

На правах рукописи

Юхник Юлия Борисовна

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА НА ПРИМЕРЕ АРСИНА И ФОСФИНА

01.04.05 — оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических

Томск 2007

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ГОУ ВПО «Томский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Бехтерева Елена Сергеевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Горчаков Леонид Всеволодович

доктор физико-математических наук
Быков Александр Дмитриевич

Ведущая организация: Саратовский государственный университет,
г. Саратов

Защита состоится «12» апреля 2007 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.04 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, аудитория 119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а.

Автореферат разослан «5» марта 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Б.Н. Пойзнер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы в колебательно-вращательной спектроскопии все большее внимание уделяется проблеме определения корректной внутримолекулярной потенциальной функции (далее ВМПФ) и задаче определения многомерной поверхности для дипольного момента молекулы (ПДМ). Знание ВМПФ, структурных параметров молекулы и ее ПДМ является ключевым моментом при решении многочисленных задач астрофизики, атмосферной оптики, физики и химии молекул и др. Известно, что внутренняя динамика молекулы определяется ВМПФ, и получение корректной информации о последней является важным условием понимания протекающих в молекуле процессов. Зная ВМПФ молекулы возможно предсказывать колебательно-вращательные спектры в высокочастотной области, это в свою очередь, позволяет проводить анализ высоковозбужденных состояний. В связи со сказанным становится понятен интерес к количественному определению параметров ВМПФ молекулы.

Следует отметить, что такого рода проблемы решаются в спектроскопии на протяжении уже нескольких десятков лет. Существуют два подхода ее решения: а) Использование *ab initio* методов, однако точность таких расчетов для 3-, 4-, 5- атомных молекул к настоящему моменту на четыре – пять порядков хуже точностей современного эксперимента в инфракрасном и видимом диапазонах. Кроме того, *ab initio* методы очень ёмкие в плане «машинного времени» и машинных мощностей, что делает их дорогостоящими. б) Другим эффективным подходом являются полуэмпирические методы, в частности вариационные методы, которые основаны на использовании экспериментальной информации о молекулярных спектрах высокого разрешения микроволнового, инфракрасного и видимого диапазонов. В отличие от *ab initio* методов, полуэмпирические методы позволяют получать информацию о параметрах потенциальной поверхности с существенно более высокой точностью.

Для определения ВМПФ молекулы полуэмпирическими методами необходимо иметь как можно больше экспериментальных данных о колебательно-вращательных полосах, как изучаемой молекулы, так и ее изотопозамещенных модификациях, которые весьма близки к основной модификации по своим физико-химическим свойствам вследствие идентичности их электронных структур, но имеют различные спектроскопические свойства. Изучая спектры изотопомеров, оказывается возможным получить большое количество дополнительной информации, что в итоге приводит к более устойчивому решению задачи и более достоверной информации о ВМПФ молекулы.

Цель работы. В соответствии с вышесказанным цель настоящей работы – применить, исходя из современного понимания состояния теории молекулярных спектров, метод эффективных гамильтонианов к анализу колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекул фосфина и арсина, и на этой основе выполнить расчеты потенциальной поверхности молекул такого типа на примере молекулы арсина.

Конкретная реализация поставленной цели заключается в решении следующих задач:

- анализ тонкой структуры зарегистрированных впервые, либо с существенно лучшими характеристиками, чем ранее, спектров высокого разрешения полностью дейтерированного фосфина PD_3 , арсина AsH_3 и полностью дейтерированного

арсина AsD_3 с целью получения новой информации о возбужденных колебательных состояниях этих молекул;

- определение равновесных структурных параметров молекулы арсина из экспериментальных данных;
- определение параметров ВМПФ молекулы арсина на основе экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах AsH_3 и AsD_3 .

Основные методы исследования. Исходя из перечисленных задач, для их решения целесообразно применить теорию неприводимых тензорных операторов, методы операторной теории возмущения; вычислительные методы с использованием аналитических языков программирования MAPLE и FORTRAN. Методы теоретического исследования влияния колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах на тонкую структуру их спектров в инфракрасном и видимом диапазонах, в частности теорию колебательно-вращательных взаимодействий в многоатомных молекулах. Экспериментальные исследования основаны на методах Фурье-спектроскопии высокого разрешения.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Сравнимое с точностью эксперимента теоретическое описание колебательно-вращательных полос молекул типа XY_3 (фундаментальных полос ν_1/ν_3 молекулы AsD_3 ; обертоновых полос $2\nu_1/\nu_1+\nu_3$ молекулы PD_3 ; и взаимодействующих полос $\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, 2\nu_4(\text{A}_1), 2\nu_4(\text{E})$ и $\nu_2+\nu_4$ молекулы AsH_3) возможно, если в модели эффективного гамильтониана варьировать вместо центробежных параметров высоких порядков параметры, описывающие резонансные взаимодействия высоких порядков.
2. Для исследования колебательно-вращательных спектров молекулы PD_3 возможно использовать модель локальных мод, и в частности, справедливы следующие соотношения между параметрами ангармоничности $x_{\lambda\mu}$ и параметром резонанса Дарлинг-Деннисона $F_{\text{Д.-Д.}}$:

$$x_{11} \approx \frac{2}{3} x_{33} \approx \frac{1}{4} x_{13} \approx \frac{1}{4} F_{\text{Д.-Д.}}$$

3. Наличие более тяжелых атомов дейтерия по сравнению с атомами водорода в молекулах типа XD_3 позволяет с более высокой точностью определять фундаментальные параметры молекулы (параметры потенциальной функции, структурные параметры), что является следствием более слабого ангармонизма колебаний и силы резонансных взаимодействий в молекулах XD_3 по сравнению с молекулами XH_3 .

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается:

- согласием, сравнимым с экспериментальными погрешностями, результатов расчетов на основе используемых моделей и методов с экспериментальными значениями положений линий поглощения для исследуемых в работе инфракрасных спектров молекул $\text{PD}_3, \text{AsH}_3$ и AsD_3 ;
- согласием в тех случаях, когда было возможно сравнение результатов, полученных в данной работе, с результатами других авторов: W. Thiel и др., G.A. McRae и др. и W.B. Olson и др.

Научная новизна работы определяется следующими факторами:

- выполнены исследования тонкой структуры зарегистрированных впервые или существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, спектров поглощения молекул PD_3 , AsH_3 и AsD_3 ;
- впервые в молекулах типа AsD_3 экспериментально зарегистрированы и теоретически описаны в её колебательно-вращательных спектрах a_1/a_2 расщепления в уровнях со значением квантового числа $K = 4, 5$ и 7 ;
- в отличие от W.Thiel в данной работе получены динамические параметры молекулы арсина (квадратичные силовые постоянные, ангармонические постоянные $x_{\lambda\mu}$ и наиболее важные параметры резонансных взаимодействий), которые позволяют восстанавливать исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 0,58 \text{ см}^{-1}$, при этом максимальная разница между экспериментальными центрами полос и расчетными составляет $|\Delta_{\max}| = 1,43 \text{ см}^{-1}$ (для сравнения $|\Delta_{\max}| = 10,31 \text{ см}^{-1}$ и $d_{rms} = 3,43 \text{ см}^{-1}$ с лучшими на сегодняшний день литературными данными);
- на основе новых экспериментальных данных, полученных в работе, определены структурные равновесные параметры молекулы арсина;
- на основе полученных результатов о фундаментальных полосах ν_1/ν_3 и полосах $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы PD_3 установлено, что она удовлетворяет модели локальных мод.

Научная ценность заключается в следующем:

- полученные результаты создают основу для более детального понимания процессов происходящих в пирамидальных молекулах типа XY_3 (C_{3v}) и могут быть использованы в качестве теоретической основы для новых исследований молекул такого класса;
- получивший в работе дальнейшее развитие метод определения параметров ВМПФ многоатомных молекул служит эффективным дополнением к ранее известным методам решения такого рода задач.

Практическая значимость работы:

- полученная в результате выполнения работы новая высокоточная информация о колебательно-вращательных полосах молекул PD_3 , AsH_3 и AsD_3 является существенным дополнением к существующим в настоящее время банкам спектроскопической информации и атласам параметров спектральных линий;
- определенные в работе с более высокой точностью, чем ранее параметры равновесной структуры молекулы AsH_3 позволяют предсказывать характеристики спектров высокого разрешения различных изотопических модификаций арсина;
- полученные динамические параметры ВМПФ молекулы AsH_3 могут использоваться в дальнейшем как основа для коррекции параметров ВМПФ арсина, определенных с помощью *ab initio* расчетов;
- применение модели локальных мод к молекуле PD_3 позволяет предсказывать значения спектроскопических параметров как «темных» состояний, так и более высокочастотных полос валентного типа, проявляющихся в спектрах.

