На правах рукописи

Замотаева Валерия Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ИЗОТОПОЛОГОВ ДИОКСИДА СЕРЫ

01.04.05. – Оптика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск — 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и Университете Бургундии – Франш-Конте.

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

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

Официальные оппоненты:

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

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

Защита диссертации состоится 18 декабря 2019 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.02, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, стр. 32, аудитория 11.

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

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

Фомченко Анна Леонидовна

Общая характеристика работы

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

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

Интерес к изучению диоксида серы усиливается с каждым годом. Так из сообщения NASA Earth Observatory только за 2018 год за время своей активности вулкан Манаро Воуи (или Аоба) [1] выбросил в верхний слой тропосферы и стратосферу по крайней мере 400 тысяч тонн SO_2 в июле в наиболее активной фазе извержения и не менее 600 тысяч тонн всего за год – это в три раза больше, чем за все извержения 2017 года в совокупности [2]. Продолжая рассуждения об экологии, деятельность человека приводит к загрязнению серой окружающей среды в несколько раз превосходящей природное. По причине образования в огромных количествах в виде отходов (сжигание угольного горючего, нефти и природного газа; выплавка металлов и изготовление серной кислоты) диоксид серы является одним из ведущих газов, загрязняющих атмосферу. Он способствует образованию смога и представляет собой серьезную угрозу для здоровья дыхательной системы, возникновению онкологии органов пищеварения. SO_2, выбрасываемый в атмосферу, «живёт» недолго, но в процессе реакций превращается в сульфатные аэрозоли, H_2SO_4, что имеет положительный аспект, так как данное явление даёт охлаждающий эффект для климата, в виде уменьшения воздействия парниковых газов (метан, диоксид углерода) на рост атмосферной температуры. Со стороны планетологии изучение спектров диоксида серы очень важно, так как его содержание в атмосфере Венеры превосходит в миллион раз земное. В свою очередь, следы различных изотопологов двуокиси серы были зафиксированы за пределами Млечного пути, в частности, в галактике-спутнике «Большое Магелланово Облако» [3].

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

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

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

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

Таким образом, **целью** данной диссертационной работы является исследование спектров высокого разрешения молекулы диоксида серы и ее изотопологов и на этой основе определение фундаментальных характеристик молекулы SO_2.

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

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

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

Методология исследования

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

Научные положения, выносимые на защиту:

- Соотношение $P'_{ij} = (\alpha_A)^i (\alpha_C)^j P_{ij}$, полученное на основании изотопических свойств, где α_A = A'/A, α_C = C'/C, A',C' и A, C – вращательные постоянные изотополога и материнской молекулы соответственно, позволяет предсказывать спектроскопические параметры симметрично-замещённого изотополога с точностью не хуже 5–10 % для Δ- и *H*-параметров.
- Описание колебательно-вращательной структуры первой гексады резонирующих колебательно-вращательных состояний в молекуле $^{32}S^{18}O_2$ со среднеквадратичным отклонением $1{,}74\times10^{-4}$ см$^{-1}$ возможно при условиях: 1) учёта в диагональных блоках гамильтониана Уотсона десятых степеней операторов J и J_z при описании переходов со значениями $J \leq 50$ и $K_a \leq 15$; 2) включении в модель главных вкладов резонансов типа Ферми, рассчитанных на основании потенциальной функции и фиксированных в процессе весовой подгонки.
- Предложенный в работе подход, заключающийся в определённом выборе Морзе-подобных координат, позволяет с точностью не хуже 0,02 см$^{-1}$ воспроизводить колебательную структуру всех известных на настоящий момент изотопологов диоксида серы.

Степень достоверности результатов подтверждается:

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

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

Научная новизна работы определяется следующим:

- Впервые с высоким разрешением зарегистрированы инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$, в диапазоне комбинационных и обертонных полос;
- Впервые выполнен анализ тонкой структуры ряда колебательно-вращательных полос поглощения молекулы диоксида серы и её многообразных изотопических модификаций;
- Впервые получены параметры эффективных гамильтонианов полиад взаимодействующих состояний для молекул $^{32}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$, позволяющие восстановить с экспериментальной точностью колебательно-вращательную структуру исследуемых спектров;
- Впервые выполнен мульти-изотопический расчёт внутримолекулярной потенциальной функции диоксида серы, учитывающий колебательные центры и колебательно-вращательные уровни основного и возбужденных состояний как симметрично-замещенных модификаций $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$, так и несимметрично-замещенной модификации $^{32}S^{16}O^{18}O$.

