

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 539.192+539.194

**ПРЕДСКАЗАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА
ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛОСЫ ν_2 МОЛЕКУЛЫ $D_2^{16}O$ РЕШЕНИЕМ ПРЯМОЙ
ЗАДАЧИ ОПЕРАТОРНЫМ МЕТОДОМ ВОЗМУЩЕНИЙ И УТОЧНЕНИЕ
ЭФФЕКТИВНЫХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ГАМИЛЬТониАНОВ****Егор Олегович Добролюбов¹, Владимир Маркович Мануйлов²,
Сергей Вадимович Краснощеков¹**¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, механико-
математический факультет**Автор, ответственный за переписку:** Сергей Вадимович Краснощеков,
sergeyk@phys.chem.msu.ru

Аннотация. На основе решения прямой колебательно-вращательной задачи с гамильтонианом Ватсона с помощью операторной теории возмущений Ван Флека при использовании квантово-химической (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) геометрической молекулярной структуры, сектичного силового поля и кубичной поверхности дипольного момента молекулы $D_2^{16}O$ предсказаны спектры поглощения и спектроскопические постоянные эффективных вращательных гамильтонианов (А-редукция) основного состояния и полосы ν_2 . Теоретический пертурбативный метод шестого порядка по колебательным переменным (четвертого для операторов дипольного момента) и третьего порядка по вращательным основан на систематической процедуре расчета вращательных коммутаторов путем нормального упорядочения цилиндрических операторов углового момента. Полученные редуцированные спектроскопические постоянные были уточнены и дополнены путем подгонки к наборам экспериментальных уровней энергии. Показано, что новые эффективные гамильтонианы существенно лучше воспроизводят экспериментальные данные для $J \leq 30$, а расчетные интенсивности с высокой точностью воспроизводят наблюдаемые.

Ключевые слова: колебательно-вращательная спектроскопия, операторная теория возмущений, эффективный вращательный гамильтониан, нормальное упорядочение, тяжелая вода

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-4-292-305

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность докт. физ.-матем. наук В.И. Перевалову и канд. физ.-матем. наук О.В. Науменко из Института Оптики Атмосферы СО РАН (г. Томск) за ценные консультации и поддержку работы.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ (проект № 23-Ш05-10).

Для цитирования: Добролюбов Е.О., Мануйлов В.М., Краснощеков С.В. Предсказание колебательно-вращательного спектра поглощения полосы ν_2 молекулы $D_2^{16}O$ решением прямой задачи операторным методом возмущений и уточнение эффективных вращательных гамильтонианов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 4. С. 292–305.

ORIGINAL ARTICLE

A PREDICTION OF THE VIBRATION-ROTATION ABSORPTION SPECTRA OF THE $D_2^{16}O$ MOLECULE ν_2 BAND BY SOLVING THE OPERATOR PERTURBATION THEORY DIRECT PROBLEM AND A REFINEMENT OF THE EFFECTIVE ROTATIONAL HAMILTONIANS

Egor O. Dobrolyubov¹, Vladimir M. Manuylov², Sergey V. Krasnoshchekov¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department

² Lomonosov Moscow State University, Mechanics and Mathematics Department

Corresponding author: Sergey V. Krasnoshchekov, sergeyk@phys.chem.msu.ru

Abstract. By means of solving the direct vibration-rotation problem with the Watson Hamiltonian by the operator Van Vleck perturbation theory and using the quantum chemical (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) geometrical molecular structure, sextic force field and cubic dipole moment surface of the $D_2^{16}O$ molecule, the absorption spectra and spectroscopic constants of effective rotational Hamiltonians in A-reduction were predicted for the ground state and ν_2 band. The theoretic sixth order perturbative approach in vibrational variables (fourth for the dipole moment operator) and third order in rotational variables is based on the systematic procedure of calculating rotational commutators by means of normal ordering of cylindrical angular momentum operators. The obtained reduced spectroscopic constants were refined and augmented using fitting to experimental energy levels. It is shown that new effective Hamiltonians significantly better reproduce experimental data for $J \leq 30$, while calculated intensities reproduce experimental counterparts with the high accuracy.

Keywords: Vibration-rotation spectroscopy, operator perturbation theory, effective rotational Hamiltonian, normal ordering, heavy water

Acknowledgements. The authors express their deep gratitude to the Doctor of Physics.-matem. V.I. Perevalov and Ph.D. in Physics.-matem. O.V. Naumenko from the Institute of Atmospheric Optics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk) for valuable advices and support of the work.

Financial Support. The work was carried out with the support of the MSU Development Program (project No. 23-Sh05-10).

For citation: Dobrolyubov E.O., Manuylov V.M., Krasnoshchekov S.V. A prediction of the vibration-rotation absorption spectra of the $D_2^{16}O$ molecule ν_2 band by solving the operator perturbation theory direct problem and a refinement of the effective rotational Hamiltonians // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 4. S. 292–305.

Развитие лабораторной и астрофизической техники изучения взаимодействия электромагнитного излучения в микроволновом и инфракрасном (ИК) диапазонах с молекулами в газовой фазе предъявляет новые требования к уровню теоретических методов интерпретации сложных колебательно-вращательных (КВ) спектров поглощения [1]. Традиционно анализ экспериментальных спектров высокого разрешения проводится путем итерационной процедуры подгонки параметров вращательных эффективных гамильтонианов (H_{rot}^{eff}) по ранее отнесенным КВ-линиям или энергиям состояний и предсказанием с помощью полученной эффективной модели положений еще не интерпретированных переходов. Надежное определение некоторых параметров в рамках таких моделей зачастую затруднено. Так, для удовлетворительного описания наблюдаемого спектра в случае проявления сильных эффектов нежесткости и близости энергий колебательных состояний в эффективную модель включают параметры центробежного искажения высоких порядков (восьмого и выше) и резонансного взаимодействия. Часто они сильно скоррелированы или неустойчивы к набору экспериментальных данных, использованных при подгонке, что ограничивает экстраполяционную способность результирующей модели. Указанные проблемы могут быть преодолены путем решения полностью неэмпирической задачи на основе равновесных геометрий, поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и компонентов дипольного момента, которые могут быть с высокой точностью рассчитаны современными методами квантовой химии.

В настоящей работе продемонстрированы преимущества прогрессивного подхода, в рамках которого полное решение колебательно-вращательной задачи проводится с помощью универсального метода расчета вращательных коммутаторов путем нормального упорядочения цилиндрических операторов углового момента ($J_z^a J_+^b J_-^c$), а также нормального упорядочения произведений операторов углового момента и $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера [2]. Основой предлагаемого подхода является решение задачи во втором, четвертом и шестом порядках операторной теории возмущений (CVPT(2,4,6)). Это позволяет рассчитывать параметры эффективных вращательных гамильтонианов, а также предсказывать интенсивности переходов между КВ-состояниями в ИК-спектрах поглощения. В немногочисленных существующих

публикациях [3–5], использующих аналогичный операторный пертурбативный подход, в качестве вращательного был выбран так называемый R -базис, для которого были выведены и опубликованы формулы для расчета (анти-) коммутаторов [3]. На наш взгляд, использование систематического нормального упорядочения цилиндрических операторов углового момента и $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера [2] упрощает математический формализм и компьютерные коды.