Внедрение результатов. Полученные в ходе выполнения данной работы результаты анализа тонкой структуры спектров высокого разрешения молекул фосфина и арсина используются в работах проводимых в Томском госуниверситете (ТГУ) и в университете г. Цюрих (Швейцария), а также в учебном процессе при чтении курса

лекций «Современные проблемы молекулярной спектроскопии» на физическом факультете ТГУ. Результаты диссертации могут быть использованы в организациях занимающихся спектроскопией высокого разрешения, таких как: Томский госуниверситет, Институт оптики атмосферы СО РАН (г. Томск), Институт прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), Институт спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская обл.).

Апробация работы и публикации. Материалы, вошедшие в диссертацию, доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. XVIII международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, Дижон, Франция, 2003.
2. XI международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2005.
3. XIX международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, Саламанка, Испания, 2005.
4. Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», Новосибирск, 2005.
5. XIX международная конференция по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, Прага, Чехия, 2006.

Работа выполнялась при финансовой поддержке:

- 1) грант министерства образования и науки РФ для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов государственных образовательных учреждений высшего профессионального образования, находящихся в ведении Федерального агентства по образованию по теме «Исследование фундаментальных свойств веществ методами колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения» (А03-2.9-710);
- 2) грант федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования» по направлению 2.8. (2003 г.);
- 3) грант РФФИ №03-02-27226“з”;
- 4) индивидуальный грант Томского политехнического университета молодым ученым на проведение научных исследований по теме диссертации (2006 г.).

Вклад автора при получении результатов настоящей работы состоит в следующем:

- модификация программ расчета характеристик колебательно-вращательных спектров молекул типа симметричного волчка;
- интерпретация и дальнейший теоретический анализ тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул PD_3 , AsH_3 и AsD_3 ;
- расчет равновесных параметров и параметров внутримолекулярной функции арсина на основе только экспериментальных данных о возбужденных колебательно-вращательных состояниях молекул AsH_3 и AsD_3 .

Анализ реальных спектров и получение фундаментальных характеристик молекулы арсина были выполнены непосредственно автором или совместно с научным руководителем (Бехтеревой Е.С.) и Сеницыным Е.А.

Некоторые работы опубликованы в соавторстве с зарубежными учеными, вклад которых заключался в выполнении экспериментальной части исследований. Постановка

задачи осуществлялась совместно с профессором Улениковым О.Н. и доцентом Бехтеревой Е.С.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, трех глав и заключения общим объемом 107 страниц, в том числе содержит 11 рисунков, 40 таблиц и список цитируемой литературы из 108 наименований. Основное содержание работы опубликовано в одиннадцати печатных работах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, кратко изложены предмет исследований и структура диссертации, сформулированы цели работы, защищаемые положения, научная и практическая значимость работы.

Первая глава носит обзорный характер и содержит необходимые для понимания оригинальной части работы сведения из теории многоатомных молекул. Здесь рассматривается задача построения корректного гамильтониана молекулы и методы решения соответствующего стационарного уравнения Шредингера.

В *параграфе 1.1* обсуждаются вопросы, связанные с определением корректного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы во внутримолекулярных координатах.

В *параграфах 1.2 и 1.3* рассматривается задача решения уравнения Шредингера с гамильтонианом, который построен в первом параграфе. Описан метод построения на основе операторной теории возмущений эффективного вращательного гамильтониана молекулы, как в случае изолированного колебательного состояния, так и при наличии резонансных взаимодействий между колебательными состояниями. Последнее является особенно важным, поскольку решение реальных задач колебательно-вращательной спектроскопии практически всегда связано с исследованием резонирующих состояний молекул. Заметим, что в параграфах 1.2 и 1.3 используется так называемая проекционная формулировка операторной теории возмущений, которая является весьма простой для понимания проблемы и эффективной при компьютерной реализации.

В *параграфе 1.4* приводятся основные сведения из теории изотопозамещения в многоатомных молекулах.

Вторая глава посвящена теоретическому исследованию ряда зарегистрированных впервые или с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, колебательно-вращательных спектров поглощения высокого разрешения молекул PD_3 , AsH_3 и AsD_3 .

В *параграфе 2.1* обсуждаются характерные особенности исследуемых молекул как ярких представителей класса симметричных волчков. Здесь рассматриваются типы полос, реализующихся в данных молекулах, правила отбора для «разрешенных» и «запрещенных» переходов в соответствующих полосах. Особое внимание уделяется модели гамильтониана, которая используется для теоретического анализа всех исследуемых полос в данной работе.

