ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Глушков Петр Алексеевич

Методы и результаты определения спектроскопических параметров в молекулах типа $\mathbf{XY}_4(\mathbf{T}_d)$, $\mathbf{XY}_2(\mathbf{C}_{2v})$

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

1.3.6. Оптика

Томск — 2026

Работа выполнена в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Научный руководитель: **Бехтерева Елена Сергеевна**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Лаврентьева Нина Николаевна**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии

Черепанов Виктор Николаевич
доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий кафедрой оптики и спектроскопии Физического факультета

Защита состоится 23 декабря 2026 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.02 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, стр. 32, аудитория 11.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.02,
к. ф.-м. наук, доцент Николаева Наталья Ивановна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Молекулярная спектроскопия высокого разрешения является одним из наиболее точных методов получения информации о строении молекул, их энергетической структуре, внутримолекулярной динамике и взаимодействии излучения с веществом. Положения и интенсивности колебательно-вращательных линий используются при решении задач атмосферной оптики, астрофизики, планетологии, газоанализа, а также при контроле технологических процессов, в которых необходимо надежно определять состав газовой среды. Современные спектроскопические базы данных и расчетные списки линий требуют не только большого объема информации, но и внутренней согласованности спектроскопических параметров, поскольку ошибки в центрах полос, энергиях уровней или интенсивностях линий непосредственно влияют на результаты моделирования спектров.

Особое значение имеют изотопические модификации молекул. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера изотопозамещение не меняет электронную потенциальную поверхность как функцию декартовых координат ядер, однако изменяет массы ядер, моменты инерции, нормальные координаты, частоты колебаний и параметры эффективного гамильтониана. Поэтому исследование изотопологов позволяет получить дополнительные ограничения на поверхность потенциальной энергии и поверхность дипольного момента. Такая информация особенно важна для молекул, у которых экспериментальные данные по отдельным изотопологам ограничены, а прямое определение всех параметров из независимого спектроскопического анализа невозможно или недостаточно устойчиво.

В настоящей работе рассматриваются две группы объектов. Первая группа включает тетрагидриды элементов IV группы GeH_4 и SiH_4 с тетраэдрической симметрией T_d. Эти молекулы относятся к сферическим волчкам и требуют специального учета симметрии при построении колебательного базиса и матричных элементов эффективного гамильтониана. Для таких объектов принципиально важны аналитические представления симметризованных колебательных функций, поскольку именно они позволяют связать экспериментальные центры полос с гармоническими частотами, ангармоническими параметрами, параметрами тетраэдрического расщепления и параметрами резонансного взаимодействия. Кроме того, для GeH_4 и SiH_4 существенен локально-модовый характер растягивающих колебаний, что необходимо учитывать при выборе физически обоснованного набора параметров.

Вторая группа объектов включает дейтерированные изотопологи сероводорода $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ в области фундаментальной деформационной полосы ν_2. Сероводород и его изотопологи представляют интерес

для атмосферной оптики, планетологии, астрофизики и задач, связанных с серным циклом. При этом дейтерированные формы H_2S являются удобными объектами для проверки теории изотопозамещения и методов анализа интенсивностей, поскольку замена H на D существенно меняет вращательную и колебательную структуру спектра. Дополнительная трудность заключается в водород-дейтериевом обмене в газовом образце: в ходе длительной регистрации спектров состав смеси изменяется, а парциальные давления отдельных изотопологов не могут быть определены простым прямым измерением. Поэтому для корректного определения абсолютных интенсивностей необходима спектроскопическая процедура оценки парциального давления, основанная на изотопических соотношениях для параметров эффективного дипольного момента.

Таким образом, актуальность диссертационной работы определяется необходимостью получения согласованных и достаточно точных спектроскопических параметров для изотопологов молекул различной симметрии, развитием полуэмпирических методов решения обратной спектроскопической задачи и построением расчетных наборов данных, пригодных для последующего моделирования спектров высокого разрешения.