Практическая и теоретическая значимость работы

Результаты исследований колебательно-вращательных спектров молекул $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$ чрезвычайно востребованы астрофизическими лабораториями, изучающими динамику развития планет и газово-пылевых облаков в межзвездном пространстве. Также, получаемые количественные данные важны для прикладных задач атмосферной оптики и газоанализа. В международном сообществе существуют базы спектроскопических данных, такие, как HITRAN и GEISA, которые регулярно пополняются, в том числе информацией, полученной в ходе исследований, выполненных в диссертационной работе. Полученная в работе высокоточная информация может служить основой для верификации и корректировки параметров внутримолекулярного силового поля диоксида серы, определяемых как полуэмпирическими, так и квантово-химическими методами, например *ab initio*.

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

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

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

Апробация результатов работы

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

Публикации

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

Личный вклад автора

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

Объём и структура диссертационной работы

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

Содержание работы

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

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

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

Во **второй главе** представлен анализ инфракрасных Фурье-спектров симметричных изотопологов диоксида серы: $^{32}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{34}S^{16}O_2$. В частности, в начале второй главы идёт повествование об общих свойствах молекулы диоксида серы. Исходя из математических свойств характеров представлений, по полному представлению $\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$ преобразуются все 3N = 9 степеней свободы молекулы диоксида серы. После вычета представлений, по которым преобразуются трансляции и вращение молекулы, останется колебательная часть $\Gamma_{vibr} = 2A_1 + B_1$, из чего следует, что молекула диоксида серы имеет три нормальных колебания, соответствующих центрам полос (см. Рисунок 1). Следует также упомянуть, что ввиду ядерной спиновой статистики, только вращательные состояния с чётным значением суммы квантовых чисел $(K'_a + K'_c)$ разрешены для молекулы диоксида серы, в случае, если колебательное состояние имеет симметрию A_1, и нечетным значением – в случае B_1.

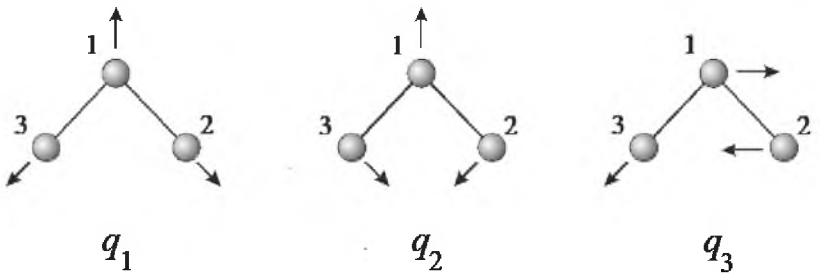

Рисунок 1 – Форма нормальных колебаний молекул типа XY_2

Экспериментальная часть данного исследования была проведена в лаборатории теоретической химии в Техническом Университете Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) под руководством профессора З. Бауэрэккера. На первом этапе эксперимента был получен образец $^{18}O_2$ путем контролируемой реакции изохорного горения серы в естественном изотопном составе $^{18}O_2$ (см., к примеру, [5]). Следует отметить, сера горит нетипичным синим пламенем и выделяет огромное количество тепла, приводящее к значительному увеличению давления в герметичной колбе. Эти факторы были обязательным образом учтены, так как колба может разрушиться и взорваться. На следующем этапе из-за примесей воды в течение 27 часов происходит парциальная реакция обмена кислорода благодаря образовавшейся сернистой кислоте, что приводит к увеличению других изотопических соединений диоксида серы. Для регистрации колебательно-вращательных спектров был использован Фурье-спектрометр высокого разрешения Bruker IFS 120HR и Bruker IFS 125HR.