Следует заметить, что операторная теория возмущений (которая обсуждалась в параграфах 1.2 и 1.3), позволяя, в принципе, корректно построить эффективный вращательный гамильтониан с любой необходимой степенью точности, реально является чрезвычайно громоздкой и практически нереализуемой если речь идет о вкладах эффективного гамильтониана, ответственных за эффекты центробежного искажения высокого порядка. В то же время, как показывает практика, при анализе

реальных спектров высокого разрешения возникает необходимость учета в гамильтониане именно высоких степеней вращательных операторов J_α . По этой причине в этом параграфе изложены вопросы, связанные с построением эффективного гамильтониана в симметризованной форме, адаптированного к молекулам аксиальной симметрии. Использование свойств симметрии молекулы позволяет упростить как сам гамильтониан, так и уменьшить количество необходимых для описания спектров параметров. В этом случае эффективный гамильтониан в симметризованном виде имеет следующий вид:

$$H^{\text{кол-вращ.}} = \sum_{\nu, \nu', \gamma, \gamma'} \left\{ (|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^T \otimes H_G^{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \right\}, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем резонирующим колебательным состояниям, $|\nu\gamma\rangle, |\nu'\gamma'\rangle$ – колебательные функции симметрии γ (γ'). Диагональные операторы $H_G^{\nu\gamma, \nu\gamma}$ описывают вращательные структуры соответствующих колебательных состояний. Недиagonальные операторы $H_G^{\nu\gamma, \nu'\gamma'}$ ($\nu\gamma \neq \nu'\gamma'$) описывают резонансные взаимодействия между колебательными состояниями.

Симметризованный подход имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным несимметризованным подходом. Наиболее важным преимуществом является возможность разбиения матрицы гамильтониана на 4 (в случае молекулы типа XY_3 симметрии C_{3v}) независимые подматрицы существенно меньшей размерности. Это приводит, в частности, к значительному уменьшению времени расчетов и, как следствие, к возрастанию возможностей исследования, что особенно важно для решения задач с большим числом взаимодействующих состояний. Более того, такая модель гамильтониана позволяет описывать все виды эффектов и взаимодействий, проявляющихся в спектрах молекул (например, резонанс Кориолиса между колебательными состояниями типа A_1 и E симметричных молекул).

В параграфе 2.2 представлены результаты выполненного нами теоретического анализа тонкой вращательной структуры колебательно-вращательных полос, соответствующих дважды возбужденным P-D валентным колебаниям, а именно, $2\nu_1/\nu_1 + \nu_3$ полосы молекулы PD_3 . Ранее инфракрасные спектры молекулы PD_3 регистрировались и изучались только в области фундаментальных полос ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 . Что касается обертоновых и комбинационных полос, то они исследованы в нашей работе впервые.

Исследование вращательной структуры колебательно-вращательных полос фосфина важно по нескольким причинам. С одной стороны фосфин – одна из самых легких молекул типа симметричного волчка, имеет довольно малые значения моментов инерции и, как следствие, большие значения всех спектроскопических постоянных и коэффициентов резонансных взаимодействий. Это в свою очередь приводит к тому, что все эффекты и взаимодействия, которые присущи молекулам типа симметричного волчка, наиболее ярко проявляются как раз в спектрах молекул фосфина. Поэтому её можно рассматривать в качестве «тестовой» как для анализа различных эффектов и взаимодействий в колебательно-вращательных спектрах, так и для проверки работоспособности и корректности вновь разрабатываемых моделей и методов исследования спектров молекул типа симметричного волчка. В свою очередь, исследование именно дейтеропроизводных модификаций обусловлено тем обстоятельством, что изотопозамещенные модификации той или иной молекулы, обладая практически одинаковыми физическими и химическими свойствами с

«материнскими» модификациями, обладают другими спектроскопическими свойствами (и это относится, в первую очередь, к дейтеропроизводным модификациям, поскольку именно в них подобные эффекты являются максимальными). Данное обстоятельство позволяет существенно увеличивать количество исходной экспериментальной спектроскопической информации при решении задач, связанных с извлечением физической информации из спектров молекул. С прикладной точки зрения фосфин интересен для многих задач физики и химии, в частности, астрофизики, физики межзвездной среды, физики и химии планет, поскольку обнаружен в атмосферах планет-гигантов.

