

На правах рукописи



Конов Иван Александрович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

01.04.05 – Оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Томск – 2020

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Уленков Олег Николаевич

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

Фирсов Константин Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет», кафедра радиофизики, профессор

Защита диссертации состоится 20 марта 2020 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» на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан « » 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:


Фомченко Анна Леонидовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Самым надежным источником информации о квантово-механических свойствах, динамических процессах внутримолекулярного характера и структуре молекул является спектроскопия высокого разрешения. Высокий уровень прогресса, достигнутый в последние годы в области экспериментальной спектроскопии, обусловленный усовершенствованием и использованием приборов высокой точности (основанных на лазерных технологиях и методах Фурье-спектроскопии) обеспечивает исследователей новой и более качественной экспериментальной информацией о параметрах спектральных линий. Извлекаемая из экспериментальных данных информация позволяет определять структурные постоянные, внутримолекулярный потенциал, мультипольные моменты и многие другие важнейшие характеристики исследуемых молекул. Информация подобного рода представляет интерес для многих областей современной науки, таких как астрофизика, изучение атмосферы планет, физическая химия и многих других. Как следствие, становятся очевидны важность и необходимость решения задач по разработке современных, а также оптимизации уже известных теоретических методов и подходов, применяемых в спектроскопии высокого разрешения, поскольку извлекаемая из экспериментальных спектров высокоточная информация должна обеспечивать адекватную базу данных для определения фундаментальной информации о молекулах. Поставленная задача не относится к тривиальной, и, зачастую, процедура интерпретации спектров высокого разрешения оказывается осложненной, ввиду особенностей, связанных с типом симметрии молекул, наличием различного вида резонансов, внутренним вращением, а также низкой интенсивностью регистрируемых спектров.

Структура спектров молекулы напрямую зависит от ее геометрической конфигурации и особенностей колебательных движений атомов. Например, спектры «нормальных» молекул, относящихся к классу асимметричного волчка (так называемые молекулы с «нормальными» колебаниями) имеют, с качественной точки зрения, структуру, отличную от структуры спектров «нежестких» молекул класса асимметричного волчка, обладающих внутренним вращением. Как следствие, методы и подходы исследования спектров высокого разрешения молекул, относящихся к той или иной группе, имеют свои, требующие детального рассмотрения, особенности. Структурно-нежесткие молекулы, как и «нормальные» молекулы, представляют большой интерес в контексте построения корректной математической модели, позволяющей описывать внутримолекулярные эффекты. Задача интерпретации спектральных линий «нежестких» молекул часто оказывается весьма сложной. Заметим, что большое внимание исследователей уделено молекулам с симметричным внутренним волчком, в то время как для молекул с асимметричным внутренним волчком предложенные методики не позволяют получать удовлетворительных результатов.

Следует также отметить, что при определении фундаментальных свойств молекул особую роль играют исследования спектров высокого разрешения изотопически замещенных молекул. Исследование спектров только «материнской» молекулы, например метанола или этилена, недостаточно для полного определения всех параметров силового поля молекулы. В силу, как правило, более высокой симметрии «материнской» молекулы нет возможности получения информации о ряде состояний (и, как следствие, о параметрах), так как в спектрах поглощения переходы на эти состояния запрещены по симметрии. Для получения более детальной информации необходимо исследовать спектры различных изотопических производных более низкой симметрии. Таким образом, исследование спектров изотопологов молекул является хорошим дополнительным источником информации при определении внутренней динамики молекул. Следуя этим рассуждениям, в диссертации сделан акцент на исследование спектров высокого разрешения изотопологов молекул метанола, ацетамида и этилена.

Обозначенные выше сложности, а также практическая ценность получаемой из анализа колебательно-вращательной структуры спектров информация для широкого круга задач физической химии, газоанализа, астрофизики, атмосферной оптики и многих других, определяют актуальность развиваемых в работе методов и выполненных исследований.

Исходя из вышеизложенного, **целью данной работы** является экспериментальное и теоретическое исследование спектров молекул типа асимметричного волчка на примере метанола, ацетамида и этилена.