Уровень предсказательной точности и эффективности предлагаемого подхода был протестирован путем предсказания неэмпирических параметров вращательного H_{rot}^{eff} уотсоновского типа для основного и v_2 колебательных состояний молекулы тяжелой воды ($D_2^{16}O$), а также путем предсказания интенсивностей соответствующей КВ-полосы для состояний с $J \leq 20$ и их сравнения с базой данных HITRAN [6]. Молекула $D_2^{16}O$ оказывает малую, но значимую роль в поглощении внешнего излучения атмосферой Земли, поскольку ее спектр поглощения смещен относительно как основного изотополога $H_2^{16}O$, так и $HD^{16}O$. Как показывает анализ литературы, работы, посвященные изучению низковозбужденных колебательно-вращательных полос $D_2^{16}O$ с помощью техники эффективных уотсоновских гамильтонианов частично устарели, а актуальные исследования основаны, как правило, на применении вариационных расчетов [7] и альтернативных форм гамильтонианов, в том числе производящих функций [8, 9]. Таким образом, результаты классического подхода могут быть пересмотрены с использованием более полных экспериментальных данных [10]. В настоящей работе одновременно решается задача уточнения наборов спектроскопических постоянных молекулы $D_2^{16}O$ для основного состояния и полосы v_2 , а также тестируется новый теоретический подход для расчета указанных постоянных и списков линий с их интенсивностями.

Значения предсказанных параметров были использованы в качестве стартовых при подгонке по восстановленным из эксперимента значениям энергий состояний [10]. Плохо определяемые параметры были фиксированы к расчетным значениям. Результирующие параметры эффективной модели были использованы для экстраполяции энергий и волновых функций ряда состояний при $J > 30$. Рассчитанный в четвертом порядке колебательной теории возмущений эффективный вращательный гамильтониан и унитарно преобразованный в

четвертом порядке оператор дипольного момента (CVPT(4/4)) вместе с подогнанными эффективными постоянными были использованы для предсказания списков колебательно-вращательных линий D₂¹⁶O.

Предлагаемый метод может способствовать решению множества фундаментальных и прикладных задач, включая изучение молекулярной динамики, задач мониторинга атмосферы Земли и химического анализа астрофизических объектов.

Теория

Гамильтониан. Использование пертурбативного операторного метода решения колебательно-вращательного уравнения Шрёдингера предопределяет выбор гамильтониана Ватсона [11, 12]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2} \sum_k^M \omega_k \hat{p}_k^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) + \\ & + V(q) - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь оператор обратного тензора инерции раскладывается до суммарной четвертой степени по безразмерным колебательным координатам ($\mu_{\alpha\beta} \approx q^4$), в качестве которых используются нормальные моды колебаний, а потенциальная энергия раскладывается до шестой степени, $V(q) \approx q^6$. Остальные обозначения в (1) являются традиционными и не требуют пояснения [11].

Колебательная теория возмущений. При использовании канонической теории возмущений Ван Флека (CVPT(n), n -порядок) колебательно-вращательный гамильтониан $\hat{H}$ (1) вначале подвергается K унитарным преобразованиям $U = U_K \dots U_2 U_1$ по колебательным переменным:

$$\tilde{H} = U \hat{H} U^{-1} = U_K \dots U_2 U_1 \hat{H} U_1^{-1} U_2^{-1} \dots U_K^{-1}. \quad (2)$$

Последовательность колебательных унитарных преобразований выбирается так, чтобы результирующий оператор коммутировал с оператором нулевого приближения: $[\tilde{H}, \hat{H}_0] = 0$. Это позволяет найти собственные значения преобразованного оператора с помощью волновых функций оператора $\hat{H}_0$. Поскольку исходный гамильтониан (1) содержит члены разного порядка малости, для получения наиболее корректного решения последо-

вательность преобразований (2) строится с учетом разложения исходного гамильтониана по параметру возмущения λ :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^K \lambda^k \hat{H}_k. \quad (3)$$

Разбиение гамильтониана по порядкам удобно проводить с помощью схемы Нильсена – Амата, в рамках которой порядок малости определяется суммой степеней колебательных и вращательных операторов. Унитарные преобразования раскладываются в операторный экспоненциальный ряд и зависят от параметра λ как $U_k(\lambda) = \exp(i\lambda^k S_k)$. Обычная техника теории возмущений дает следующее выражение для гамильтониана $\hat{H}_k^{(K)}$, подвергнутого K унитарным преобразованиям [13–15]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_k^{(K)} = & \hat{H}_k^{(K-1)} + \\ & + \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \hat{H}_{Km+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m}, \\ l = & \frac{k-L}{K}, \quad L = \text{mod}(k, K). \end{aligned} \quad (4)$$

Генераторы унитарных преобразований S_k особенно удобно определять при переходе к представлению вторичного квантования [16].

Вращательная теория возмущений (редукция). После серии унитарных преобразований по колебательным операторам итоговый квазидиагональный гамильтониан можно проинтегрировать по колебательным базисным функциям изолированного состояния или выбранной полиады. Полученные матричные элементы будут представлять собой полиномы по вращательным операторам, называемые эффективными вращательными гамильтонианами (H_{rot}^{eff}). В серии работ Ватсона и других исследователей [17–21] было показано, что в общем виде операторы H_{rot}^{eff} , записанные в декартовых компонентах оператора углового момента, содержат избыточное число скалярных параметров ввиду наличия линейных зависимостей и, следовательно, не могут быть однозначно восстановлены из экспериментальных данных. Эта проблема может быть решена с помощью так называемой редукции, которая представляет собой серию унитарных преобразований по вращательным операторам. В результате новый H_{rot}^{eff} содержит минимальное число физически значимых спектроскопических постоянных, которые в

принципе могут быть однозначно восстановлены при условии наличия достаточного объема экспериментальных данных. Строго говоря, существуют различные способы конструирования H_{rot}^{eff} для асимметричных волчков в зависимости от соотношений между вращательными постоянными. Наиболее распространенными являются A -редукция и S -редукция, где последний вариант относится к случаю квазивыврождения ($A \approx B$, $B \approx C$). В настоящей работе мы будем рассматривать случай A -редукции.

Будучи вариантом операторной теории возмущений, вращательная редукция может быть построена с использованием формул (3) и (4). Например, при редукции второго порядка унитарным преобразованиям последовательно подвергаются вращательные операторы 4-й и 6-й степеней:

$$\tilde{H}_{rot} = \tilde{H}_2 + \tilde{H}_4 + \tilde{H}_6 + \dots, \quad (5)$$

где члены разного порядка малости имеют следующий преобразованный вид:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_2 &= H_2, \quad \tilde{H}_4 = H_4 + i[H_2, S_3], \\ \tilde{H}_6 &= H_6 + i[H_4, S_3] - \\ &- \frac{1}{2}[[H_2, S_3], S_3] + i[H_2, S_5]. \end{aligned} \quad (6)$$

В случае A -редукции генераторы унитарных преобразований S_3 и S_5 определяются из условий равенства нулю коэффициентов при нетрехдиагональных операторах. Более подробно детали расчетов описаны в работе [22].