Степень разработанности темы. Классические основы теории колебательно-вращательных спектров, эффективных гамильтонианов, приближения Борна–Оппенгеймера, теории изотопозамещения и методов симметрии разработаны в трудах Нильсена, Уотсона, Вильсона, Папоушека, Банкера, Макушкина, Тютерева, Жилинского и других авторов [1—8]. Для молекул типа асимметричного волчка хорошо известны эффективные вращательно-колебательные гамильтонианы и методы отнесения линий по комбинационным разностям. Для молекул типа сферического волчка ситуация сложнее: необходимо строить базисные функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям точечной группы, и учитывать тетраэдрическое расщепление вырожденных состояний. В последние годы были получены аналитические выражения для симметризованных колебательных функций и матричных элементов гамильтониана молекул типа XY_4, что открыло возможность более строгого полуэмпирического анализа полиад высокой энергии [A1; A2].

Несмотря на значительный объем опубликованных данных по основным изотопическим модификациям H_2S, GeH_4 и SiH_4, информация по менее распространенным или дейтерированным изотопологам остается неполной. Для GeH_4 и SiH_4 в литературе имеются экспериментальные центры отдельных полос и результаты расчетов, однако требуется единое описание нескольких изотопологов в рамках одной спектроскопической модели. Для D_2S и HDS до настоящего исследования существовали данные по части положений линий, но число отнесенных переходов и диапазон квантовых чисел были существенно меньше, а сведения об абсолютных

интенсивностях полосы ν_2 были ограничены. Это определяет необходимость дальнейшего анализа спектров высокого разрешения, уточнения параметров энергетических уровней и получения параметров эффективного дипольного момента.

Объектами исследования являются изотопологи молекул GeH_4, SiH_4 и H_2S, а именно стабильные изотопологи $^M GeH_4$ (M = 76,74,73,72,70), $^M SiH_4$ (M = 28,29,30), а также $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

Предметом исследования являются центры колебательных полос, колебательно-вращательные энергии, параметры эффективного гамильтониана, параметры эффективного оператора дипольного момента, абсолютные интенсивности спектральных линий и изотопические закономерности, связывающие спектроскопические параметры различных изотопологов одной молекулы.

Целью настоящей работы является получение и уточнение спектроскопических параметров, энергетической структуры и интенсивностей линий ряда изотопологов молекул различной симметрии на основе методов молекулярной спектроскопии высокого разрешения, эффективных гамильтонианов и теории изотопозамещения.

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

1. Систематизировать теоретические основы, необходимые для анализа спектров исследуемых молекул: гамильтонов подход, приближение Борна–Оппенгеймера, теорию изотопозамещения и элементы аппарата неприводимых тензорных операторов.
2. Применить аналитически симметризованные колебательные функции и матричные элементы эффективного гамильтониана для решения обратной спектроскопической задачи молекулы GeH_4 и ее стабильных изотопологов.
3. Определить набор колебательных спектроскопических параметров для изотопологов SiH_4 с учетом локально-модового характера растягивающих колебаний и соотношений теории изотопозамещения.
4. Выполнить отнесение линий и уточнить энергетическую структуру состояния (010) молекулы $D_2{}^{32}S$ в области фундаментальной полосы ν_2 на основе высокоразрешенных ИК-спектров.
5. Разработать и применить процедуру оценки парциального давления D_2S в газовой смеси по изотопическим соотношениям для параметров эффективного дипольного момента и по измеренным интенсивностям пробных линий.
6. Выполнить анализ положений и интенсивностей линий полосы ν_2 молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$, включая оценку парциального давления HDS в экспериментальном образце.
7. Сформировать согласованные наборы рассчитанных центров полос и списки переходов с индивидуальными интенсивностями,

пригодные для последующего моделирования спектров высокого разрешения и пополнения спектроскопических баз данных.

Научная новизна:

1. Впервые в рамках единой полуэмпирической схемы, основанной на аналитически симметризованных колебательных функциях молекул типа XY_4, получены согласованные наборы спектроскопических параметров для пяти стабильных изотопологов GeH_4 и трех стабильных изотопологов SiH_4. Эти наборы позволяют рассчитывать центры колебательных полос в области полиад с $N \leq 4$ и использовать их как основу для дальнейшего моделирования спектров высокого разрешения.
2. Установлено, что учет локально-модовых соотношений для растягивающих колебаний GeH_4 и SiH_4 обеспечивает физически согласованный выбор ангармонических параметров и повышает надежность экстраполяции энергетической структуры в области, где прямые экспериментальные данные отсутствуют.
3. Для полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ существенно расширен набор отнесенных переходов: проанализировано 1742 перехода с $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$, получено 535 энергетических значений состояния (010) и определен набор из 34 параметров эффективного гамильтониана, воспроизводящий исходные энергии со среднеквадратичным отклонением 1.31×10^{-4} см$^{-1}$.
4. Для $D_2{}^{32}S$ получены параметры эффективного оператора дипольного момента полосы ν_2, воспроизводящие экспериментальные интенсивности со среднеквадратичным отклонением 2.5 %; показано, что учет изотопических соотношений позволяет определить парциальное давление D_2S в условиях водород-дейтериевого обмена.
5. Для полосы ν_2 молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ выполнено расширенное отнесение линий: проанализировано 2684 перехода $HD^{32}S$ и 1212 переходов $HD^{34}S$, получены 415 и 263 энергии состояния (010) соответственно, а также определены параметры эффективного дипольного момента $HD^{32}S$, воспроизводящие интенсивности линий со среднеквадратичным отклонением 4.7 %.

Практическая значимость полученных результатов определяется тем, что они дополняют теорию и практику спектроскопии высокого разрешения для молекул различной симметрии. Теоретическая значимость работы состоит в развитии и применении полуэмпирического подхода к анализу изотопологов молекул типа XY_4 и молекул типа асимметричного волчка, а также в использовании изотопических соотношений для параметров эффективного дипольного момента при количественном анализе газовых смесей. Практическая значимость связана с тем, что полученные центры полос, энергии уровней, параметры эффективного гамильтониана,

параметры эффективного дипольного момента и рассчитанные интенсивности могут быть использованы при моделировании спектров GeH_4, SiH_4, D_2S и HDS, при подготовке расчетных списков линий, при сопоставлении с данными спектроскопических баз и при решении прикладных задач атмосферной оптики, астрофизики, планетологии и газоанализа.

Методология и методы исследования. исследования включают методы молекулярной спектроскопии высокого разрешения, Фурье-спектроскопии, теории эффективных гамильтонианов, теории групп и неприводимых тензорных операторов, теории изотопозамещения, метода комбинационных разностей, метода наименьших квадратов, полуэмпирического восстановления спектроскопических параметров, анализа профилей спектральных линий с использованием профиля Хартмана–Трана, а также численного моделирования колебательных и колебательно-вращательных энергетических структур.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование аналитически симметризованных колебательных функций и матричных элементов эффективного гамильтониана для молекул типа XY_4 в сочетании с локально-модовыми и изотопическими ограничениями обеспечивает устойчивое определение спектроскопических параметров изотопологов GeH_4 и SiH_4 и позволяет предсказывать центры колебательных полос в области полиад $N \leq 4$ с точностью, согласующейся с имеющимися экспериментальными данными.
2. Расширенное отнесение линий полосы ν_2 дейтерированных изотопологов сероводорода на основе метода комбинационных разностей и эффективного гамильтониана Уотсона обеспечивает описание энергетической структуры состояния (010) молекул $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ с погрешностью, сопоставимой с экспериментальной точностью высокоразрешенных ИК-спектров.
3. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента позволяют определять парциальные давления D_2S и HDS в газовой смеси, образующейся при водород-дейтериевом обмене, и тем самым обеспечивают корректное восстановление абсолютных интенсивностей линий полосы ν_2 и построение согласованных списков переходов для $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием высокоразрешенных экспериментальных спектров, большим числом отнесенных переходов, применением независимых комбинационных разностей, взвешенной подгонкой параметров методом наименьших квадратов, малой величиной остаточных отклонений «эксперимент–расчет», сопоставлением с ранее опубликованными данными, а также взаимной согласованностью результатов, полученных для разных изотопологов одной

молекулы. Достоверность анализа интенсивностей дополнительно подтверждается контролем насыщения линий, использованием изолированных пробных переходов при оценке парциального давления и согласованием главных параметров эффективного дипольного момента с оценками, следующими из теории изотопозамещения.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на научных семинарах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения и отражены в публикациях, посвященных анализу спектров D_2S, HDS, GeH_4 и SiH_4.