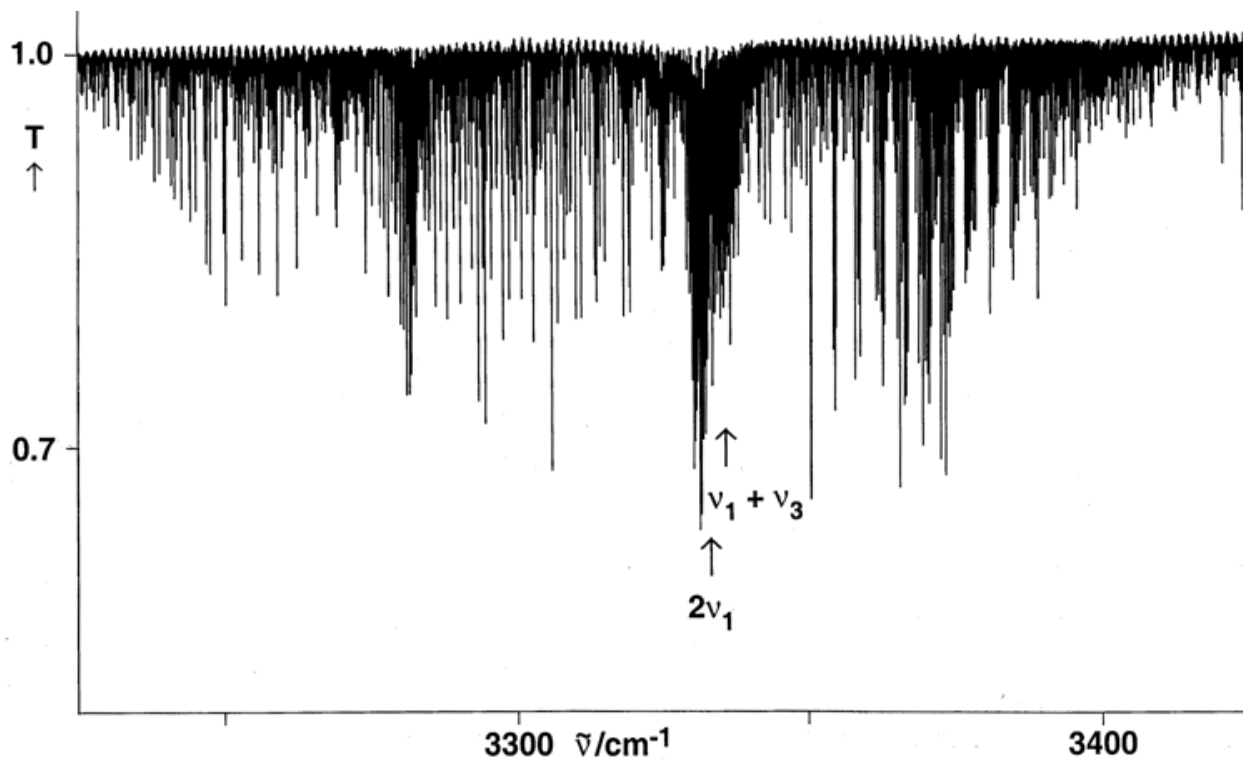


Рис. 1. Обзорный спектр полос $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы PD_3 . Обозначены возбужденные центры исследуемых полос

В нашем случае анализируемый спектр был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR в университете г. Вупперталь (Германия) в диапазоне $2900 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,0068 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре и давлении 300 Па . Оптическая длина пути составляла 16 м , при этом было выполнено 750 сканов. В эксперименте исследовалась смесь изотопмеров фосфина, состоящая из $90\% \text{ PD}_3$ и $10\% \text{ PHD}_2$ и PH_2D . Обзорный спектр в районе исследуемых полос представлен на рис. 1.

Заметим, что колебательные состояния (2000) и (1010) имеют разную симметрию и разность между их центрами полос всего $2,8 \text{ см}^{-1}$, этот факт приводит к тому, что их вращательная структура сильно перекрыта и в спектрах возникают сильные резонансные взаимодействия типа Кориолиса. Резонансные взаимодействия настолько велики, что уже при $J=4$ невозможно получить физически разумные значения вращательных постоянных, которые бы воспроизводили энергетические уровни с экспериментальной точностью, если рассматривать их как изолированные. По этой причине, анализ взаимодействующих полос $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ необходимо проводить одновременно и для описания их вращательной структуры использовать гамильтониан в форме (1). Оператор $H^{A_1A_1}$, описывающий колебательное состояние симметрии A_1 имеет вид:

$$H^{A_1 A_1} = |A_1\rangle\langle A_1| \left\{ E^a + B^a (J_x^2 + J_y^2) + C^a J_z^2 - D_J^a J^4 - D_{JK}^a J^2 J_z^2 - D_K^a J_z^4 + K + \right. \\ \left. \left[(\varepsilon'^a J_z + \varepsilon''^a J_z J^2 + \varepsilon'''^a J_z^3 + \dots) (J_+^3 + J_-^3) \right]_+ + h^a (J_+^6 + J_-^6) + K \right\}, \quad (2)$$