Определение параметров эффективно-го гамильтониана. Каноническая форма A -редуцированного эффективного гамильтониана Ватсона с дополнительными дектичными

и додектичными членами, использованными в настоящей работе, имеет вид [23], представленный в (7) (здесь $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$).

Обычная техника определения величин спектроскопических постоянных, входящих в выражение для эффективного гамильтониана (7), состоит в выборе пробных значений констант на основании разных соображений (перенос из основного состояния, использование изотопических соотношений и др.). Однако практический объем экспериментальных данных, как правило, оказывается недостаточным для получения узких доверительных интервалов подгоняемых величин, а во многих случаях некоторые величины оказываются линейно зависимыми. Радикальной методологией решения проблемы получения достоверных наборов спектроскопических постоянных является предварительный неэмпирический расчет редуцированных квартичных, секстичных и октичных постоянных с их последующим уточнением по экспериментальным данным. При этом плохо определяемые величины могут быть зафиксированы на уровне теоретических величин. Подобная процедура также предохраняет от грубых ошибок в подгонке.

Теория определения вида аналитической зависимости декартовых и редуцированных секстичных спектроскопических постоянных асимметричных волчков произвольной симметрии была разработана Ватсоном, но полученные выражения оказались весьма громоздкими [19]. Еще более сложный вид имеют выражения для октичных постоянных [21]. Помимо стандартной операторной формулировки вращательной редукции ранее использовался полуклассический формализм с использованием

$$\begin{aligned} H_v &= \frac{1}{2}(B_x + B_y + B_z)\mathbf{J}^2 - \frac{1}{2}(B_x + B_y)J_z^2 + \frac{1}{2}(B_x - B_y)(J_x^2 - J_y^2) \\ &- \Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} J_z^2 \mathbf{J}^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J \mathbf{J}^2 J_x^2 + 2\delta_J \mathbf{J}^2 J_y^2 - \delta_K [J_z^2, J_x^2 - J_y^2]_+ + H_J \mathbf{J}^6 + H_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 \\ &+ H_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + 2h_J \mathbf{J}^4 J_x^2 - 2h_J \mathbf{J}^4 J_y^2 + h_{JK} \mathbf{J}^2 [J_z^2, J_x^2 - J_y^2]_+ + h_K [J_z^4, J_x^2 - J_y^2]_+ \\ &+ L_K J_z^8 + L_{KKJ} \mathbf{J}^2 J_z^6 + L_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^4 + L_{KJJ} \mathbf{J}^6 J_z^2 + L_J \mathbf{J}^8 + [l_K J_z^6 + l_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + l_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 + l_J \mathbf{J}^6, J_x^2 - J_y^2]_+ \\ &+ P_J \mathbf{J}^{10} + P_{JJK} \mathbf{J}^8 J_z^2 + P_{JK} \mathbf{J}^6 J_z^4 + P_{KKJ} \mathbf{J}^4 J_z^6 + P_{KKKJ} \mathbf{J}^2 J_z^8 + P_K J_z^{10} \\ &+ [p_J \mathbf{J}^8 + p_{JK} \mathbf{J}^6 J_z^2 + p_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^4 + p_{KKJ} \mathbf{J}^2 J_z^6 + p_K J_z^8, J_x^2 - J_y^2]_+ \\ &+ Q_{KKKKJ} \mathbf{J}^2 J_z^{10} + Q_K J_z^{12} + [q_K J_z^{10}, J_x^2 - J_y^2]_+ \end{aligned} \quad (7)$$

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta\omega\rho} = \frac{1}{I_{\alpha}^0 I_{\beta}^0 I_{\gamma}^0 I_{\delta}^0 I_{\omega}^0 I_{\rho}^0} \left[\frac{3}{4} \sum_{s,j,\tau} \frac{a_s^{\alpha\tau} a_j^{\tau\beta} a_s^{\gamma\delta} a_j^{\omega\rho}}{\lambda_s \lambda_j I_{\tau}^0} - \sum_t \frac{\zeta_{jt}^{\alpha} \zeta_{st}^{\beta} a_s^{\gamma\delta} a_j^{\omega\rho}}{\lambda_s \lambda_j} + \frac{1}{6} \sum \frac{\frac{\partial^3 V}{\partial q^s \partial q^j \partial q^k} a_s^{\alpha\beta} a_j^{\gamma\delta} a_k^{\omega\rho}}{\lambda_s \lambda_j \lambda_s} \right]. \quad (8)$$

$$k_{\sigma} = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N_a g'_n \sigma}{Q(T)} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \sigma\right) \right] \exp\left(-\frac{E_{A'}}{kT}\right) S(A' \leftarrow A''). \quad (9)$$

скобок Пуассона [21] и классический подход, рассматривающий стационарные точки эффективной вращательной энергии [24]. В работе Пыщева [24] выведена компактная формула (8) для расчета декартовых секстичных постоянных центробежного искажения, а предложенная методика позволяет получить и октичные постоянные. Однако проведенная нами проверка итоговой формулы (27) из работы [24] для расчета секстичных постоянных позволила установить наличие ошибок в численных коэффициентах.

В наших дальнейших исследованиях ставится задача обобщения подхода Пыщева на случай октичных постоянных и сравнения эффективности метода расчета вращательных коммутаторов с использованием скобок Пуассона с канонической операторной техникой.

Расчет интенсивностей колебательно-вращательных переходов. Интенсивность КВ-линии может быть найдена согласно выражению (9) [25], где A'' и A' – начальный и конечный уровни перехода, $\sigma = (E_{A'} - E_{A''}) / hc$ – волновое число перехода, g'_n – вырождение из-за спина нижнего уровня, $Q(T)$ – функция состояний, зависящая от температуры, N_a – число поглощающих молекул, находящихся в единице объема, $S(A' \leftarrow A'')$ – сила линии электрического диполя между начальным и конечным состояниями (10).

$$S(A' \leftarrow A'') = \sum_{\Psi'} \sum_{\Psi''} \sum_{\xi=x,y,z} \left| \langle \Psi' | \hat{\mu}_{\xi} | \Psi'' \rangle \right|^2. \quad (10)$$

Далее необходимо принять во внимание соотношение между молекулярной ($\phi = \alpha, \beta, \gamma$) и лабораторной ($\xi = x, y, z$) системами координат, заданное матрицей направляющих косинусов $\lambda_{\xi\phi}$. Направление источника излучения можно выбрать в качестве лабораторной оси z . Анггармонические волновые функции можно заменить функциями нулевого приближения, учитывая действие унитарных преобразований гамильтониана на опера-