Личный вклад автора состоит в оценке актуальной ситуации в области исследования, что включало обзор и детальный анализ литературных данных по теме исследования; участие в постановке задач; подготовка и проверка расчетных схем; выполнение аналитических расчетов; обработка экспериментальных спектров; отнесение спектральных линий, выполнении подгонки параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента, анализ интенсивностей, подготовка материалов публикации: таблиц, графического материала, а также в обсуждение и интерпретация полученных результатов совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации отражены в публикациях автора по анализу высокоразрешенных спектров D_2S и HDS, а также по исследованию колебательной структуры молекул GeH_4 и SiH_4 [A1—A4].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и одного приложения. Полный объем работы составляет 96 страниц, включая 11 рисунков и 23 таблицы. Список литературы содержит 100 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность исследования спектроскопических параметров изотопологов молекул различной симметрии, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, и сведения о достоверности результатов и личном вкладе автора. Показано, что объединение экспериментальной спектроскопии высокого разрешения, эффективных гамильтонианов и теории изотопозамещения позволяет решать обратную спектроскопическую задачу как для сферических, так и для асимметричных волчков.

Первая глава посвящена методам, составляющим теоретическую основу исследования. Последовательно рассмотрены полный и колебательно-вращательный гамильтонианы молекулы, приближение

Борна–Оппенгеймера, теория изотопозамещения и аппарат неприводимых тензорных операторов. Исходной точкой является стационарное уравнение Шредингера

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi, \tag{1}$$

в котором точность вычисляемых энергий определяется как физической полнотой оператора $\widehat{H}$, так и выбором базисных функций. Для описания экспериментальных уровней используется эффективный гамильтониан, параметры которого определяются из спектроскопических данных методом наименьших квадратов. Для молекул типа асимметричного волчка применен гамильтониан Уотсона в A-редукции, содержащий вращательные постоянные и параметры центробежного искажения различных порядков.

В приближении Борна–Оппенгеймера электронное и ядерное движения разделяются вследствие большого различия масс электронов и ядер. Электронная потенциальная поверхность в декартовом представлении не зависит от изотопного состава, тогда как замена ядер изменяет кинетическую энергию, моменты инерции, нормальные координаты и частоты колебаний. Это обстоятельство лежит в основе теории изотопозамещения: данные по хорошо изученному изотопологу используются как физические ограничения при анализе менее изученных модификаций одной молекулы. Показано, что при симметричном замещении сохраняется ориентация молекулярно-фиксированных осей, а при понижении симметрии, как в переходе $H_2S \rightarrow HDS$, необходимо дополнительно учитывать поворот системы координат.

Аппарат неприводимых тензорных операторов используется для симметризации базисных функций, построения матричных элементов эффективного гамильтониана и оператора дипольного момента, а также для строгого вывода правил отбора. Для молекул с тетраэдрической симметрией T_d он позволяет разбивать гамильтониан на блоки заданной симметрии и корректно описывать тетраэдрическое расщепление и резонансное взаимодействие вырожденных колебательных состояний. Для асимметричных волчков этот же формализм обеспечивает согласованное описание энергетических уровней и интенсивностей разрешенных колебательно-вращательных переходов.

Во второй главе решена обратная спектроскопическая задача для молекул GeH_4 и SiH_4, относящихся к сферическим волчкам с симметрией T_d. В качестве исходных данных использованы экспериментальные центры колебательных полос. Определяемыми величинами являлись гармонические частоты, ангармонические параметры, параметры тетраэдрического расщепления и резонансных взаимодействий. Симметризованная колебательная функция молекулы XY_4 представлена как тензорное произведение

функций невырожденного, дважды вырожденного и двух трижды вырожденных осцилляторов:

$$|v_1; v_2 l_2 \Gamma_2; v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}; n\Gamma\sigma\rangle = |v_1\rangle \left(|v_2 l_2 \Gamma_2\rangle \otimes |v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}\rangle\right)^{n\Gamma}_{\sigma}. \quad (2)$$

В таком базисе матричный элемент эффективного колебательного гамильтониана записывается в виде

$$H^{n\Gamma, n'\Gamma'}_{vv'} = \widetilde{E}_v \delta_{vv'} \delta_{nn'} \delta_{\Gamma\Gamma'} + W^{n\Gamma, n'\Gamma'}_{vv'}, \quad (3)$$

где $\widetilde{E}_v$ содержит гармонические и ангармонические вклады, а $W^{n\Gamma, n'\Gamma'}_{vv'}$ описывает тетраэдрическое расщепление при $v = v'$ и резонансные взаимодействия при $v \neq v'$. Аналитическая форма функций и матричных элементов позволяет проводить устойчивую подгонку параметров и затем рассчитывать центры еще не измеренных полос.