Несмотря на то, что спектры инфракрасной, микроволновой и субмиллиметровой областей молекулы диоксида серы изучались начиная с середины прошлого века, представленный в данной работе анализ очень слабого второго деформационного обертона, $3\nu_2$, был проведён впервые. Вследствие высокой чувствительности настоящих спектрометров, оснащённых оптической ячейкой Уайта из нержавеющей стали, обладающей достаточно большой длиной оптического пути при относительно высоких давлениях, удалось получить малое отношение шума к регистрируем сигналу, что способствовало успешной регистрации и анализу сверхслабого второго деформационного обертона $3\nu_2$ и соответствующей «горячей» полосы $3\nu_2 - \nu_2$ материнской молекулы, а также интерпретации «горячих» переходов, принадлежащих её изотопологу $^{34}S^{16}O_2$ в районе полосы $2\nu_2 - \nu_2$ ($J^{max} = 18$). Для интерпретации спектра использовался традиционный метод комбинационных разностей основного колебательного состояния. В сумме для всех вышеперечисленных сверхслабых состояний было идентифицировано более 3000 переходов и получено более 1200 уровней энергий верхнего состояния.

Величины абсолютных интенсивностей фундаментальной полосы ν_2 материнской молекулы были определены из аппроксимации формы линии контуром Хартманна – Тран. Для подтверждения достоверности полученных результатов на Рисунке 2 представлена хорошая взаимная корреляция экспериментального и расчётного контуров.

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

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

По причине ограниченности в количестве исходной экспериментальной информации для изотополога $^{32}S^{18}O_2$ была рассмотрена проблема численной оценки спектроскопических постоянных $^{32}S^{18}O_2$ на основе значений соответствующих параметров материнской молекулы $^{32}S^{16}O_2$.

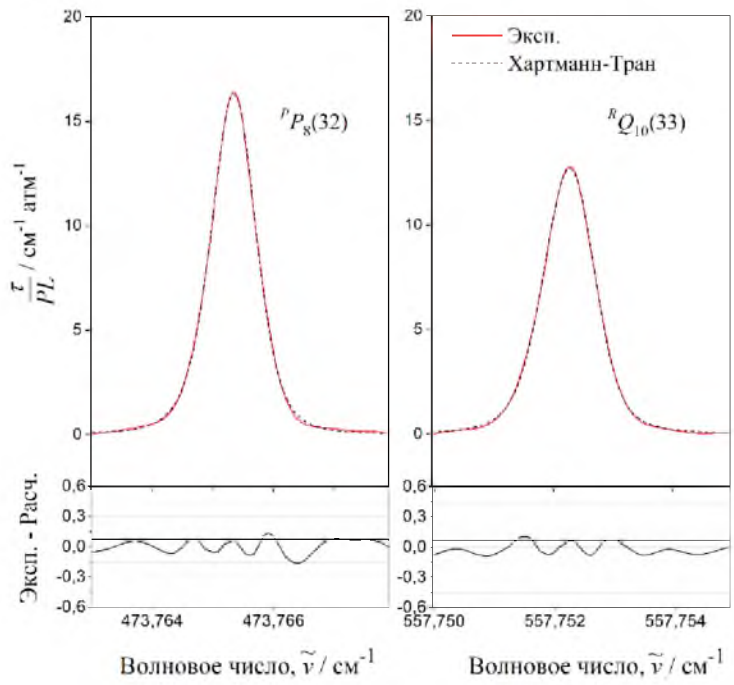

Рисунок 2 – Пример аппроксимации формы экспериментальных линий контуром Хартманна – Тран, принадлежащих фундаментальной полосе ν_2 молекулы $^{32}S^{16}O_2$

Следовательно, с одной стороны, для решения обратной спектроскопической задачи требуется меньшее число параметров, с другой стороны, исключение некоторых параметров (в первую очередь параметров центробежного искажения высоких порядков) может привести к сильному отклонению задействованных параметров центробежного искажения от значений соответствующих параметров $^{32}S^{16}O_2$. Последнее, в свою очередь, является физически не обоснованным, если вспомнить, что масса молекулы $^{32}S^{18}O_2$ изменяется не намного по сравнению с $^{32}S^{16}O_2$.