тор дипольного момента. Далее можно перейти от матрицы $\lambda_{\xi\phi}$ к линейным комбинациям ее элементов, используя определение функции Вингера (11):

$$\begin{aligned} \hat{\lambda}_{z\alpha} &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{D}_{0,1}^1 - \hat{D}_{0,-1}^1); \\ \hat{\lambda}_{z\beta} &\rightarrow i \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{D}_{0,1}^1 + \hat{D}_{0,-1}^1); \\ \hat{\lambda}_{z\gamma} &\rightarrow \hat{D}_{0,0}^1. \end{aligned} \quad (11)$$

Итоговое выражение для матричного элемента перехода примет вид (12).

$$\begin{aligned} S(A' \leftarrow A'') &= \sum_{\phi=\alpha,\beta,\gamma} \left| \langle \Psi_0' | \hat{U} (\hat{\lambda}_{z\phi} \hat{\mu}_{\phi}) \hat{U}^{-1} | \Psi_0'' \rangle \right|^2 = \\ &= \left| \langle \Psi_0' | \hat{U} \hat{\mu}_z \hat{U}^{-1} | \Psi_0'' \rangle \right|^2 = \left| \langle \Psi_0' | \hat{M}_z | \Psi_0'' \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{M}_z &= \hat{D}_{0,1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mu}_{\alpha} + i \hat{\mu}_{\beta}) + \\ &+ \hat{D}_{0,0}^1 (\hat{\mu}_{\gamma}) + \hat{D}_{0,-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} (-\hat{\mu}_{\alpha} + i \hat{\mu}_{\beta}). \end{aligned} \quad (13)$$

Для расчета итоговой величины матричного элемента перехода в лабораторной системе координат необходимо учесть коммутационные соотношения между цилиндрическими операторами углового момента и функциями Вигнера [2]. Подробное изложение формализма будет представлено в наших последующих публикациях.

Методика расчета

Расчет равновесной геометрии и поверхности потенциальной энергии. Расчет равновесной геометрии, а также выраженных в нормальных координатах поверхности потенциальной энергии шестого порядка и поверхности дипольного момента третьего порядка был выполнен с помощью квантовохимического программного пакета CFOUR (v2.1) [26] на уровне электронной теории CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Соответствующие

постоянные были получены с помощью программы ANCO [14, 27, 28] численным дифференцированием гессианов электронных энергий и производных дипольного момента ядерных конфигураций, смещенных вдоль нормальных координат. Параметры равновесной геометрии составили $r_e(\text{OH}) = 0,9589 \text{ \AA}$ и $\angle(\text{HOH}) = 104,365$ град. Рассчитанные в шестом порядке колебательной теории возмущений с секстичным силовым полем фундаментальные частоты хорошо согласуются с литературными [10] (в скобках): $\nu_1 = 2670,7921 \text{ см}^{-1}$ (2671,6459), $\nu_2 = 1179,5231 \text{ см}^{-1}$ (1178,3788), $\nu_3 = 2785,3506 \text{ см}^{-1}$ (2787,7180).

Предсказание и подгонка постоянных ЭГ. Поскольку основное колебательное состояние и колебательное состояние (010) в изогнутых молекулах типа X–Y–X не возмущены резонансами, то для их колебательно усредненных вращательных гамильтонианов может быть применена стандартная схема орторомбической редукции [19]. Для исследуемой молекулы D_2^{16}O были неэмпирически предсказаны соответствующие спектроскопические постоянные $H_{\text{rot}}^{\text{eff}}$ вплоть до октичных, которые были получены посредством вращательной редукции третьего порядка из колебательно усредненных вращательных гамильтонианов, полученных из колебательных унитарно преобразованных гамильтонианов в шестом порядке колебательной теории возмущений (CVPT(6)). Эти постоянные $H_{\text{rot}}^{\text{eff}}$ были далее использованы в качестве начального приближения.

Полный вращательный A-редуцированный эффективный гамильтониан, восстановленный путем решения обратной задачи, включал эффективные постоянные вплоть до 12 степени по J . Алгоритм подгонки был основан на линейном методе наименьших квадратов (МНК) с решением систем линейных уравнений с помощью метода сингулярного разложения (SVD). По мере постепенного добавления варьируемых колебательно-вращательных состояний те эффективные постоянные, у которых доверительный интервал при варьировании превышал 1% от полученного значения и которые не приводили к значительному уменьшению среднеквадратичного отклонения (RMSD), приравнивались нулю. Если фиксированная неэмпирическим значениям постоянная при варьировании остальных постоянных модели приводила к ухудшению RMSD, то она считалась определенной недоста-

точно надежно и приравнивалась нулю. Это позволило при промежуточной подгонке оценить, какие из найденных теоретических постоянных определялись недостаточно надежно и исключить их из эффективной модели. Хотя зануление постоянной вносит некоторую ошибку в набор найденных констант, а также ограничивает экстраполяционную способность эффективной модели, влияние этой ошибки можно оценить по конечному RMSD и анализу на основе графического представления данных.

Подгонку параметров проводили по восстановленным из экспериментальных переходов энергиям КВ-состояний [10] с $J \leq 30$. Как было показано в работе [8], выраженные эффекты нежесткости молекулы D_2^{16}O приводят к расхождению уотсоновского $H_{\text{rot}}^{\text{eff}}$ для тех состояний, у которых квантовое число K_a превышает некоторое значение. По этой причине был ограничен набор состояний, по которым была построена эффективная модель. Приближенные формулы из [29] дают оценку в $K_a = 15$ для основного колебательного состояния и $K_a = 13$ для (010). Для учета потенциальных J -зависимых эффектов нежесткости, мы ограничили $K_a \leq 14$ для основного колебательного состояния и $K_a \leq 12$ для (010).

Расчет списков линий. Предсказание списков линий колебательной полосы (010) было проведено с помощью неэмпирического эффективного оператора дипольного момента и постоянных $H_{\text{rot}}^{\text{eff}}$, полученных по результату подгонки. Матричные элементы контактно преобразованного дипольного момента были рассчитаны на собственных функциях $H_{\text{rot}}^{\text{eff}}$ и нормированы на интенсивность наиболее интенсивного экспериментального перехода, которым при комнатной температуре являлся переход $4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$. Было необходимо ввести ограничение на максимальные значения J и K_a участвующих состояний, поскольку в отличие от глобальных моделей $H_{\text{rot}}^{\text{eff}}$ уотсоновского типа имеет ограниченные экстраполяционные способности. Для этого были предсказаны два набора списков линий. Первый набор использовался для сравнения с базой данных HITRAN и включал в себя переходы между состояниями с $J \leq 20$ и $K_a \leq 14$ для основного состояния и $K_a \leq 12$ для (010) при $\Delta K_a \leq 3$. Во второй набор вошли переходы между состояниями $21 \leq J \leq 33$, $K_a \leq 10$ и $\Delta K_a \leq 1$. Списки линий второго набора прилагаются в дополнительных материалах по ссылке.*

* <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/244/292.html>

Обсуждение результатов

Предсказание и подгонка постоянных эффективных гамильтонианов. В общей сложности в подгонке постоянных H_{rot}^{eff} были задействованы 633 КВ-уровня энергии в случае основного состояния и 528 в случае (010). В итоговые эффективные модели вошли эффективные постоянные