здесь E^a – центр полосы, $B^a, C^a, D_J^a, D_{JK}^a, D_K^a, \varepsilon^a \dots$ – спектроскопические постоянные, J_α – компоненты оператора углового момента. Для дважды вырожденного колебательного состояния (симметрии E) оператор H^{EE} можно представить в виде суммы

$$H^{EE} = H_1^{EE} + H_2^{EE} + H_3^{EE}, \quad (3)$$

где полносимметричная часть H_1^{EE} совпадает с (2). Оператор H_2^{EE} описывает $k-l$ расщепления

$$H_2^{EE} = (|E_1\rangle\langle E_2| - |E_2\rangle\langle E_1|) \{ 2(C\zeta)J_z + \eta_J J_z J^2 + \eta_K J_z^3 + \dots \},$$

здесь $C\zeta$ – параметр Кориолисова расщепления, η_J, η_K – поправки, описывающие вращательную зависимость Кориолисова расщепления. Третье слагаемое в (3) описывает A_1/A_2 расщепления в уровнях с различными значениями квантового числа K

$$H_3^{EE} = (|E_2\rangle\langle E_2| - |E_1\rangle\langle E_1|) \{ [iA, (J_+ - J_-)]_+ + [B, (J_+ + J_-)]_+ + K \} \\ + (|E_1\rangle\langle E_2| + |E_2\rangle\langle E_1|) \{ [A, (J_+ + J_-)]_+ + [iB, (J_- - J_+)]_+ + K \}$$

где
$$A = \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}\alpha_J J^2 + \alpha_K J_z^2 + \dots,$$

$$B = \beta J_z + \beta_J J_z J^2 + \beta_K J_z^3 + \beta_{JJ} J_z J^4 + \beta_{JK} J^2 J_z^3 + \dots \quad (4)$$

Оператор, описывающий взаимодействие между колебательными состояниями различной симметрии A_1 и E (резонанс Кориолиса), имеет следующий вид:

$$H^{A_1 E} = |A_1\rangle\langle E_1| \left\{ [i\tilde{A}, (J_+ - J_-)]_+ + [\tilde{B}, (J_+ + J_-)]_+ + K \right\} \\ + |A_1\rangle\langle E_2| \left\{ [\tilde{A}, (J_+ + J_-)]_+ + [i\tilde{B}, (J_- - J_+)]_+ + K \right\}$$

здесь $\tilde{A}, \tilde{B}, \dots$ – это те же самые операторы, что и соответствующие операторы в уравнениях (4), с одной лишь разницей: параметры $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ и другие, следует заменить на $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}, K$.

Интерпретация линий зарегистрированного спектра производилась на основе метода комбинационных разностей. Более 800 переходов с $J^{\max} = 15$ было проинтерпретировано в полосах $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$. По проанализированным спектральным линиям были определены уровни энергий возбужденных состояний (2000) и (1010). Полученные вращательные энергетические уровни верхних состояний использовались для определения спектроскопических параметров гамильтониана, которые воспроизводят экспериментальные значения энергий со средней точностью (rms) $0,0015 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1).

Поскольку в зарегистрированном диапазоне $2900 - 4000 \text{ см}^{-1}$ локализованы не только исследуемые обертоны $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$, но и слабые полосы $2\nu_3(A_1)$ и $2\nu_3(E)$, то они возмущают колебательно-вращательную структуру состояний (2000, A_1) и (1010, E). Поэтому для корректного решения задачи необходимо учитывать присутствие этих двух полос. Однако в силу их слабости нам не удалось идентифицировать ни одного перехода

в полосах $2\nu_3(A_1)$ и $2\nu_3(E)$, вследствие этого в дальнейшем теоретическом анализе они рассматривались как «темные». В подобной ситуации для корректной интерпретации линий важно иметь хорошие предсказания для значений спектроскопических параметров состояний $(0020, A_1)$ и $(0020, E)$, и в первую очередь, главный резонансный параметр и центры полос, которые были нами оценены.