При определении параметров GeH_4 и SiH_4 учитывался локально-модовый характер растягивающих колебаний. В предельном приближении растягивающие частоты и основные ангармонические параметры связаны соотношениями

$$\omega_1 = \omega + 3\lambda, \qquad \omega_3 = \omega - \lambda, \quad (4)$$

$$x_{11} \simeq \frac{1}{4} x_{13} \simeq \frac{5}{9} x_{33} \simeq -\frac{5}{3} G_{33} \simeq -5 T_{33} \simeq \frac{1}{4} d_{1133} \simeq \frac{1}{16} d_{1333}. \quad (5)$$

Эти зависимости применялись как физические ограничения, исключающие формально приемлемые, но плохо интерпретируемые наборы параметров.

Для $^{76}GeH_4$ по 31 экспериментальному центру полос определен набор из 27 параметров, воспроизводящий исходные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{\rm rms} = 0.13$ см$^{-1}$. Для шести центров полос, не включенных в подгонку, отклонение составило 0.26 см$^{-1}$, что подтверждает предсказательную способность модели. Для изотопологов $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$ выполнена совместная подгонка 77 экспериментальных центров полос. С учетом регулярной масс-зависимости одноименных параметров и близости параметров тетраэдрического расщепления получен набор из 42 варьируемых параметров с $d_{\rm rms} = 0.18$ см$^{-1}$. На этой основе рассчитаны центры полос пяти стабильных изотопологов германа для полиад с $N \leq 4$ [A1; A2].

Для $^{28}SiH_4$ использованы 49 опубликованных экспериментальных центров полос и 23 центра из базы STDS, включенные в подгонку с пониженным весом. Полученный полуэмпирический набор параметров воспроизводит исходные центры со среднеквадратичным отклонением 0.28 см$^{-1}$. Для сравниваемого набора, основанного на квантово-химическом силовом поле, соответствующее отклонение равно 2.21 см$^{-1}$. Таким образом, полуэмпирическое решение более чем в восемь раз точнее описывает известные центры полос и одновременно лучше удовлетворяет локально-модовым

соотношениям. Для $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ совместно обработаны 32 центра полос. При подгонке использовано приближенное изотопическое условие

$$^{29}P_n \simeq \frac{1}{2}\left(^{28}P_n + {}^{30}P_n\right), \tag{6}$$

что позволило определить 18 варьируемых параметров с $d_{\rm rms} = 0.06$ см$^{-1}$. Итоговые наборы параметров использованы для расчета 6375 центров колебательных полос до 9000 см$^{-1}$, то есть по 2125 центров для каждого из трех стабильных изотопологов SiH_4.

Таблица 1 — Основные результаты решения обратной задачи для молекул типа $XY_4(T_d)$.

Объект	Исходные данные	$d_{\rm rms}$, см$^{-1}$	Итог анализа
$^{76}GeH_4$	31 центр полос	0.13	27 параметров; расчет уровней при $N \le 4$
$^{74,73,72,70}GeH_4$	77 центров полос	0.18	42 параметра; единое описание четырех изотопологов
$^{28}SiH_4$	49+23 центра полос	0.28	2125 рассчитанных центров до 9000 см$^{-1}$
$^{29,30}SiH_4$	32 центра полос	0.06	18 параметров; по 2125 центров для каждого изотополога