Реализация поставленной цели заключалась в решении следующих **задач**:

- Разработать новый метод построения гамильтониана для описания спектров высокого разрешения «нежестких» молекул с асимметричным внутренним волчком на примере молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH ;
- Получить аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, зависящие от угла внутреннего вращения асимметричного внутреннего волчка для молекулы CH_2DOH на основе нового подхода в выборе координатных осей;
- Разработать на основе нового метода построения гамильтониана для «нежестких» молекул с асимметричным волчком алгоритм и создать пакет программ для решения прямых и обратных задач;
- Определить относительные интенсивности линий, соответствующих переходам $K', v'_l \leftarrow K'', v''_l$, для молекулы CH_2DOH в диапазоне $0\text{--}900\text{ см}^{-1}$;
- Рассчитать положения центров крутильных подполос и определить квантовые числа кластеров линий, соответствующих центрам подполос молекулы CH_2DOH ;
- Выполнить анализ вращательной структуры крутильных подполос в спектральном диапазоне $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$ с целью получения новой

спектроскопической информации о возбужденных состояниях молекулы CH_2DOH ;

- Применить разработанный подход построения гамильтониана для определения параметров потенциальной функции внутреннего вращения монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$;
- Улучшить параметры основного состояния на основе комбинационных разностей, полученных при анализе спектра полосы ν_{12} , локализованной в области $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, и 14 микроволновых переходов молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис;
- Провести анализ спектров высокого разрешения для определения вращательной структуры полос ν_{12} , ν_3 , $2\nu_{10}$, $\nu_8 + \nu_{10}$, ν_6 и ν_4 молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис.

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

- Новый подход в построении гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком, заключающийся в учете зависимости кинетической и потенциальной частей гамильтониана от внутреннего угла вращения и сильного вращательно-крутильного взаимодействия, позволяет существенно увеличить, получаемую из спектров высокого разрешения информацию и на порядок улучшить точность воспроизведения положений спектральных линий для молекул подобного рода;
- Выбор координатных осей вдоль главных осей инерции для асимметричного внутреннего волчка позволяет получить в аналитическом виде компоненты обобщенного тензора инерции, зависящие от внутреннего угла вращения;
- Учет резонансов Ферми и Кориолиса между состояниями ($\nu_3 = 1$), ($\nu_{10} = 2$), ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$) и ($\nu_{12} = 1$) позволяет воспроизводить положения спектральных линий молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ со среднеквадратичным отклонением $2,2 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается строгостью математических моделей и согласованностью рассчитанных и экспериментальных результатов, а также хорошим согласием с полученными ранее данными. В случаях, когда имеют место расхождения расчетных и экспериментальных значений, проведен детальный анализ и приведены обоснованные выводы.

В диссертационной работе выполнены исследования, определяющие её **научную новизну**:

- Предложен новый подход в построении крутильно-вращательного гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком, заключающийся в использовании модифицированной молекулярно-фиксированной системы координат;

- В результате анализа впервые было проинтерпретировано более чем 900 вращательных переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 29$, $K_a^{макс.} = 11$ и $K_c^{макс.} = 27$ для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в области $20-800\text{ см}^{-1}$;
- Впервые определены положения 29 крутильных подполос молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в области $20-800\text{ см}^{-1}$;
- Впервые проинтерпретировано более 170 переходов крутильного состояния e_0 с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 12$ и $K_a^{макс.} = 7$ монодейтерированного ацетамида CH_2DCONH_2 в области $5,8-165\text{ ГГц}$;
- Впервые в качественном виде определен вид потенциальной функции внутреннего вращения монодейтерированного ацетамида CH_2DCONH_2 и численно оценены параметры затормаживающего потенциала;
- Получены параметры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, позволяющие воспроизводить экспериментальные комбинационные разности с точностью, практически в пять раз выше, чем данные, известные в литературе;
- Впервые исследована система четырех сильно взаимодействующих состояний молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в спектральном диапазоне $1280-1400\text{ см}^{-1}$;
- Впервые для полосы $2\nu_{10}$ молекулы $C_2H_2D_2$ -цис были определены 22 запрещенных симметрией молекулы перехода.

Научная ценность:

Разработан и практически реализован метод построения крутильно-вращательного гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным волчком. Разработанный метод построения гамильтониана может применяться для любых «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком типа XYZ_2 (C_s).

Информацию о параметрах гамильтониана молекул $C_2H_2D_2$ -цис, CH_2DOH и CH_2DCONH_2 , полученную в ходе исследования структуры спектров высокого разрешения, можно использовать для количественного предсказания характеристик спектральных линий в других, отличных от изученных, спектральных диапазонах.