Таблица 1. Статистическая информация об исследованных в данной работе полосах поглощения молекул PD_3 , AsD_3 и AsH_3

Молекула	Полоса	Центр, $см^{-1}$	Число переходов	Число уровней	$J_{max}^{верх.}$	$K_{max}^{верх.}$	$rms, см^{-1}$
PD_3	$2\nu_1$	3332,5414	215	98	15	10	0,0015
	$\nu_1 + \nu_3$	3335,3101	593	206	15	10	0,0019
AsD_3	ν_1	1523,2007	850	353	26	23	0,00021
	ν_3	1533,7653	2450	876	28	24	0,00024
AsH_3	ν_1	2115,1641	548	200	19	15	0,00019
	ν_3	2126,4217	1276	435	19	16	0,00021
	$2\nu_2$	1806,1493	410	141	15	15	0,00017
	$2\nu_4(A_1)$	1990,9810	447	118	15	14	0,00022
	$2\nu_4(E)$	1997,4965	905	243	15	15	0,00023
	$\nu_2 + \nu_4$	1904,1140	1075	297	15	13	0,00022

В параграфе 2.3 на основе известных результатов о валентных фундаментальных полосах ν_1/ν_3 и проанализированных нами в п.2.2 полосах $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы PD_3 обсуждается вопрос о возможности применения к молекуле PD_3 модели локальных мод.

В колебательно-вращательной теории известно, что в молекуле фосфина возбужденные Р-Н валентные колебания можно анализировать в модели локальных мод. Априори утверждать, что и её полностью дейтеропроизводная модификация PD_3 также может рассматриваться в модели локальных мод нельзя. Нами в этом параграфе, в частности к молекуле PD_3 , была проверена «пригодность» формул, полученных в рамках модели локальных мод, которые имеют следующий вид:

$$\nu_1 = \omega + 2\lambda + 2x, \quad \nu_3 = \omega - 2\lambda + 2x,$$

$$\det \begin{vmatrix} 2\omega + 4\lambda + 14x/3 - E & F_0 = 2\sqrt{2}x/3 \\ 2\sqrt{2}x/3 & 2\omega - 4\lambda + 16x/3 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

и

$$\det \begin{vmatrix} 2\omega + 16x/3 - E & F_0 = 2\sqrt{2}x/3 \\ 2\sqrt{2}x/3 & 2\omega - 4\lambda + 14x/3 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Решая данные уравнения и учитывая экспериментальные значения центров полос, были определены значения трех параметров $\omega = 1731,25 см^{-1}$, $x = -21,77 см^{-1}$ и $\lambda = -2,85 см^{-1}$, которые воспроизводят центры полос с точностью $0,14 см^{-1}$, что говорит об их корректности. Это обстоятельство позволяет утверждать, что рассчитанные значения центров полос $2\nu_3(A_1)$ и $2\nu_3(E)$ – достоверны. В качестве примера в табл. 2 представлены значения центров полос, полученные из эксперимента и рассчитанные теоретически с помощью параметров ω , x , λ .

Таблица 2. Значения центров полос молекулы PD_3

	Центр линии, эксп., в см^{-1}	Центр линии, расч., в см^{-1}
ν_1	1682,12	1682,01
ν_3	1693,35	1693,41
$2\nu_1$	3332,54	3332,71
$\nu_1 + \nu_3$	3335,31	3335,08
$2\nu_3(A_1)$	–	3374,59
$2\nu_3(E)$	–	3383,62

Кроме того, решение уравнений (5, 6) дало возможность корректно предсказать значение резонансного параметра $F_0 = 20,52 \text{ см}^{-1}$ (чисто колебательный резонанс), описывающего взаимодействия между $(2000, A_1)/(0020, A_1)$ и $(1010, E)/(0020, E)$ состояниями. В этом же параграфе обсуждается справедливость (для молекулы PD_3) ряда дополнительных критериев применимости модели локальных мод.

Параграф 2.4 посвящен исследованию Фурье спектров высокого разрешения фундаментальных колебательных полос полностью дейтерированного арсина.

Чисто научный интерес к исследованию спектров молекулы арсина обусловлен теми же причинами, что и для молекулы фосфина. Поскольку арсин является ярким представителем молекул типа симметричного волчка в его спектрах наиболее ярко выражены случайные резонансы даже для самых низких значений колебательных и вращательных квантовых чисел, эффекты $k-l$, a_1-a_2 расщеплений и др. С практической точки зрения арсин также как и фосфин интересен для решения задач астрофизики и, кроме того, контроль арсина необходим при производстве сверхчистых полупроводников.

Заметим, что ранее чисто вращательный спектр молекулы AsD_3 исследовался только в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне. Что касается инфракрасного диапазона, то известны лишь две работы. Одна из них посвящена анализу полос ν_1 и ν_3 с низким разрешением ($\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$), вторая – анализу спектра высокого разрешения полос ν_2 и ν_4 .