Третья глава посвящена анализу высокоразрешенных спектров дейтерированных изотопологов сероводорода $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ в области фундаментальной деформационной полосы ν_2. Спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением 0.002 и 0.003 см$^{-1}$ при температуре $23 \pm 0.8\,^\circ$C и полном давлении 450 Па. Использованы многоходовые кюветы с оптическими длинами пути 4 и 163 м. Для D_2S анализировалась область 750–1200 см$^{-1}$, для HDS — 690–1510 см$^{-1}$. Короткая кювета использовалась при определении интенсивностей, поскольку она уменьшала насыщение сильных линий. Площади изолированных линий находились из подгонки профиля Хартмана–Трана, а интенсивности рассчитывались по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$S = \frac{1}{\lg e}\frac{k_B T}{PL}\int \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\widetilde{\nu}} d\widetilde{\nu}. \tag{7}$$

Молекула D_2S имеет симметрию C_{2v}, а ее полоса ν_2 относится к полосам b-типа. Линии относились методом комбинационных разностей. Выявлен систематический рост отклонений литературных энергий основного состояния при больших J и K_a, поэтому в подгонку были дополнительно включены 270 экспериментальных комбинационных разностей. Уточненный набор параметров воспроизводит их с $d_{\rm rms} = 1.4 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что в 2.9 раза лучше прежнего описания. После этого к полосе ν_2 $D_2{}^{32}S$

отнесено 1742 перехода с $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$. По ним определено 535 энергий состояния (010). Подгонка 34 параметров гамильтониана Уотсона воспроизводит эти энергии со среднеквадратичным отклонением 1.31×10^{-4} см$^{-1}$ [A3].

Вследствие водород-дейтериевого обмена исходный образец D_2S в ходе длительной регистрации превращался в смесь D_2S, HDS и H_2S, поэтому парциальное давление D_2S нельзя было принять равным полному давлению образца. Для его определения из параметров дипольного момента H_2S и соотношений теории изотопозамещения получена оценка главного параметра полосы ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1} = 0.008519$ D. Экспериментальные и рассчитанные интенсивности пробных линий связывались формулой

$$P_{\text{part}} = \frac{{}^{(\text{prob})}S_\nu^N}{{}^{(\text{calc})}S_\nu^N} P_{\text{samp}}. \tag{8}$$

Учет двух главных параметров эффективного дипольного момента дал $P_{\text{part}} = 2.378 \pm 0.036$ мбар при полном давлении 4.5 мбар. После введения этой поправки проанализированы интенсивности 280 линий, соответствующих 324 переходам с $J_{\max} = 16$ и $K_{a,\max} = 9$. Набор из восьми параметров эффективного оператора дипольного момента воспроизводит экспериментальные интенсивности с $d_{\text{rms}} = 2.5$ %; итоговая неопределенность рассчитанных значений оценена приблизительно в 3.5 %.

Для HDS понижение симметрии от C_{2v} к C_s приводит к гибридному характеру полос и требует учета поворота молекулярно-фиксированной системы координат при выводе изотопических соотношений. Для $HD^{32}S$ к полосе ν_2 отнесено 2684 перехода с $J_{\max} = 25$ и $K_{a,\max} = 17$, по которым получено 415 энергий состояния (010). Набор из 33 параметров гамильтониана Уотсона описывает их с $d_{\text{rms}} = 1.1 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Для менее распространенного изотополога $HD^{34}S$ отнесено 1212 переходов с $J_{\max} = 21$ и $K_{a,\max} = 14$, определено 263 энергии состояния (010) и достигнуто отклонение 1.6×10^{-4} см$^{-1}$ [A4].

Из изотопических соотношений получены оценки главных параметров эффективного дипольного момента HDS ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1} = 0.01886$ D и ${}^{010}\widetilde{\mu}_{z1} = -0.00855$ D. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных интенсивностей десяти пробных линий дало парциальное давление $HD^{32}S$ $P_{\text{part}} = 1.77 \pm 0.10$ мбар, соответствующее доле около 39.4 % в образце. После этого определены интенсивности 418 линий с $J_{\max} = 21$ и $K_{a,\max} = 6$. Полученный набор параметров эффективного дипольного момента воспроизводит их с $d_{\text{rms}} = 4.7$ %. Отношение главных параметров, найденное из подгонки, равно 2.183 и согласуется с теоретическим значением 2.20. Для наиболее сильных линий $HD^{34}S$ соответствующее отклонение составляет около 4.0 %.

Таблица 2 — Основные результаты анализа полосы ν_2 дейтерированных изотопологов сероводорода.