Практическая значимость:

- Высокоточная спектроскопическая информация о положениях спектральных линий молекул $C_2H_2D_2$ -цис, CH_2DOH и CH_2DCONH_2 является важным дополнением к существующим базам данных колебательно-вращательных спектров молекул и может быть использована в качестве исходной информации для дальнейшего изучения этих молекул, а также для решения различных прикладных

задач, в частности, при изучении атмосферы Земли, планет Солнечной системы и межзвездной среды;

- Созданный пакет программ можно использовать при решении аналогичных задач для различных «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком;
- Определенные в данной работе параметры основного колебательного состояния позволяют с высокой точностью описывать равновесную вращательную структуру молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, основываясь только на экспериментальных данных.

Основные методы исследования.

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

Внедрение результатов. Полученные в рамках настоящего диссертационного исследования результаты использовались при выполнении совместных научных исследований Национального исследовательского Томского государственного университета и университета Париж-Восток (Кретей, Франция), университета Лиль (Лиль, Франция), Технического университета Брауншвейга, (Брауншвейг, Германия). Аналитические методы и вычислительный пакет программ, разработанные в ходе выполнения настоящей диссертационной работы, могут быть использованы в академических и производственных организациях, чьим профилирующим направлением является спектроскопия высокого разрешения молекул, проблемы мониторинга атмосферы и газоанализа.

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

- Совместно с научным руководителем, проф., д.ф.-м.н. О. Н. Уленковым, участие в постановке задач;
- Совместно с проф. Л. Коде, исследователем лаборатории атмосферных систем университета Париж-Восток Кретей, университета Париж и Французского национального центра наук, разработан метод построения гамильтониана для описания спектров высокого разрешения «нежестких» молекул с асимметричным внутренним волчком, получены аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, зависящие от угла внутреннего вращения. Разработан алгоритм и создан пакет программ для решения прямых и обратных задач, на основе нового

метода построения гамильтониана для «нежестких» молекул с асимметричным волчком на примере молекулы CH_2DOH . Рассчитаны положения центров крутильных подполос и определены квантовые числа кластеров линий, соответствующих центрам подполос, молекулы CH_2DOH . Выполнен анализ вращательной структуры для найденных 76 крутильных подполос в спектральном диапазоне $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$ молекулы CH_2DOH . Проинтерпретировано более 170 переходов крутильного состояния e_0 и на этой основе определены параметры потенциальной функции внутреннего вращения монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$;

- Анализ спектров высокого разрешения в диапазонах $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ и получение спектроскопических параметров взаимодействующих колебательных состояний молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис были выполнены автором совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. О. Н. Уленковым, к.ф.-м.н. О. В. Громовой, д.ф.-м.н. Е. С. Бехтеревой и аспиранткой ТПУ Ю. В. Коновой (Ю. В. Чертавских). Улучшены параметры основного состояния молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис на основе информации, полученной при анализе спектра полосы, локализованной в области $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, и 14 микроволновых переходов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке стипендии президента России для обучения за рубежом студентов и аспирантов российских вузов в 2013/2014 учебном году, гранта Благотворительного Фонда культурных инициатив (Фонда Михаила Прохорова) для студентов старших курсов, аспирантов и молодых преподавателей «Академическая мобильность», 2013 г., совместного международного гранта Министерства образования и науки Российской Федерации и германской службы академических обменов (№ 3.9960.2017.ДААД).

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в трудах российских и международных конференций, где они были представлены как в виде постера, так и в виде устного доклада, а именно на следующих научных встречах: 23-ем международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Будапешт, Венгрия, 2013), 23-ей международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Болонья, Италия, 2014 г.), 69-ом международном симпозиуме по молекулярной спектроскопии (Шампейн-Урбана, Иллинойс, США 2014 г.), 18-ом международном симпозиум-школе молодых учёных по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015), 24-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2015 г.), 24-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чешская республика, 2016 г.), 25-ом международном коллоквиуме по молекулярной

спектроскопии высокого разрешения (Хельсинки, Финляндия, 2017), 25-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Бильбао, Испания, 2018).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 16 печатных работах: 5 статей в изданиях рекомендованных ВАК; 3 статьи в международных журналах индексируемых в Web of Science и Scopus; 8 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав и заключения общим объемом 195 страниц, в том числе она содержит 17 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 110 наименований.

Содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность представленных исследований, сформулированы цели работы, научные положения, выносимые на защиту. Указаны причины, на основе которых можно судить о научной ценности, новизне полученных результатов и их практической значимости. А также кратко представлены структура диссертации и описание отдельных ее глав.

В **первой главе** изложены общие принципы и квантово-механические методы, которые используются в последующих главах. Описаны основные принципы колебательно-вращательной теории, приближение Борна-Оппенгеймера, основные сведения из операторной теории возмущений, неоднозначность определения эффективного гамильтониана, редукция, теория изотопозамещения, а также изложена процедура построения колебательно-вращательного и крутильно-вращательного гамильтонианов.