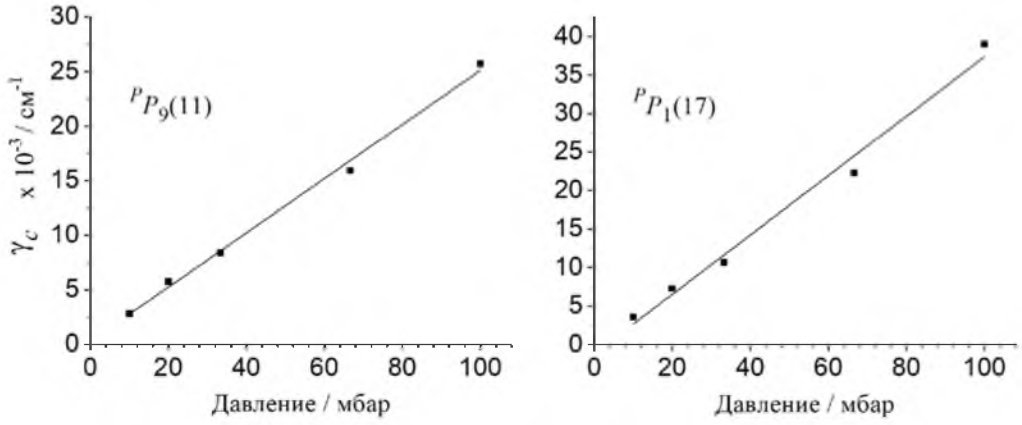

Рисунок 3 – Зависимость полуширины спектральной линии от давления изучаемого образца в ячейке

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

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

где α_A и α_C – отношения значений вращательных постоянных A и C основного колебательного состояния молекулы $^{32}S^{18}O_2$ к соответствующим параметрам $^{32}S^{16}O_2$ (A' и C'). Формула (1) была применена к изотопическому замещению $^{32}S^{18}O_2 \leftarrow {}^{32}S^{16}O_2$. В этом случае параметры A' и C' были оценены из анализа переходов $J^{max} \leq 4$ имеющегося экспериментального спектра. Было обнаружено более 2800 переходов с $J^{max}/K_a{}^{max}$ равными 65/22 и 58/16 для полос ν_1 и ν_3, соответственно. На основании полученных данных было составлено 305 инфракрасных комбинационных разностей основного колебательного состояния, после чего была обнаружена необходимость переопределения вращательной структуры и спектроскопических постоянных основного колебательного состояния молекулы $^{32}S^{18}O_2$. В процессе анализа фундаментальных полос, появилась необходимость в улучшении структуры основного колебательного состояния. С использованием полученной вращательной структуры состояния (000) был проведен новый анализ и получено 1088 верхних энергий для обеих полос. Основываясь на этих значениях, с учётом резонансных взаимодействий Ферми и Кориолиса, а также с учётом взаимодействия с «тёмным» состоянием (020), была решена обратная спектроскопическая задача и определены вращательные постоянные, параметры центробежного искажения и резонансные параметры полос ν_1 и ν_3. В качестве иллюстрации преимущества полученного набора параметров, на Рисунке 4 изображены две поверхности, соответствующие зависимости разности между экспериментальным значением волнового числа перехода и расчетным значением (с новым набором параметров – синяя поверхность, с набором из [6,7] – красная), от квантовых чисел J и K_a верхнего уровня, для состояния (001).

С ростом квантового числа K_a эта разность резко возрастает для значений, рассчитанных со старым набором параметров, в то время как синяя поверхность всюду близка к 0. Также следует заметить, в ранее выполненных работах по исследованию спектров в инфракрасном диапазоне для молекулы $^{32}S^{18}O_2$ не учитывалось резонансное взаимодействие между фундаментальными полосами ν_1 и ν_3.