Молекула	Переходы	Энергии (010)	d_{rms} энергий, см^{-1}	Анализ интенсивностей
$D_2{}^{32}S$	1742	535	1.31×10^{-4}	280 линий; 2.5 %
$HD^{32}S$	2684	415	1.1×10^{-4}	418 линий; 4.7 %
$HD^{34}S$	1212	263	1.6×10^{-4}	сильные линии; около 4.0 %

В результате исследования сформированы согласованные списки положений и рассчитанных интенсивностей 1742 переходов $D_2{}^{32}S$, 2684 переходов $HD^{32}S$ и 1212 переходов $HD^{34}S$. Полученные данные описывают энергетическую структуру и абсолютные интенсивности фундаментальной полосы ν_2 с точностью, близкой к экспериментальной, и могут использоваться при моделировании спектров высокого разрешения, уточнении потенциальной и дипольной поверхностей, а также при подготовке данных для прикладных задач атмосферной оптики, астрофизики и планетологии.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Анализ теоретических основ молекулярной спектроскопии высокого разрешения показывает, что эффективный гамильтониан, приближение Борна–Оппенгеймера и теория изотопозамещения образуют единую методическую основу для исследования изотопологов молекул различной симметрии. Общность потенциальной и дипольной поверхностей в декартовом представлении позволяет переносить информацию от хорошо изученной материнской молекулы к менее изученным изотопологам, а масс-зависимые изменения нормальных координат, моментов инерции и молекулярно-фиксированных осей определяют наблюдаемые изотопические сдвиги и изменения интенсивностей.
2. Для молекулы GeH_4 использование аналитически симметризованных колебательных функций и матричных элементов эффективного гамильтониана позволило получить физически согласованный набор спектроскопических параметров. Для $^{76}GeH_4$ подгонка 31 экспериментального центра полос описывается 27 параметрами со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 0.13$ см^{-1}, а для изотопологов $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$ совместная подгонка 77 центров полос описывается 42 параметрами с $d_{\text{rms}} = 0.18$ см^{-1}. Это подтверждает, что изотопические ограничения и учет локально-модового характера растягивающих колебаний обеспечивают устойчивое описание колебательной структуры пяти стабильных изотопологов германа.
3. Для молекулы SiH_4 полуэмпирическое решение обратной спектроскопической задачи обеспечивает более точное описание известных

центров полос, чем расчет, основанный только на силовом поле. Для $^{28}SiH_4$ полученный набор параметров воспроизводит исходные центры полос со среднеквадратичным отклонением $d_{\rm rms} = 0.28$ см$^{-1}$, тогда как альтернативный расчет дает $d_{\rm rms} = 2.21$ см$^{-1}$. Для $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ совместная подгонка 32 экспериментальных центров полос с учетом изотопических соотношений приводит к отклонению $d_{\rm rms} = 0.06$ см$^{-1}$. Полученные параметры позволяют рассчитать 6375 центров колебательных полос, то есть по 2125 центров для каждого из трех стабильных изотопологов.

4. В области фундаментальной полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ отнесение 1742 переходов с $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$ позволило определить 535 энергий состояния (010). Уточнение параметров основного состояния с использованием 270 комбинационных разностей уменьшает систематические отклонения при больших J и K_a, а последующая подгонка 34 параметров эффективного гамильтониана Ватсона воспроизводит энергии состояния (010) со среднеквадратичным отклонением 1.31×10^{-4} см$^{-1}$. Такой результат существенно расширяет известную энергетическую информацию о фундаментальной деформационной полосе D_2S.
5. Для $D_2{}^{32}S$ установлено, что корректное определение абсолютных интенсивностей полосы ν_2 требует учета изменения состава газовой смеси вследствие водород-дейтериевого обмена. Использование изотопических соотношений для главного параметра эффективного дипольного момента и анализ пробных линий дают оптимальную оценку парциального давления D_2S $P_{\rm part} = 2.378 \pm 0.036$ мбар. После введения этой поправки набор из восьми параметров эффективного оператора дипольного момента воспроизводит 280 экспериментальных интенсивностей со среднеквадратичным отклонением 2.5 %, что сопоставимо с экспериментальной неопределенностью анализа линий.
6. Для молекулы $HD^{32}S$ в области полосы ν_2 отнесение 2684 переходов с $J_{\max} = 25$ и $K_{a,\max} = 17$ позволило определить 415 энергий состояния (010) и получить набор из 33 параметров эффективного гамильтониана со среднеквадратичным отклонением 1.1×10^{-4} см$^{-1}$. Для молекулы $HD^{34}S$ было отнесено 1212 переходов с $J_{\max} = 21$ и $K_{a,\max} = 14$, определено 263 энергии состояния (010) и получен набор параметров, воспроизводящий исходные энергии со среднеквадратичным отклонением 1.6×10^{-4} см$^{-1}$. Следовательно, расширение набора отнесенных линий обеспечивает более полное и точное описание фундаментальной полосы ν_2 двух монодейтерированных изотопологов сероводорода.