Во **второй главе** рассматривается задача по разработке нового подхода в построении гамильтониана для анализа спектров высокого разрешения молекул с асимметричным внутренним волчком и асимметричным остовом.

Молекулярно-фиксированная система координат была определена таким образом, чтобы ось z совпадала с осью внутреннего вращения, а остов лежал в плоскости xz , как и атом углерода, который, в свою очередь, находится в начале системы отсчета. Изначальная конфигурация ядер молекулы такова, что, при значениях внутреннего угла $\alpha = 0, \pi$, атом дейтерия также лежит в плоскости xz . Далее был получен крутильно-вращательный гамильтониан, содержащий только вклады с квантовыми числами J_α , J_z и имеющий следующий вид:

$$H_t^0 = \frac{1}{2} J_\alpha \mu(\alpha)_{\alpha,\alpha} J_\alpha + \frac{1}{2} \{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,z}\} J_z + \frac{1}{2} \left\{ \mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2} [\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}] \right\} J_z^2 + V(\alpha), \quad (1)$$

где: $\{ , \}$ обозначает антикоммутатор; J_z является компонентой углового момента в молекулярно-фиксированной системе координат; $J_\alpha = -i\partial/\partial\alpha$; $\mu(\alpha)_{i,j}$ – компоненты обратных обобщенных тензоров инерции $I(\alpha)$; а $V(\alpha)$ –

функция потенциальной энергии движения внутреннего волчка, которая соответствует случаю асимметричного внутреннего волчка (CH₂D) и имеет следующий вид:

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^6 V_n (1 - \cos n\alpha) / 2. \quad (2)$$

В процедуре варьирования учтены параметры центробежного искажения. Эти эффекты учитываются путем добавления крутильно-вращательных операторов к выражению H_t^0 . Таким образом, результирующий крутильно-вращательный гамильтониан, используемый для варьирования в данной работе, принял следующий вид:

$$\begin{aligned} H_t = H_t^0 - D_{KK} J_z^4 + k_1 J_\alpha J_z^3 + k_2 J_\alpha^2 J_z^2 + \\ + k_3 J_\alpha^3 J_z + k_4 J_\alpha^4 + V_{1k} (1 - \cos \alpha) J_z^2 + \\ + V_{2k} (1 - \cos 2\alpha) J_z^2 + V_{3k} (1 - \cos 3\alpha) J_z^2 + \\ + V_{1fk} \{J_\alpha, \cos \alpha\} J_z + V_{2fk} \{J_\alpha, \cos 2\alpha\} J_z + \\ + V_{3fk} \{J_\alpha, \cos 3\alpha\} J_z, \end{aligned} \quad (3)$$

где D_{KK} , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , V_{1k} , V_{2k} , V_{3k} , V_{1fk} , V_{2fk} и V_{3fk} – спектроскопические параметры.

Учитывая особенности выбора системы координат, были получены аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, зависящие от угла внутреннего вращения (см. таблицу 1).

Таблица 1. Аналитический вид компонентов обобщенного тензора инерции

$I(\alpha)_{i,j}$	Значение
$I(\alpha)_{x,x}$	$I_x^0 + I_\alpha \sin^2 \alpha$
$I(\alpha)_{y,y}$	$I_y^0 + 2I_x^1 \cos \alpha - I_\alpha \sin^2 \alpha$
$I(\alpha)_{z,z}$	$I_z^0 + 2I_x^1 \cos \alpha$
$I(\alpha)_{x,y}$	$-I_x^1 \sin \alpha - I_\alpha \sin \alpha \cos \alpha$
$I(\alpha)_{x,z}$	$I_{xz}^0 + I_x \cos \alpha$
$I(\alpha)_{y,z}$	$I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,x}$	$I_x \cos \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,y}$	$I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,z}$	$I_\alpha^0 + I_x^1 \cos \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,\alpha}$	I_α^0

Важно заметить, что в данной работе в отличие от предложенного подхода в работе [1], используемого для изучения молекулы метанола и её изотопических модификаций, обладающих симметричным внутренним волчком, принимается во внимание тот факт, что наличие асимметричного внутреннего волчка приводит к зависимости от внутреннего угла вращения α компонент обобщенного тензора инерции $I(\alpha)_{i,j}$.

Аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции имеют зависимость от структурных параметров: $I_x^0, I_y^0, I_z^0, I_{xz}^0, I_\alpha^0, I_x^1, I_x$ и I_α , которые, в свою очередь, зависят от геометрии молекулы и от массы атомов. Используя данные о молекулярной структуре молекулы CH_3OH [2] и аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, был проведен расчет собственных значений и собственных функций. При этом значения энергий, полученные в данном расчете, воспроизводят центры подполос из работы [3] со среднеквадратичным отклонением $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку интерпретация спектров молекул, обладающих внутренним вращением, – весьма сложная задача, и применение метода комбинационных разностей, широко используемого в анализе спектров «нормальных» молекул, является затруднительным, то интерпретация экспериментальных спектров была проделана на основе сопоставления синтетического, рассчитанного при использовании только одного основного параметра дипольного момента в диапазоне $0\text{--}900 \text{ см}^{-1}$, и экспериментального спектров. В результате были определены положения и вращательная структура для 76 подполос с максимальными квантовыми числами: $K^{\text{макс.}} = 12$ и $\nu_t^{\text{макс.}} = 12$. При этом стало возможным определить положения 29 ранее не исследованных подполос молекулы CH_2DOH . На основе полученных данных определены спектроскопические параметры, позволяющие воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $0,09 \text{ см}^{-1}$.

Также на основе предложенного нового подхода в построении гамильтониана для анализа спектров высокого разрешения молекул с асимметричным внутренним волчком и асимметричным остовом был проведен анализ спектров молекулы монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$. Данный подход позволил впервые определить частоты вращательных переходов основного крутильного состояния e_0 , что позволило впервые определить параметры потенциальной функции внутреннего вращения молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$.

В третьей главе представлены результаты анализа Фурье-спектров молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазонах $1280\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ и $580\text{--}1210 \text{ см}^{-1}$, в которых локализованы полосы: $\nu_3, \nu_{12}, 2\nu_{10}, \nu_8 + \nu_{10}$ и ν_6, ν_4 , соответственно. Представлены наборы спектроскопических параметров, полученные в ходе решения обратной задачи.

На первом этапе исследования была проделана интерпретация переходов полосы ν_{12} до максимально возможных значений квантовых чисел J и K_a ,

учитывая экспериментальные условия. В ходе выполнения работ было замечено, что экспериментальные значения комбинационных разностей с ростом квантового числа J (больше чем $J = 30$) начинают значительно отличаться от известных в литературе рассчитанных значений комбинационных разностей переходов, относящихся к полосе ν_{12} [4], [5]. По этой причине были проведены исследования по улучшению спектроскопических параметров основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис на основе отличий экспериментальных значений комбинационных разностей основного состояния от теоретически полученных значений комбинационных разностей основного состояния (рассчитанных при использовании известных в литературе параметров) с учетом высокоточных значений микроволновых переходов, взятых из работы [4]. Используя полученные параметры основного состояния, были рассчитаны более точные значения вращательных энергий основного состояния, которые применялись в процедуре интерпретации таких полос как: ν_6 , ν_{12} и $2\nu_{10}$. Используя более качественные данные основного состояния (см. таблицу 2), было проведено исследование экспериментально зарегистрированного спектра в области $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. В этой области находится интенсивная полоса ν_{12} , для которой удалось проинтерпретировать более чем 2000 переходов, что в 3 раза превосходит количество переходов, найденных в исследовании [6], с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 45$ и $K_a^{макс.} = 19$.

Таблица 2. Спектроскопические параметры основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в (см^{-1})

Параметр	Данное исследование	Работа [4]	Работа [5]
A	3.32454129(13)	3.3245420	3.3245410
B	0.847825953(30)	0.84782681	0.84782615
C	0.6737688(37)	0.67376856	0.67376901
$\Delta_K \times 10^4$	0.49105(67)	0.48666	0.48770
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0.36722(38)	0.391	0.3690
$\Delta_J \times 10^5$	0.117725(31)	0.120	0.11783
$\delta_K \times 10^5$	0.64619(72)	0.6560	0.6450
$\delta_J \times 10^6$	0.28756(11)	0.2885	0.2875
$H_K \times 10^7$	0.172(29)		0.279
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.377(19)		
$H_{JK} \times 10^{10}$	0.373(47)		
$H_J \times 10^{12}$	0.95(20)		0.47
$d_{rms} \times 10^4$	1.0	39.5	4.7

При определении спектроскопических параметров на основе полученных экспериментальных данных были учтены резонансные взаимодействия состояния ($\nu_{12} = 1$) (с центром полосы около 1341 см^{-1}) с тремя близко расположенными состояниями: ($\nu_{10} = 2$), ($\nu_3 = 1$) и ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$) (с центрами полос около 1331 см^{-1} , 1220 см^{-1} и 1425 см^{-1} соответственно). Это дало возможность значительно улучшить среднеквадратичное отклонение $d_{rms} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что в результате проделанного исследования удалось впервые определить энергетические переходы для полосы $2\nu_{10}$. Также были получены спектроскопические параметры запрещенных по симметрии полос и уточнены значения параметров кориолисового взаимодействия между рассматриваемыми состояниями.