вплоть до додектичных 12-го порядка. В табл. 1, 2 приведены постоянные H_{rot}^{eff} , полученные в настоящей работе, а также известные из литературы. В скобках указаны относящиеся к последним значащим цифрам доверительные интервалы одного стандартного отклонения. Заметим, что у постоянных из работы Папино [30] в скобках указаны два

Т а б л и ц а 1

Постоянные эффективного гамильтониана основного колебательного состояния

Постоянная	CVPT(6)	Настоящая работа	Работа [31]	Работа [30]
A	15,3777	15,4206420(76)	15,4199636(31)	15,4199657(26)
B	7,27036	7,2727147(14)	7,27296304(26)	7,2729744(13)
C	4,83625	4,84523230(34)	4,84529616(30)	4,84528552(40)
$\Delta_J \times 10^3$	0,309395	0,3078875(34)	0,3099389(494)	0,309983(45)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	−1,50860	−1,500102(11)	−1,523192(125)	−1,52324(25)
$\Delta_K \times 10^3$	8,96098	9,20994(31)	9,251024(467)	9,25347(20)
$\delta_J \times 10^3$	0,122817	0,1221567(21)	0,123088(503)	0,123109(12)
$\delta_K \times 10^3$	0,349217	0,358529(17)	0,34268(107)	0,34708(29)
$H_J \times 10^6$	0,064835	0,0584621(53)	0,06511(209)	0,06513(46)
$H_{JK} \times 10^6$	−0,280434	−0,148557(58)	—	−0,2149(57)
$H_{KJ} \times 10^6$	−2,22367	−2,146198(68)	−3,1507(187)	−2,457(16)
$H_K \times 10^6$	16,2269	16,7244(41)	18,7227(472)	18,449(15)
$h_J \times 10^6$	0,0319964	0,0289494(33)	0,0289(193)	0,03226(20)
$h_{JK} \times 10^6$	−0,0739741	−0,024512(49)	0,0579(453)	−0,0528(28)
$h_K \times 10^6$	3,33506	4,22414(20)	3,6340(841)	3,790(37)
$L_J \times 10^9$	−0,0185704	−0,0109172(26)	—	−0,0168(13)
$L_{JK} \times 10^9$	0,196056	−0,053366(49)	—	0,054(10)
$L_{JK} \times 10^9$	−2,72014	−3,38068(45)	—	−3,84(44)
$L_{KKJ} \times 10^9$	11,5151	11,42939(74)	—	15,1(12)
$L_K \times 10^9$	−32,6136	−36,472(22)	−30,4(175)	−59,64(96)
$l_J \times 10^9$	−0,00927796	−0,0055076(17)	—	−0,00836(66)
$l_{JK} \times 10^9$	0,0683407	−0,019394(37)	—	—
$l_{KJ} \times 10^9$	0,597915	−0,59712(15)	—	—
$l_K \times 10^9$	−13,5107	−21,1764(24)	—	−17,3(12)
$P_{JK} \times 10^{12}$	—	0,60530(21)	—	—
$P_K \times 10^{12}$	—	29,480(44)	−270(345)	151,6(32)
$p_K \times 10^{12}$	—	36,793(14)	—	—
$Q_K \times 10^{15}$	—	—	—	−286(14)
$q_K \times 10^{15}$	—	−37,446(34)	—	—

Т а б л и ц а 2

Постоянные эффективного гамильтониана колебательного состояния (010)

Постоянная	CVPT(6)	Настоящая работа	Работа [32]
E_v	1179,5231	1178,378792	1178,379(10)
A	16,5587	16,632992(37)	16,633880(98)
B	7,33704	7,3382101(34)	7,338823(47)
C	4,78148	4,7897561(17)	4,789485(36)
$\Delta_J \times 10^3$	0,334525	0,333652(14)	0,33682(98)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-1,85176	-1,957871(57)	-1,9241(51)
$\Delta_K \times 10^3$	12,9217	14,0273(23)	14,0365(41)
$\delta_J \times 10^3$	0,135773	0,1350063(42)	0,13736(39)
$\delta_K \times 10^3$	0,722212	0,721369(14)	0,8348(44)
$H_J \times 10^6$	0,0763995	0,069360(32)	0,0972(92)
$H_{JK} \times 10^6$	-0,0359667	-0,06327(15)	1,329(73)
$H_{KJ} \times 10^6$	-4,33710	-7,6218(30)	-11,44(15)
$H_K \times 10^6$	27,2773	42,209(51)	46,74(12)
$h_J \times 10^6$	0,0377385	0,0350337(75)	0,0534(38)
$h_{JK} \times 10^6$	-0,107729	-0,3116432(60)	0,571(68)
$h_K \times 10^6$	6,91409	10,7571(11)	17,53(11)
$L_J \times 10^9$	-0,0185695	-0,013353(33)	-0,092(25)
$L_{JK} \times 10^9$	0,296910	0,35496(13)	-5,83(32)
$L_{JK} \times 10^9$	-5,47941	-17,2773(31)	31,5(13)
$L_{KKJ} \times 10^9$	18,5737	101,81(52)	-8,1(13)
$L_K \times 10^9$	-37,0136	-197,10(52)	-166,8(41)
$l_J \times 10^9$	-0,00927780	-0,0072248(42)	-0,068(11)
$l_{JK} \times 10^9$	0,117934	0,117934	-0,89(23)
$l_{KJ} \times 10^9$	1,81871	1,81871	-41,04(86)
$l_K \times 10^9$	-26,1192	-125,625(25)	-23,8(14)
$P_J \times 10^{12}$	—	0,000378(13)	—
$P_{JK} \times 10^{12}$	—	9,0823(28)	—
$P_{KKJ} \times 10^{12}$	—	111,3595(99)	-39,5(70)
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	—	-668,22(32)	93(33)
$P_K \times 10^{12}$	—	778,6(24)	438(66)
$p_{JK} \times 10^{12}$	—	4,96634(55)	—
$p_{KKJ} \times 10^{12}$	—	13,1858(53)	—
$p_K \times 10^{12}$	—	702,79(23)	-109(41)
$Q_{KKKKJ} \times 10^{15}$	—	822,57(80)	—
$Q_K \times 10^{15}$	—	-944,0(42)	-754(250)
$q_K \times 10^{15}$	—	-1047,99(59)	—

стандартных отклонения. RMSD эффективной модели составили 0,0148 и 0,0196 см^{-1} для основного состояния и (010) соответственно.