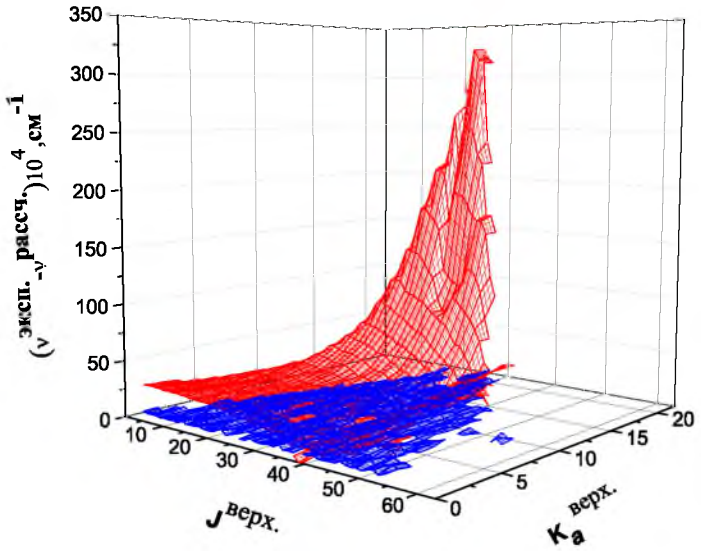

Рисунок 4 – График зависимости $\Delta = \nu^{эксп.} - \nu^{рассч.}$ от квантовых чисел J и K_a верхнего энергетического уровня состояния (001) молекулы $^{32}S^{18}O_2$

Как было отмечено выше, до настоящего времени спектры высокого разрешения изотополога $^{32}S^{18}O_2$ были проанализированы только в нескольких публикациях. А комбинационные полосы $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ и дважды возбуждённые $2\nu_1$, $2\nu_3$ были изучены только для молекул $^{32}S^{16}O_2$ и $^{34}S^{16}O_2$ и в данной работе представлены впервые для изотополога $^{32}S^{18}O_2$. Выполнение правил отбора и комбинационных разностей соответствующих колебательно-вращательных переходов, указывает на корректность в идентификации этих состояний. Серии проинтерпретированных переходов продлились до квантовых чисел $J^{max} = 81$ / $K_a{}^{max} = 26$. В процессе весовой подгонки на основе 8580 идентифицированных переходов было получено 3613 энергий верхних состояний.

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

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

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

Таким образом на основе проинтерпретированных переходов в полученных спектрах, удалось определить более 6000 уровней энергии верхнего состояния для двух фундаментальных полос ν_1 и ν_3, и полиады взаимодействующих состояний, $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$. Путём весовой подгонки впервые получен набор параметров эффективного гамильтониана для молекулы $^{32}S^{16}O^{18}O$, который воспроизводит колебательно-вращательную

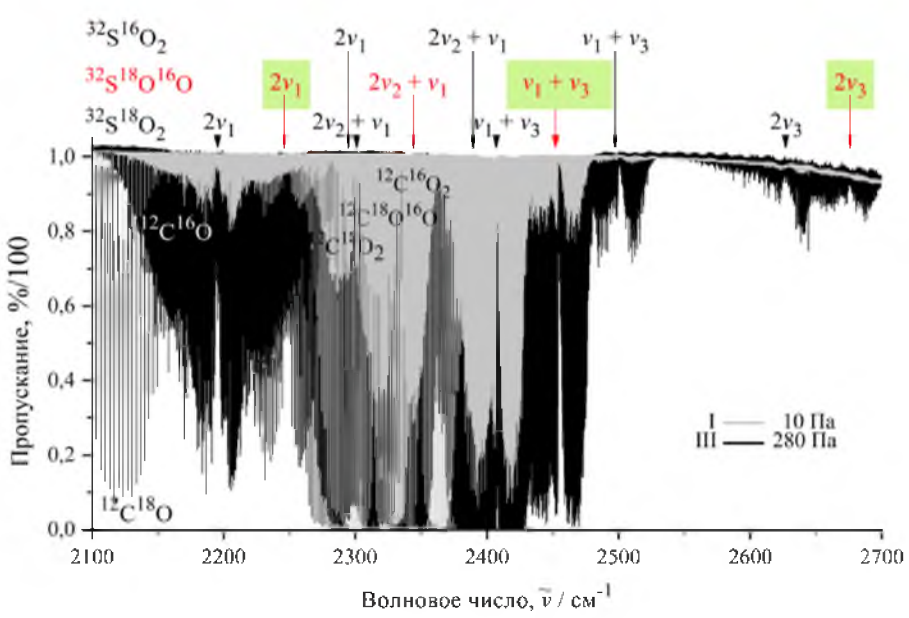

Рисунок 5 – Спектры в диапазоне 2100–2700 см$^{-1}$ молекул $^{32}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$, $^{32}S^{16}O^{18}O$

структуру исходного спектра с точностью ~10^{-4} см$^{-1}$, что сравнимо с экспериментальной.