В области спектра $580\text{--}1210 \text{ см}^{-1}$, проведен анализ полосы ν_6 . Удалось проинтерпретировать более чем 1500 переходов, что в 2,5 раза превосходит количество переходов, найденных в предыдущем исследовании [7] с более высокими максимальными значениями квантовых чисел $J^{max.} = 36$ и $K_a^{max.} = 11$. В процедуре варьирования полученных колебательно-вращательных энергий было учтено взаимодействие состояния ($\nu_6 = 1$) с состоянием ($\nu_4 = 1$), центры полос которых равны 1039 и 985 см^{-1} , соответственно. Учет резонанса между состояниями дал возможность улучшить среднеквадратичное отклонение $d_{rms} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Также были получены спектроскопические параметры запрещенной по симметрии полосы ν_4 и уточнены значения параметров кориолисового взаимодействия между рассматриваемыми состояниями ($\nu_6 = 1$) и ($\nu_4 = 1$).

В заключении сформулированы основные выводы по проделанной работе.

- Предложен новый метод построения гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком CH_2D . Гамильтониан получен из вращательно-крутильного гамильтониана молекулы, построенного при помощи нового метода выбора координатных осей, путем учета сильного вращательно-крутильного взаимодействия, принимающего во внимание C_s симметрию затормаживающего потенциала и зависимость всех компонент обратного обобщенного тензора инерции от угла внутреннего вращения;
- Впервые получены аналитические выражения для компонентов обобщенного тензора инерции, зависящих от угла внутреннего вращения асимметричного внутреннего волчка CH_2D молекулы монодейтерированного метанола;
- Разработан алгоритм, на основе которого создана программа на аналитическом языке программирования FORTRAN, позволяющая анализировать вращательную структуру крутильных подполос «нежестких» молекул с асимметричным внутренним волчком CH_2D .

Эффективность программы показана на примере анализа спектров молекул CH_2DOH и $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$;

- Для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в диапазоне $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$ проинтерпретировано 76 крутильных подполос, причем 29 из них впервые. На основе полученной информации определены спектроскопические параметры, описывающие крутильные энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 0,09\text{ см}^{-1}$;
- Впервые для молекулы монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ в диапазоне $5,8\text{--}156\text{ ГГц}$ проинтерпретировано более 170 переходов крутильного состояния e_0 с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 12$ и $K_a^{макс.} = 7$. И определены спектроскопические параметры, позволяющие воспроизводить экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $0,7\text{ МГц}$;
- Улучшены спектроскопические параметры основного состояния молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис, позволяющие воспроизводить вращательную структуру основного колебательного со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 1 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$;
- Проведен анализ спектров высокого разрешения молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, где локализована полоса ν_{12} . В результате проинтерпретировано более 2000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 45$ и $K_a^{макс.} = 19$, что практически в 3 раза превышает информацию, полученную в предыдущих исследованиях. Впервые было проинтерпретировано 22 перехода слабоинтенсивной полосы $2\nu_{10}$ молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис. Получены спектроскопические параметры, описывающие систему сильно взаимодействующих состояний ($\nu_{12} = 1$), ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$), ($\nu_{10} = 2$) и ($\nu_3 = 1$), позволяющих воспроизводить линии в спектре со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 2,2 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$;
- Проведен анализ спектров высокого разрешения молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$, где локализована полоса ν_6 . В результате проинтерпретировано более 1500 переходов, что практически в 2,5 раза превышает информацию, полученную в предыдущих исследованиях. Из решения обратной спектроскопической задачи получены 10 параметров гамильтониана, которые воспроизводят 427 исходных экспериментальных энергий со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 2,8 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$.

Цитируемая литература

[1] Hecht K. T. Hindered Rotation in Molecules with Relatively High Potential Barriers / K. T. Hecht and D. M. Dennison // J. Chem. Phys. –1957. –Vol. 26, –P. 31–47.