Основное состояние. В H_{rot}^{eff} основного состояния были включены все постоянные вплоть до октичных, а также постоянные P_{JK} , P_K , p_K и q_K . Доверительные интервалы вошедших в эффективную модель постоянных были меньше 1% от подгоночных значений, в связи с чем все они варьировались и в результате значения всех предсказанных в рамках CVPT(6) постоянных были заменены на те, которые были получены в результате подгонки. Добавление постоянной Q_K приводило к увеличению доверительного интервала P_K и L_K и практически не влияло на RMSD общей выборки и выборки с $J \geq 25$, в связи с чем, в отличие от модели Папино, она была приравнена к нулю. Сравнение ошибок предсказания нашей эффективной модели и ранее опубликованных моделей Папино [30] и Тота [31] приведено на рис. 1. Предсказание проводилось для тех состояний, которые были использованы при подгонке в нашей работе. Заметим, что отсутствие на графике ошибок предсказаний модели Тота начиная с $J \approx 20$ и Папино с $J \approx 24$ связано с тем, что их значения превысили пределы в $\pm 0,8 \text{ см}^{-1}$. В широком диапазоне КВ-уровней основного состояния полученный нами H_{rot}^{eff} лучше описывает энергии при сохранении малых значений доверительных интервалов постоянных.

Состояние (010). Перед построением эффективной модели колебательная энергия была при-

равнена к энергии состояния (010) без вращательного возбуждения. Промежуточный анализ распределения ошибок интерполяции показал, что в отличие от основного состояния эффективная модель (010) может содержать систематическое искажение в значениях постоянных низкого порядка из-за проявления сильных эффектов нежесткости в высоко возбужденной области. Более того, добавление постоянных 12-го порядка приводило к численной неустойчивости решений системы линейных уравнений МНК из-за предельно больших значений чисел обусловленности сингулярного разложения (порядка $\sim 10^{30}$). В связи с этим, чтобы избежать возможного влияния аномально больших центробежных эффектов на значения вращательных постоянных и квартичных постоянных, было решено получить их значения с помощью менее возбужденных энергий. Они были определены при $J \leq 15$ и затем при промежуточной подгонке считались фиксированными. После подбора оптимального набора эффективных постоянных вращательные и квартичные постоянные вновь варьировались.

В отличие от основного состояния, постоянная Q_K значительно влияла на RMSD, хотя также приводила к увеличению доверительных интервалов L_K и P_K . Однако мы решили оставить ее в эффективной модели, поскольку помимо наблюдаемого улучшения интерполяционной способности предполагаемые J_z -зависимые центробежные эффекты должны

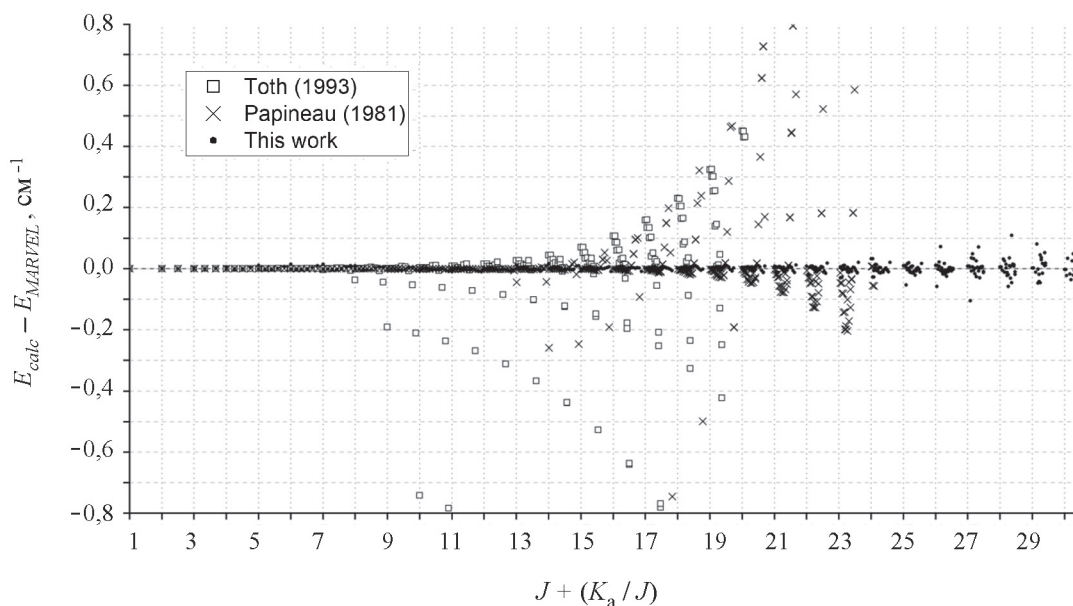


Рис. 1. Отклонения расчетных энергий от экспериментальных для основного колебательного состояния, предсказанных различными эффективными гамильтонианами (Toth (1993), Papineau (1981), настоящая работа)

быть сильнее у возбужденных по изгибной моде состояний и постоянные высокого порядка будут сильнее влиять на высоко возбужденные вращательные состояния, поэтому учет Q_K , возможно, улучшит экстраполяционную способность нашей модели. В отличие от основного состояния, не все октичные постоянные удалось определить из подгонки и предложенная в данной работе методология применения расчетных постоянных значительно упростила

построение эффективной модели. Так, постоянная I_{JK} плохо определялась и сначала была приравнена нулю, а затем предсказанному значению. Использование предсказанного значения вместо приравнивания к нулю привело к уменьшению RMSD почти на 10% (с 0,0214 до 0,0196 см^{-1}), в связи с чем можно предположить, что ее значение было предсказано верно. Схожая ситуация наблюдалась в случае постоянной I_{KJ} . Эти наблюдения позволяют сделать вывод о необходи-

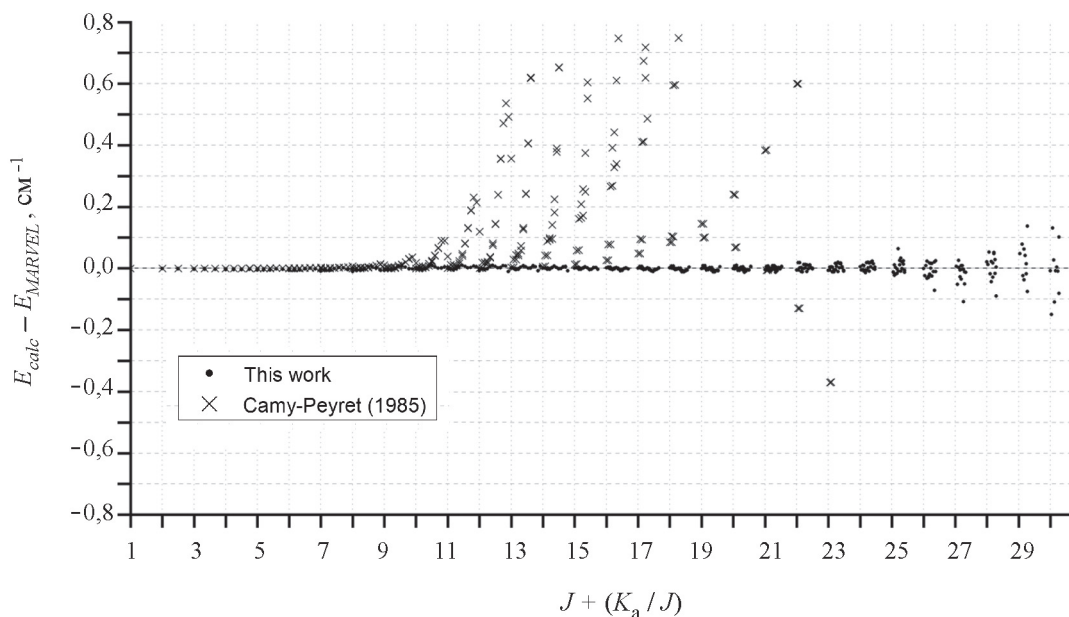


Рис. 2. Отклонения расчетных энергий от экспериментальных для изолированного колебательно-го состояния ν_2 , предсказанных различными эффективными гамильтонианами (настоящая работа, Camy-Peyret (1985))