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

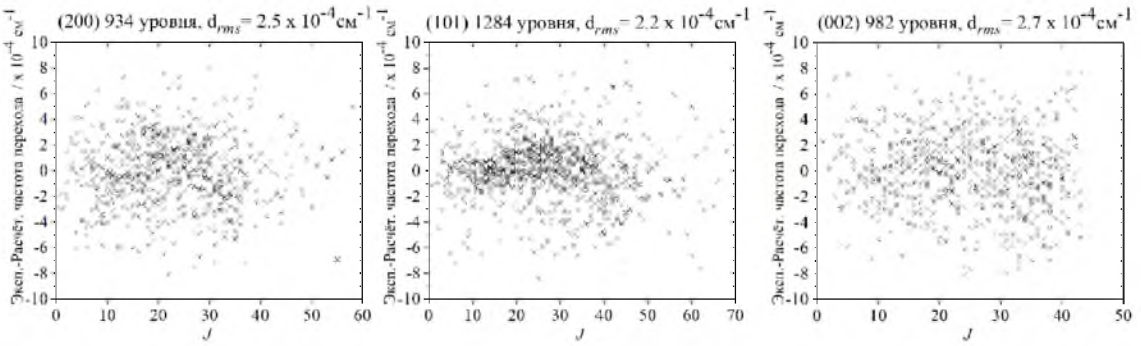

Рисунок 6 – Значения невязок для колебательно-вращательных энергий в зависимости от квантового числа J полиады трёх взаимодействующих состояний (200), (101) и (002)

Четвертая глава диссертации посвящена рассмотрению задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции (ВПФ) диоксида серы на основе использования высокоточных данных об изотопологах $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$, $^{32}S^{16}O^{18}O$, как имеющихся в литературе, так и полученных в рамках данной работы. ВПФ молекулы SO_2 ранее исследовалась в работе [8], где использовалась информация о колебательных центрах материнской молекулы и ее симметрично-замещенной модификации $^{34}SO_2$. Для решения поставленной задачи использовался метод, развитый в работе [9], который был модифицирован с учетом большего количества изотопологов, в том числе несимметрично-замещенного $^{32}S^{16}O^{18}O$. Так для решения обратной задачи (в данном случае это определение параметров ВПФ и структуры) использовалось колебательных центров полос: 42, 16, 11, 10 для $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$, $^{32}S^{16}O^{18}O$, соответственно. Поскольку в настоящее время количество экспериментальных данных значительно увеличилось в сравнении с 2009 годом, то это обстоятельство позволило нам определить квадратичную часть, параметры структуры, 6 кубичных и 5 квартичных параметров в разложении ВПФ в естественных координатах. Помимо колебательной части в задаче также учитывалась информация о колебательно-вращательных уровнях основного состояния, (100), (020) и (001) до $J^{max.}$=5, $K_a^{max.}$=5. Определенные при проведении весовой подгонки 18 параметров позволяют восстановить 79 колебательных центров полос со среднеквадратичным отклонением $^{vibr.}d_{rms}$ = 0,02 см$^{-1}$. Для колебательно-вращательных уровней $^{ro\text{-}vibr.}d_{rms}$ = 1,2 × 10^{-4} см$^{-1}$.