- [2] Venkateswarlu P. Methyl Alcohol. II. Molecular Structure / P. Venkateswarlu and W. Gordy // J. Chem. Phys. –1955. –Vol. 23. –P. 1200–1202.
- [3] Lauvergnat D. New assignments in the torsional spectrum of CH₂DOH / D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov // J. Mol. Spectrosc. –2009. –Vol. 256. –P. 204–215.
- [4] Hirota E. Microwave spectra of deuterated ethylenes: dipole moment and r_z structure / E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, K. Yoshida, I. Yamaguchi, K. Machida // J. Mol. Spectrosc. –1981. –Vol. 89. –P. 223–31.
- [5] Tan T. L. High-resolution infrared analysis of the ν_7 band of cis-ethylene-d₂ (cis-C₂H₂D₂) / T. L. Tan, G. B. Lebron // J. Mol. Spectrosc. –2010. –Vol. 261. –P. 87–90.
- [6] Goh K. L. Analysis of the Coriolis interaction of the ν_{12} band with $2\nu_{10}$ of cis-d₂-ethylene by high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy / K. L. Goh, T. L. Tan, P. P. Ong, H. H. Teo // Chem. Phys. Lett. –2000. –Vol. 325. –P. 584–588.
- [7] Tan T. L. Analysis of the Coriolis interaction between ν_6 and ν_4 bands of ethylene-cis-d₂ (cis-C₂H₂D₂) by high-resolution FTIR spectroscopy / T. L. Tan, M. G. Gabona // J. Mol. Spectrosc. –2012. –Vol. 272. –P. 51–54.

Публикации автора по теме диссертации.

1. El Hilali A. Analysis of the torsional spectrum of monodeuterated methanol CH_2DOH / A. El Hilali, L. H. Coudert, **I. Konov**, S. Klee // Journal of chemical physics – 2011. – Vol. 135, № 19. – P. 194309-(1–6). – DOI: 10.1063/1.3662468. – 0,48 / 0,45 а.л. (*Web of Science* и *Scopus*).

2. Ulenikov O. N. High Resolution Analysis of the SO_2 Spectra in the Region of 2600–2900 cm^{-1} : $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3 - \nu_2$, and $2\nu_1 + \nu_2$ Bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, I. B. Bolotova, **I. A. Konov**, V. M. Homeman, C. Leroy // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2012. – Vol. 113, № 7. – P. 500–517. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.01.006. – 1,06 / 0,5 а.л. (*Web of Science* и *Scopus*).

3. **Конов И. А.** Анализ фурье-спектра высокого разрешения полосы ν_6 молекулы $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ / И. А. Конов, Ю. В. Чертавских, А. Л. Фомченко, Ю. С. Аслаповская, С. А. Жданович, К. Зидо // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 11. – С. 95–99. – 0,68 / 0,2 а.л.

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

Konov I. A. Analysis of the high-resolution fourier spectrum of the ν_6 band of the $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ molecule / I. A. Konov, Yu. V. Chertavskikh, A. L. Fomchenko, Yu. S. Aslapovskaya, S. A. Zhdanovich, C. Sydow // Russian Physics Journal. – 2015. – Vol. 58, is. 11. – P. 1587–1591. – DOI 10.1007/s11182-016-0687-x.

4. Бехтерева Е. С. Эффект изотопозамещения в многоатомных молекулах на основе $^{13}\text{C}_2\text{H}_4 \leftarrow ^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ / Е. С. Бехтерева, О. В. Громова, К. Б. Берёзкин, Н. В. Каширина, **И. А. Конов**, З. Бауэрэкер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 11. – С. 83–88. – 0,5 / 0,1 а.л.

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

Bekhtereva E. S. Isotope Substitution Effect in Polyatomic Molecules on the Example of $^{13}\text{C}_2\text{H}_4 \leftarrow ^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ Substitution / E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, K. B. Berezkin, N. V. Kashirina, **I. A. Konov**, S. Bauerecker // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 58, is. 11. – P. 1573–1580. – DOI: 10.1007/s11182-016-0685-z.

5. Ulenikov O. N. Re-analysis of the High Resolution FTIR Spectrum of $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2\text{-cis}$ in the Region of 1280–1400 cm^{-1} / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, **I. A. Konov**, Yu. V. Chertavskikh, C. Maul, S. Bauerecker // Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer. – 2016. – Vol. 170. – P. 69–82. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2015.10.011. – 1,04 / 0,4 а.л. (*Web of Science* и *Scopus*).

6. Аслаповская Ю. С. Анализ основного колебательного состояния молекулы этилена-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$) / Ю. С. Аслаповская, О. В. Громова, К. Б. Берёзкин, **И. А. Конов**, К. Зидо // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 60, № 2. – С. 68–73. – 0,79 / 0,09 а.л.

