4$  и  $\nu_6 + \nu_9$   $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ). В скобках указаны значения доверительных интервалов варьируемых постоянных.

Парам.	$10^n$	Осн. сост. <sup>a</sup>	Расчёт, $r_e$	$\nu_4$	$\nu_6 + \nu_9$
$\nu_0$	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)
$\Delta_J$	$10^6$	0.05169510	0.05003691	0.049355(34)	0.05169616
$\Delta_{JK}$	$10^6$	0.15264427	0.15249864	0.16298(11)	0.15269803
$\Delta_K$	$10^6$	0.16019983	0.15243546	0.15095(10)	0.16022495
$\delta_J$	$10^6$	0.01449299	0.01389507	0.015440(14)	0.01449773
$\delta_K$	$10^6$	0.16556787	0.16067782	0.16487(11)	0.16566513
$H_J$	$10^{12}$	0.02004720	0.02075910	0.02233044	0.02233044
$H_{JK}$	$10^{12}$	0.28986720	0.35625296	0.33256460	0.33256460
$H_{KJ}$	$10^{12}$	-0.03435710	-0.07902469	-0.03417496	-0.03417496
$H_K$	$10^{12}$	0.18612877	0.11772497	0.09449981	0.09449981
$h_J$	$10^{12}$	0.01027377	0.00981708	0.01043157	0.01043157
$h_{JK}$	$10^{12}$	0.18079174	0.19204289	0.17800866	0.17800866
$h_K$	$10^{12}$	2.43468433	2.98440557	3.01217068	3.01217068
$C_y$	$10^2$			5.0647(10)	
$C_{yJ}$	$10^6$			-1.4563(78)	
$C_{yJJ}$	$10^{11}$			2.97(11)	
RMSD	$10^4$			2.65	

<sup>a</sup> постоянные взяты из работы: Z. Kisiel, J.L. Alonso, S. Blanco et al. // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1997. – Vol. 184. – №1. – P. 150-155.

В результате анализа было идентифицировано 3758 колебательно-вращательных переходов ( $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = 1$ ) полосы  $\nu_4$  с максимальными значениями квантовых чисел верхних уровней  $J'_{max} = 65, K'_{a,max} = 39$ . Из идентифицированных переходов и уровней основного колебательного состояния было получено 2112 эмпирических уровня энергии, которые были включены в подгонку эффективного гамильтониана взаимодействующей диады  $\nu_4 / \nu_6 + \nu_9$ .

Добавление резонанса Кориолиса необходимо для точного воспроизведения наблюдаемых частот. Это демонстрирует рисунок 4, на котором представлено распределение невязок резонансной диады и модели изолированной полосы. Исключение резонанса приводит к увеличению значения среднеквадратичного отклонения (RMSD) более чем в 200 раз.

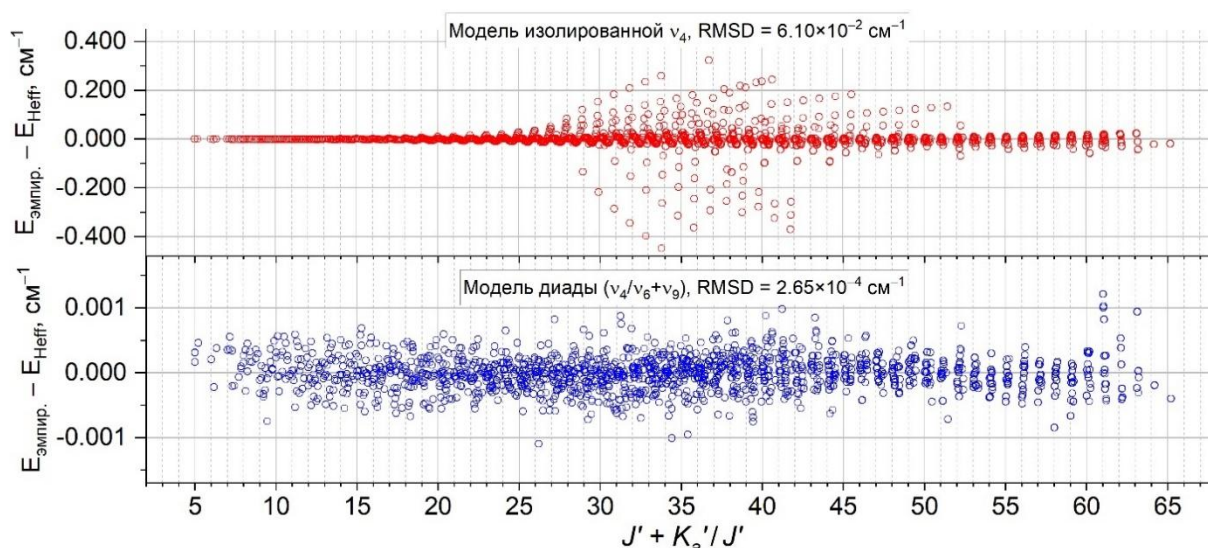


Рисунок 4. Невязки между эмпирическими уровнями полосы  $\nu_4$   $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и уровнями, рассчитанными из эмпирического эффективного гамильтониана изолированной полосы (вверху) и взаимодействующей диады (внизу).

На основании полученных эмпирических данных и расчёта CVPT(4) были построены списки колебательно-вращательных линий изотополога  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ . На рисунке 5 приведена симуляция контуров полуэмпирических списков колебательно-вращательных линий  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ .

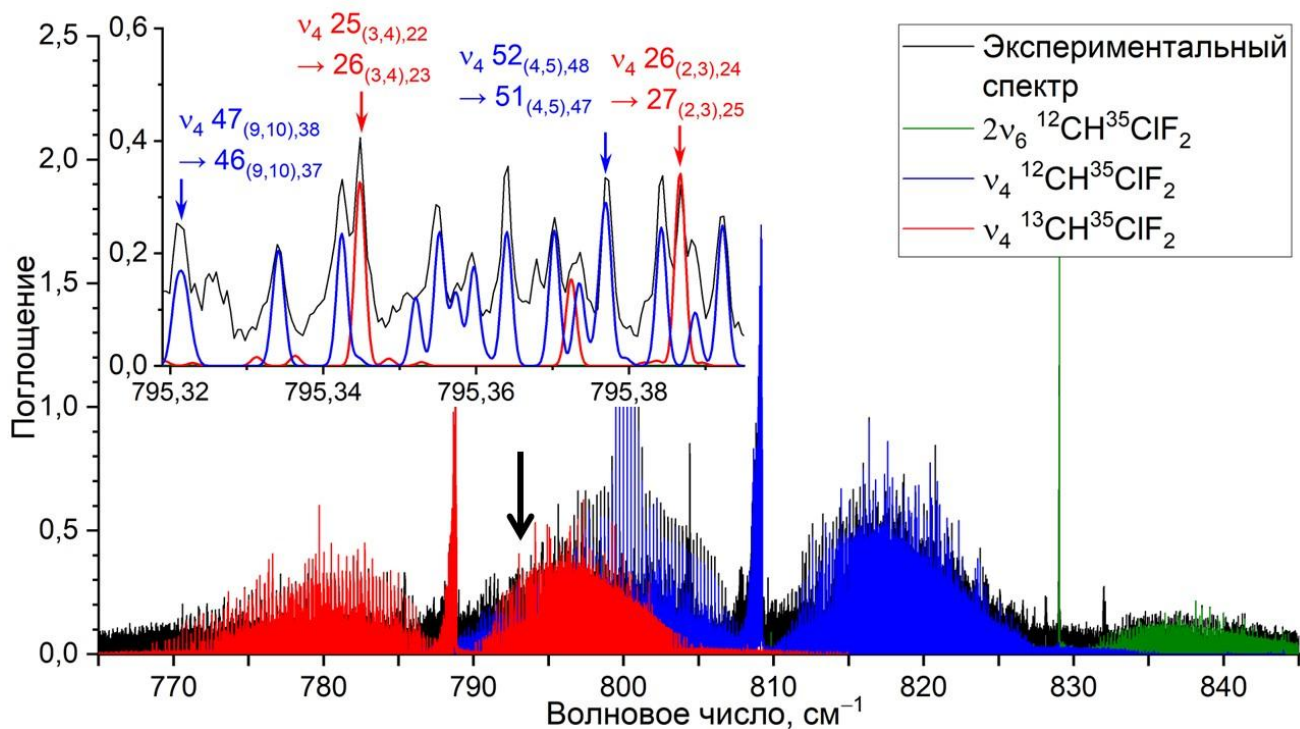


Рисунок 5. Симуляция списков колебательно-вращательных линий изотопологов  $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  и  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  (красный –  $v_4$   $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , синий и зелёный –  $v_4$  и  $2v_6$   $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$  соответственно) и отнесение некоторых линий. Стрелка указывает на увеличенную область спектра.

### Заключение

В настоящей работе выполнена интерпретация колебательно-вращательного спектра молекулы  $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ , 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  $J_z$  и  $J_{\pm}$ , а также  $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера, и учитывает преобразования кватернионной вращательной  $A$ -редукции гамильтониана центробежного искажения.

2. Разработанный метод расчёта эффективных операторов дипольного момента был апробирован на примере полос  $\nu_2$  молекул  $D_2O$  и  $SO_2$  с учётом и без учёта вращательной редукиции. Полученные результаты показали, что учёт преобразования квартичной редукиции улучшает согласие предсказанных интенсивностей с высокоточными данными вариационного расчёта, особенно для слабых переходов.
3. Интерпретирован экспериментальный ИК спектр высокого разрешения молекулы  $^{13}CH^{35}ClF_2$  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 квартичные алгебраические аппроксимации Эрмита–Паде.
5. Проведён систематический неэмпирический анализ колебательных резонансов состояний шести изотопологов карбонилсульфида ( $^{16}O^{12}C^{32}S$ ,  $^{16}O^{12}C^{33}S$ ,  $^{16}O^{12}C^{34}S$ ,  $^{16}O^{13}C^{32}S$ ,  $^{18}O^{12}C^{32}S$  и  $^{16}O^{13}C^{34}S$ ), относящихся к первым 18 полиадам согласно формуле  $P=2\nu_1+\nu_2+4\nu_3$ . Количественно охарактеризованы их ангармонические резонансы, включая межполиадные взаимодействия.

На основе полученных в работе 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 кватернионной 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.

## Список опубликованных работ по теме диссертации

Публикации 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 и отрасли наук:

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. – P. 108909. EDN: MZCDKC. 2.1 п.л. Вклад автора 70%. Импакт-фактор 1.9 (JIF).
2. Добролюбов Е.О., Мануйлов В.М., Краснощекоев С.В. Предсказание колебательно-вращательного спектра поглощения полосы  $\nu_2$  молекулы  $D_2^{16}O$  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. – P. 109721. EDN: UWIPJH. 2.7 п.л. Вклад автора 55%. Импакт-фактор 1.9 (JIF).