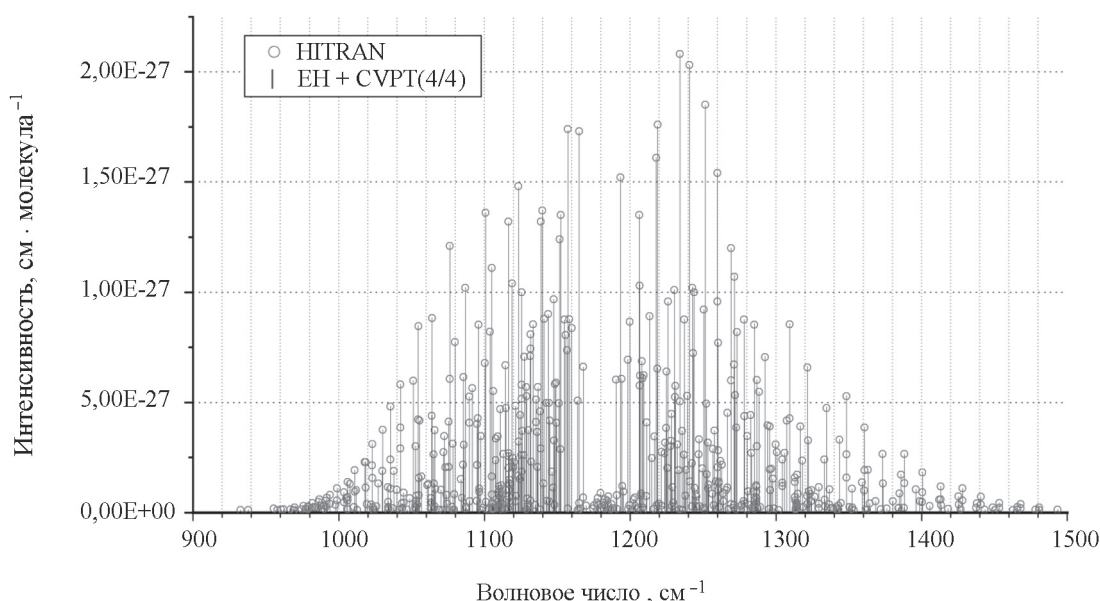


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных списков линий из базы данных HITRAN с расчетными, полученными методом CVPT(4/4) для изолированной колебательной полосы ν_2

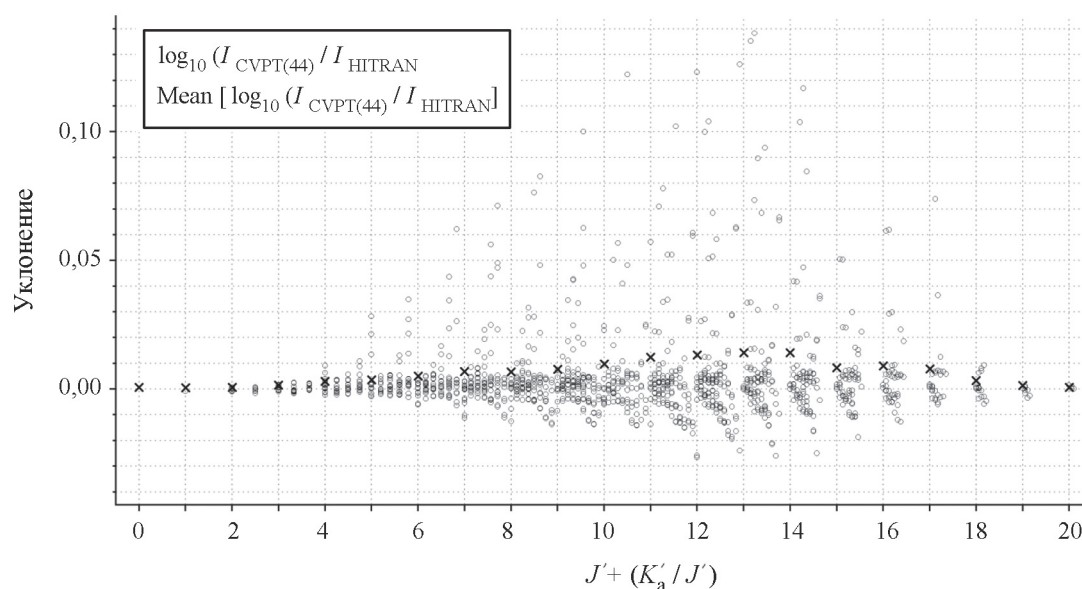


Рис. 4. Логарифмы отношений интенсивностей КВ переходов колебательной полосы ν_2 , рассчитанных методом CVPT(4/4) и взятых из базы данных HITRAN. Кругами обозначены логарифмы отношений интенсивностей отдельных переходов. Крестиками обозначены средние значения модулей логарифмов, соответствующих J

мости проведения подгонки постоянных с контролем их отклонения от теоретических величин. На рис. 2 приведены ошибки предсказания энергий нашей модели и ранее опубликованной модели [32]. Как и в случае основного состояния, полученный нами H_{rot}^{eff} лучше описывает КВ-уровни состояния (010).

Предсказание списков КВ-линий. Построенная в результате подгонки эффективная модель рассчитана на описание КВ-состояний в весьма широком диапазоне энергий вплоть до $J \leq 30$ и $K_a \leq 14$, что отличает ее от ранее опубликованных в литературе. Для валидации полученного в рамках теории возмущений CVPT(4/4) неэмпирического эффективного оператора дипольного момента нами были предсказаны «полуэмпирические» списки линий для $J \leq 20$ при комнатной температуре, которые затем сравнивались со списками линий базы данных HITRAN [6]. В качестве условия на вращательные квантовые числа КВ-переходов нами было установлено изменение $\Delta K_a \leq 3$. На рис. 3 представлено сравнение списков линий HITRAN с полученными в настоящей работе. Уклонения рассчитанных методом CVPT(4/4) интенсивностей от экспериментальных, взятых из базы данных HITRAN, наглядно представлены на рис. 4. Как видно из этой диаграммы, предсказанные интенсивности демонстрируют малые средние отклонения от

экспериментальных, а наибольшие отклонения отвечают высоким значениям K_a .