Основные результаты исследования

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

1. Определены полуширины, коэффициенты самоуширения и интенсивности фундаментальной полосы ν_2 материнской

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

2. Экспериментальные инфракрасные Фурье-спектры изотопологов диоксида серы, $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$, в диапазоне фундаментальных, «горячих», комбинационных и обертонных полос были зарегистрированы в лаборатории теоретической химии Технического Университета Брауншвайга (Брауншвайг, Германия). Благодаря широкой вариативности экспериментальных условий, проведенный анализ позволил идентифицировать переходы, принадлежащие ранее не исследованным колебательно-вращательным полосам: $3\nu_2$, $3\nu_2 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ для $^{32}S^{16}O_2$; $2\nu_2 - \nu_2$ для $^{34}S^{16}O_2$; $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$, $2\nu_3$ для $^{32}S^{18}O_2$; ν_1, ν_3, $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ для молекулы $^{32}S^{16}O^{18}O$.
3. Для пятнадцати колебательно-вращательных состояний, включая сверхслабые, была решена обратная спектроскопическая задача. Среднеквадратичное отклонение, полученных наборов спектроскопических параметров, составило порядка $1{,}5\times10^{-4}$ – $2{,}7\times10^{-4}$ см$^{-1}$, в том числе для сверхслабых состояний около 9×10^{-4} см$^{-1}$, что сравнимо с погрешностями эксперимента в определении положения спектральных линий. В результате проведённого анализа для молекул $^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$ было идентифицировано около 38000 колебательно-вращательных переходов, принадлежащих 17 возбуждённым колебательным состояниям.
4. Полученные высокоточные данные обо всех изотопологах диоксида серы были использованы для коррекции параметров ВПФ.

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

- Для молекул $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$ определить количественные характеристики поглощения, полуширин, уширений для всех исследованных в работе полос и на основе мультиспектрального анализа получить значения параметров эффективного дипольного момента.
- Продолжить исследование высоковозбужденных состояний $^{M}S^{N}O^{K}O$ (M = 32, 33, 34, 36; N/K = 16, 17, 18).
- Выполнить коррекцию ВПФ молекулы диоксида серы на основе высокоточных спектроскопических данных обо всех изотопологах.

Цитируемая литература

[1] Remarkable geochemical changes and degassing at Voui crater lake, Ambae volcano, Vanuatu / P. Bani [et al.] // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2009. – Vol. 188, no. 4. – P. 347–357.

[2] Venzk E. Report on Ambae (Vanuatu): techreport / Smithsonian Institution. – Bulletin of the Global Volcanism Network. – 2018. – Vol. 43, no. 2.

[3] The detection of a hot molecular core in the Large Magellanic Cloud with ALMA / T. Shimonishi [et al.] // The Astrophysical Journal. – 2016. – Vol. 827, no. 1. – P. 72.

[4] Flaud J. M. Line intensities for the ν_1, ν_3 and $\nu_1 + \nu_3$ bands of $^{34}SO_2$ // J. M. Flaud, W. J. Lafferty, R. L. Sams // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2009. – Vol. 110, no. 9/10. – P. 669–674.

[5] Lindenmayer J. The ν_1 bands of $^{32}S^{18}O_2$ and $^{34}S^{18}O_2$ from infrared-microwave double resonance / J. Lindenmayer, H. Jones, H. D. Rudolph // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1983. – Vol. 101, no. 1. – P. 221–228.

[6] Lindenmayer J. Diode laser and IR-MW double resonance spectroscopy of the ν_1 band of $^{32}S^{18}O_2$ / J. Lindenmayer, H. Jones, T. Volker // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1985. – Vol. 110, no. 2. – P. 357–363.

[7] Lindenmayer J. Laser spectroscopy of sulfur dioxide: The ν_1 band of $^{32}S^{16}O^{18}O$ and the ν_3 band of $^{32}S^{18}O_2$ / J. Lindenmayer, H. Jones // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1987. – Vol. 126, no. 1. – P. 58–62.

[8] On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO_2 / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2009. – Vol. 257. – P. 137–156.

[9] On the determination of the intramolecular potential energy surface of polyatomic molecules: Hydrogen sulfide and formaldehyde as an illustration / O. N. Ulenikov [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2009. – Vol. 255. – P. 88–100.