7. Для $HD^{32}S$ учет понижения симметрии при переходе $H_2S \rightarrow HDS$ и поворота молекулярно-фиксированной системы координат позволил использовать теорию изотопозамещения для оценки параметров эффективного дипольного момента и парциального давления HDS в образце. Полученное значение $P_{\text{part}} = 1.77 \pm 0.10$ мбар соответствует доле $HD^{32}S$ около 39.4 %, а набор параметров эффективного дипольного момента воспроизводит 418 экспериментальных интенсивностей со среднеквадратичным отклонением 4.7 %. Для $HD^{34}S$ ограниченный анализ наиболее сильных линий дает отклонение около 4.0 %, что подтверждает применимость единой схемы анализа интенсивностей для изотопологов HDS.
8. В результате работы сформированы согласованные наборы спектроскопических данных: центры колебательных полос изотопологов GeH_4 и SiH_4, параметры эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента для дейтерированных изотопологов сероводорода, а также списки переходов полосы ν_2 $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ с рассчитанными индивидуальными интенсивностями. Эти данные могут использоваться при моделировании спектров высокого разрешения, уточнении потенциальных и дипольных поверхностей и подготовке расчетных материалов для спектроскопических баз данных.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

A1. On the method and results of calculation of vibrational tetrahedral sub-level energies and resonance interactions in vibrational spectra of high symmetry molecules: CH_4 and GeH_4 as an application of the X_4 (T_d) molecule / O. N. Ulenikov [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2023. — Т. 284. — С. 121796.

A2. Analytical presentation of symmetrized vibrational functions of high symmetry molecules for applications in molecular spectroscopy and chemical physics: Accurate prediction of the vibrational spectrum of GeH_4 up to 8000 cm^{-1} as a relevant application example / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2024. — Т. 321. — С. 108997.

A3. Extended analysis of the FTIR high-resolution spectrum of $D_2{}^{32}S$ in the region of the ν_2 band / C. Sydow [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 224. — С. 460—473. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.12.007.

A4. Extended analysis of FTIR high resolution spectra of $HD^{32}S$ and $HD^{34}S$ in the region of the ν_2 band: Positions and strengths of individual lines / C. Sydow [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 225. — С. 286—300. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.12.040.

Список литературы

1. *Nielsen, H. H.* The Vibration-Rotation Energies of Molecules / H. H. Nielsen // Rev. Mod. Phys. — 1951. — Апр. — Т. 23, вып. 2. — С. 90—136. — URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.23.90.
2. *Watson, J. K. G.* Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian / J. K. G. Watson // Molecular Physics. — 1968. — Т. 15, № 5. — С. 479—490.
3. *Watson, J. K. G.* Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels / J. K. G. Watson // Vibrational Spectra and Structure. — 1977. — Т. 6. — С. 1—89.
4. *Wilson, E. B.* Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra / E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross. — New York : McGraw-Hill, 1955.
5. *Papousek, D.* Molecular vibrational-rotational spectra / D. Papousek, M. R. Aliev. — Prague : Academia, 1982.
6. *Bunker, P. R.* Molecular Symmetry and Spectroscopy / P. R. Bunker, P. Jensen. — NRC Research Press, 1998.
7. *Макушкин, Ю. С.* Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии / Ю. С. Макушкин, В. Г. Тютерев. — Новосибирск : Наука, 1984.
8. *Жилинский, Б. И.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров и строения молекул / Б. И. Жилинский. — Москва : Издательство Московского университета, 1984.