Заключение

Операторная теория возмущений Ван Флека с гамильтонианом Ватсона является удобным теоретическим инструментом для решения колебательно-вращательного уравнения Шрёдингера для небольших полужестких молекул. Однако ее реализация для получения аналитических результатов и решения численных задач сталкивается с проблемой расчета вращательных коммутаторов. Удобным средством решения этой проблемы служит математический метод нормального упорядочения, который тривиально решает проблему расчета указанных коммутаторов. В настоящей работе реализовано общее решение указанной проблемы на основе нового метода аналитического нормального упорядочения лестничных цилиндрических операторов углового момента, предложенного в недавней публикации [2]. Аналогичное решение для нормального упорядочения произведений $D_{0,\varepsilon}^1$ -функций Вигнера и операторов углового момента позволяет рассчитывать интенсивности колебательно-вращательных переходов. Более того, техника нормального упорядочения способствует эффективному решению задачи вращательной редукции колебательно усредненных вращательных гамильтонианов

и расчету численных значений наборов спектроскопических постоянных эффективных вращательных гамильтонианов.

В настоящей работе параллельно рассмотрены две задачи. Во-первых, проведена валидация вышеуказанного теоретического подхода на примере расчета колебательно-вращательных списков линий полосы ν_2 молекулы $D_2^{16}O$. Во-вторых, рассчитаны теоретические спектроскопические постоянные в А-редукции. Предсказанные энергии переходов дополнены расчетом интенсивностей. Полученные теоретические величины уточнены с помощью экспериментальных данных по уровням энергии указанных колебательных состояний. Все расчеты проведены с использованием квантово-химической (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) геометрии

молекулярной структуры, секстичного силового поля и кубичной поверхности дипольного момента. Детальный анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, уточненные параметры эффективных гамильтонианов значительно лучше описывают экспериментальные энергии по сравнению с ранее опубликованными работами [30–32]. Во-вторых, предсказанные интенсивности также отлично согласуются с экспериментом. Все вышеуказанное свидетельствует о высокой эффективности использованного теоретического подхода и построенной расчетной схемы, позволяя сформулировать рекомендации по их расширенному применению для решения аналогичных задач для широкого класса молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tennyson J., Yurchenko S.N., Al-Refaie A.F. et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2020. Vol. 255. P. 107228 (DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107228).
2. Chang X., Millionshchikov D.V., Efremov I.M. et al. // *J. Chem. Phys.* 2023. Vol. 158. N 10. P. 104802 (DOI: 10.1063/5.0142809).
3. Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Seghir. H. // *Proc. SPIE* 2004. Vol. 5311. P. 165 (DOI: 10.1117/12.545641).
4. Lamouroux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 452. N 1–3. P. 225 (DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.061).
5. Tyuterev V.I., Tashkun S., Rey M., Nikitin A. // *Mol. Phys.* 2022. Vol. 120. N 15–16. P. e2096140 (DOI: 10.1080/00268976.2022.2096140).
6. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. Vol. 277. P. 107949 (DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949).
7. Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L. et al. // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120. N 1. P. 206 (DOI: 10.1063/1.1630032).
8. Mellau G., Mikhailenko S.N., Starikova E.N. et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. Vol. 224. N 1. P. 32 (DOI: 10.1016/j.jms.2003.12.005).
9. Mikhailenko S.N., Mellau G.Ch., Starikova E.N. et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. Vol. 233. N 1. P. 32 (DOI: 10.1016/j.jms.2005.05.013).
10. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R. et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2014. Vol. 142. P. 93 (DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.019).
11. Papoušek D., Aliev M. R. *Molecular Vibrational/Rotational Spectra*. Prague: Academia, 1982. 323 p.
12. Watson J.K.G. // *Mol. Phys.* 1968. Vol. 15. N 5. P. 479 (DOI: 10.1080/00268976800101381).
13. Алиев М.Р., Алексанян В.Т. // *Опт. и спектр.* 1968. Т. 24. N 4. С. 520.
14. Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116. N 14. P. 3691 (DOI: 10.1021/jp211400w).
15. Joyeux M., Sugny D. // *Can. J. Phys.* 2002. Vol. 80. N 12. P. 1459 (DOI: 10.1139/P02-075).
16. Birss F.W., Choi J.H. // *Phys. Rev. A*. 1970. Vol. 2. N 4. P. 1228 (DOI: 10.1103/PhysRevA.2.1228).
17. Watson J.K.G. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. N 5. P. 1935 (DOI: 10.1063/1.1840957).
18. Aliev M.R., Watson J.K.G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. Vol. 61. N 1. P. 29 (DOI: 10.1016/0022-2852(76)90379-9).
19. Watson J.K.G., Durig J.R. *Vibrational spectra and structure*. A.: Elsevier. 1977. Vol. 6. P. 1.
20. Aliev M. R., Watson J. K. G. *Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semi-rigid Molecules*. In: K.N. Rao (Ed.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. New York: Academic Press, 1985. Vol. III, pp. 1–67.
21. Watson J.K.G. // *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 795. N 1–3. P. 263 (DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.02.038).
22. Efremov I.M., Millionshchikov D.V., Krasnoshchekov S.V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98. N 5. P. 78.
23. Ramachandra Rao C.V.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. Vol. 102. N 1. P. 79 (DOI: 10.1016/0022-2852(83)90229-1).
24. Pyshchev A.P. // *Phys. Rev. A*. 2003. Vol. 68. N 4. P. 042502(1-10) (DOI: 10.1103/PhysRevA.68.042502).
25. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. *Vibration-Rotation Dipole Moment Operator for Asymmetric Rotors*. In: K.N. Rao (Ed.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. New York: Academic Press, 1985. Vol. III, pp. 69.
26. Matthews D.A., Cheng L., Harding M.E. et al. // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152. N 21. P. 214108 (1-35) (DOI: 10.1063/5.0004837).
27. Krasnoshchekov S.V., Stepanov N.F. // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 139. N 18. P. 184101 (DOI: 10.1063/1.4829143).
28. Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141. N 23. P. 234114 (DOI: 10.1063/1.4903927).
29. Tyuterev V.I.G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. Vol. 151. N 1. P. 97 (DOI: 10.1016/0022-2852(92)90009-D).

30. Papineau N., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Guelachvili G. // J. Mol. Spectrosc. 1981. Vol. 87. N 1. P. 219 (DOI: 10.1016/0022-2852(81)90090-4).
31. Toth R.A. // J. Mol. Spectrosc. 1993. Vol. 162. N 1. P. 41 (DOI: 10.1006/jmsp.1993.1267).
32. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mahmoudi A. et al. // Int. J. Infrared Milli Waves. 1985. Vol. 6. P. 199 (DOI: 10.1007/BF01010358).

Информация об авторах

Добролюбов Егор Олегович – аспирант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (dobroljubov@phys.chem.msu.ru);

Мануйлов Владимир Маркович – профессор механико-математического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. физ.-матем. наук (vladimir.manuilov@math.msu.ru);

Краснощеков Сергей Вадимович – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. физ.-матем. наук (sergeyk@phys.chem.msu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.03.2024;
одобрена после рецензирования 16.03.2024;
принята к публикации 25.03.2024.