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

Aslapovskaya Yu. S. Analysis of the Ground Vibrational State of the Ethylene-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$) Molecule / Yu. S. Aslapovskaya, O. V. Gromova, K. B. Berezkin,

I. A. Konov, K. Zido // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, is 2. – P. 273–278. – DOI: 10.1007/s11182-017-1071-1.

7. Зяткова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы ν_2 диоксида серы / А. Г. Зяткова, В. А. Замотаева, **И. А. Конов** // Оптика атмосферы и океанов. – 2018. – Т. 31, № 04. – С. 263–267. – 0,4 / 0,05 а.л.

8. Конова Ю. В. Анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -cis в диапазоне $1620\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ / Ю. В. Конова, **И. А. Конов**, А. Г. Зяткова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, №. 2. – С. 161–166. – 0,48 / 0,1 а.л.

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

Konova Yu. V. Analysis of the high-resolution rovibrational spectrum of the $C_2H_2D_2$ -cis molecule in the region $1620\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ / Yu. V. Konova, **I. A. Konov**, A. G. Ziatkova // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62, is. 2. – P. 363–369. – DOI 10.1007/s11182-019-01720-0.

Публикации в прочих научных изданиях:

9. Bekhtereva E. S. On the improvement of the Rotational Structure of the $^{13}CH_3D$ Ground State / E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenikov, Yu. V. Krivchikova, **I. A. Konov**, V.-M. Homerman // The Twenty-third Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Budapest, Hungary, August 25–30, 2013. – Budapest, 2013. – P. 220. – DOI: 10.1080/00268976.2013.798437. – 0,04 / 0,02 а.л.

10. Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of cis- $C_2H_2D_2$: re-analysis of the ground state, ν_{12} , $\nu_4 + \nu_7$, $\nu_7 + \nu_8$ and ν_2 vibrational bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, **I. A. Konov**, Yu. V. Chertavskikh, C. Maul, S. Bauerecker // The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Bologna, Italy, September 02–06, 2014. – Bologna, 2014. – P. 243. – 0,05 / 0,03 а.л.

11. **Konov I. A.** The microwave spectrum of monodeuterated acetamide $CH_2DC(=O)NH_2$ / I. A. Konov, L. H. Coudert, C. Gutle, T. R. Huet, L. Margules, R. A. Motiyenko, H. Mollendal, J.-C. Guillemin // 69th international symposium on molecular spectroscopy: Book of Abstracts. Champaign–Urbana, Illinois, USA, June 16–20, 2014. – Champaign–Urbana, 2014. – P. 249. – 0,05 / 0,04 а.л.

12. Chertavskikh Yu. V. High resolution analysis of the ν_{12} band and re-analysis of the ground state of cis- d_2 -ethylene / Yu. V. Chertavskikh, **I. A. Konov**, A. S. Belova // XVIIIth Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus–2015): Abstracts of Reports. Tomsk, Russia, June 30–July 04, 2015. – Tomsk, 2015. – P. 116. – 0,04 / 0,02 а.л.

13. Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of the $C_2H_2D_2$ -cis spectra in the region of $580\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$: ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10} vibrational bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, **I. A. Konov**, Yu. V. Chertavskikh, S. Bauerecker, C. Maul // The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Dijon, France, August 24–28, 2015. – Dijon, 2015. – P. 111. – 0,05 / 0,01 а.л.

14. **Konov I. A.** High resolution analysis of the ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10} vibrational bands of $C_2H_2D_2$ -cis / I. A. Konov, Yu. V. Chertavskikh, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Prague, Czech Republic, August 30 – September 03, 2016. – Prague, 2016. – P. 170. – 0,05 / 0,02 а.л.

15. Konova Yu. V. Study of resonance interactions in the region of 1000–1500 cm^{-1} in the $C_2H_2D_2$ -cis molecule / Yu. V. Konova, **I. A. Konov**, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker, O. N. Ulenikov // The 25th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. Helsinki, Finland, August 20–25, 2017. – Helsinki, 2017. – P. 123. – 0,04 / 0,02 а.л.

16. Konova Yu. V. Analysis of resonance interactions in the bands located in the region of 1500–1750 cm^{-1} in the $C_2H_2D_2$ -cis molecule / Yu. V. Konova, **I. A. Konov**, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker, C. Sydow, O. N. Ulenikov // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstract Book, Bilbao, Spain, September 03–07, 2018. – Bilbao, 2018. – P. 265. – 0,05 / 0,01 а.л.