Перечень основных публикаций автора по теме диссертационной работы

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

1. Ulenikov O. N. First high resolution analysis of the $2\nu_1$, $2\nu_3$, and $\nu_1 + \nu_3$ bands of $S^{18}O_2$ / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **V. A. Zamotaeva**, E. A. Sklyarova, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2016. –Vol. 185. – P. 12–21. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.08.008. (*Web of Science* и *Scopus*)

2. Ulenikov O. N. Study of the high resolution spectrum of $^{32}S^{16}O^{18}O$: The ν_1 and ν_3 bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, **V. A. Zamotaeva**, T. Buttersack, C. Sydow, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2016. – Vol. 168. – P. 29–39. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.08.010. (*Web of Science* и *Scopus*)

3. Ulenikov O. N. First higher resolution analysis of the $\nu_1+\nu_2$ and $\nu_2+\nu_3$ bands of $S^{18}O_2$ / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **V. A. Zamotaeva**, S. I. Kuznetsov, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2016. – Vol. 179. – P. 187–197. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.03.038. (*Web of Science* и *Scopus*)

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

5. **Замотаева В. А.** Исследование спектра высокого разрешения полосы $2\nu_3$ молекулы $^{32}S^{18}O_2$ / В. А. Замотаева, Ю. С. Аслаповская, К. С. Васильев, Л. Е. Федотов, Е. С. Бехтерева, А. Г. Зятькова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, №. 1. – С. 3–7.

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

Zamotaeva V. A. Study of the High-Resolution Spectrum of the $2\nu_3$ Band of the $^{32}S^{18}O_2$ / V. A. Zamotaeva, Yu. S. Aslapovskaya, K. S. Vasil'ev, L. E. Fedotov, E. S. Bekhtereva, A. G. Ziatkova // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, №. 1. – P. 1–6.

6. Зятькова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы ν_2 диоксида серы / А. Г. Зятькова, **В. А. Замотаева**, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. – 2018. – Т. 31, № 4. – С. 263–267. – 0,4 / 0,15.

7. **Замотаева В. А.** Исследование характеристик поглощения переходов в «горячей» полосе $2\nu_2–\nu_2$ молекулы $^{34}SO_2$ / В. А. Замотаева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, №. 4. – С. 167–171.

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

Zamotaeva V. A. Study of the absorption characteristics of transitions in the hot $2\nu_2–\nu_2$ band of the $^{34}SO_2$ molecule / V. A. Zamotaeva // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, №. 4. – P. 790–795.

Публикации в прочих научных изданиях:

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

9. **Zamotaeva V. A.** High resolution FTIR spectrum of $^{32}S^{16}O_2$ in the region of the ν_2 and $2\nu_2$-ν_2 bands: line intensities and half-widths / V. A. Zamotaeva // XIX^{e}

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

10. **Zamotaeva V. A.** First Detection of $H_2{}^{36}S$ in the Infrared Region / V. A. Zamotaeva, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, C. Leroy, C. Sydow, S. Bauerecker // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bilbao, Spain, September 3–7, 2018. – Bilbao, 2018. – P. 206.

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

12. Bekhtereva E. S. High-Resolution Study of Sulfur Dioxide: $^{32}S^{18}O_2$ and $^{32}S^{16}O^{18}O$ in the Region of 1800 - 2800 cm^{-1} / E. S. Bekhtereva, **V. A. Zamotaeva**, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov, T. Buttersack, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Prague, Czech Republic, August 30 – September 3, 2016. – Prague, 2016. – P. 60.

13. Ulenikov O. N. High Resolution Analysis Of $S^{18}O_2$ and $S^{16}O^{18}O$ spectrum: The ν_1 And ν_3 Interacting Bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, **V. A. Zamotaeva**, S. Bauerecker, T. Buttersack, C. Sydow // 24th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Dijon, France, August 24–28, 2015. – Dijon, 2015. – P. 201.

14. **Zamotaeva V. A.** High Resolution Analysis Of $S^{18}O_2$ spectrum: The ν_1 And ν_3 Interacting Bands / V. A. Zamotaeva, Yu. V. Krivchikova, S. A. Zhdanovich // HighRus-2015: Abstracts of Reports of the XXVIIIth Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk, Russia, June 30–July 04, 2015. – Tomsk, 2015. – P. 25.

15. Ulenikov O. N. Study of Spectroscopic Properties Of XY_2 Molecules On The Basis Of The High Order Operator Perturbation Theory / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, **V. A. Zamotaeva**, Yu. V. Krivchikova, I. A. Konov // 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bologna, Italy, September 02–06, 2014. – Bologna, 2014. – P. 258.