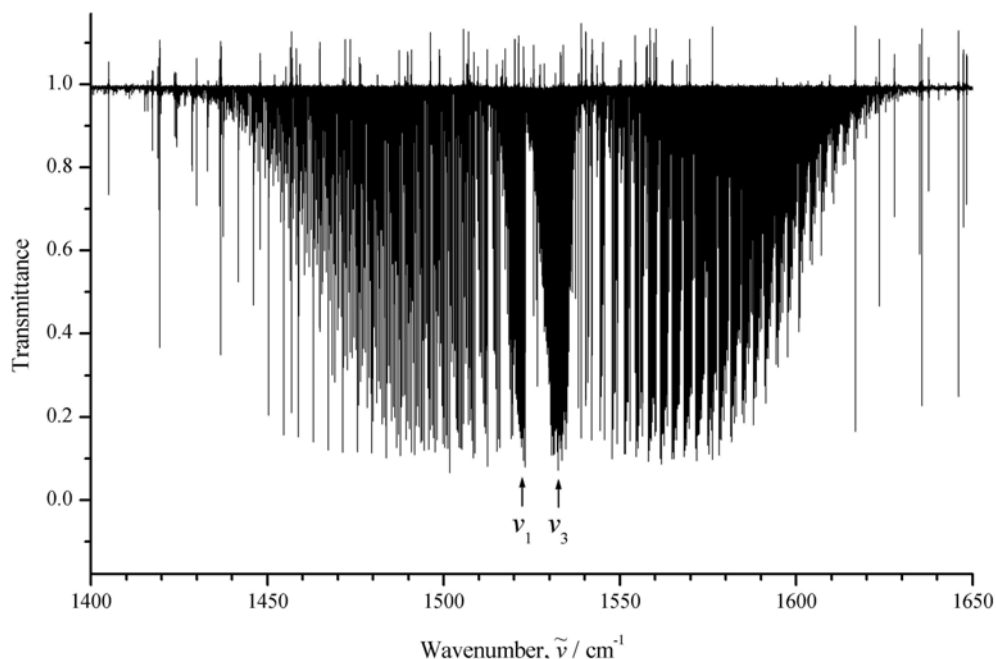


Рис. 2. Обзорный спектр полос ν_1 и ν_3 молекулы AsD_3

В нашем случае инфракрасный спектр AsD_3 был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker 120 HR в университете г.Вупперталь (Германия) в районе исследуемых состояний (от 1200 до 2050 см^{-1}) с разрешением $0,0027 \text{ см}^{-1}$ при давлении

60 Па. Оптическая длина пути составляла 28 см, при этом было проведено 400 сканов. Обзорный спектр в районе исследуемых полос представлен на рис. 2.

Исследуемые фундаментальные валентные полосы ν_1 и ν_3 близко расположены друг к другу с центрами 1523,20 и 1533,76 cm^{-1} , соответственно. Поэтому можно ожидать появления в спектре очень сильного взаимодействия типа Кориолиса между ними. В то же время, влияние первых деформационных обертонов и комбинационных полос на вращательные структуры полос ν_1 и ν_3 , вероятно, будут заметны, начиная лишь с высоких колебательно-вращательных состояний $J \geq 25-27$. Для описания всех видов эффектов и взаимодействий, проявляющихся в спектрах молекулы исследуемых состояний, использовался гамильтониан в форме (1).

Присутствие сильного Кориолисова взаимодействия между состояниями (1000, A_1) и (0010, E) должно приводить к появлению в экспериментальном спектре многочисленных «запрещенных» переходов типа ${}^S X_K(J)$ и ${}^O X_K(J)$ ($X = P, Q, R$, $J_{\text{max}}^{\text{upper}} = 25$). Действительно, нами было проинтерпретировано более чем 100 «запрещенных» переходов в полосе ν_1 с $\Delta K = 1$ и 2, $J_{\text{max}} = 23$ и $K_{\text{max}} = 14$, и более чем 800 – в полосе ν_3 с $\Delta K = 0$ и 2, $J_{\text{max}} = 23$ и $K_{\text{max}} = 18$. В качестве иллюстрации на рис. 3. представлены как «разрешенные», так и слабые «запрещенные» переходы. Кроме того нам удалось найти экспериментально и описать теоретически не только ранее известные в литературе a_1/a_2 расщепления уровней со значениями квантового числа $K = 1$ и 2, но также $K = 4, 5$ и 7.

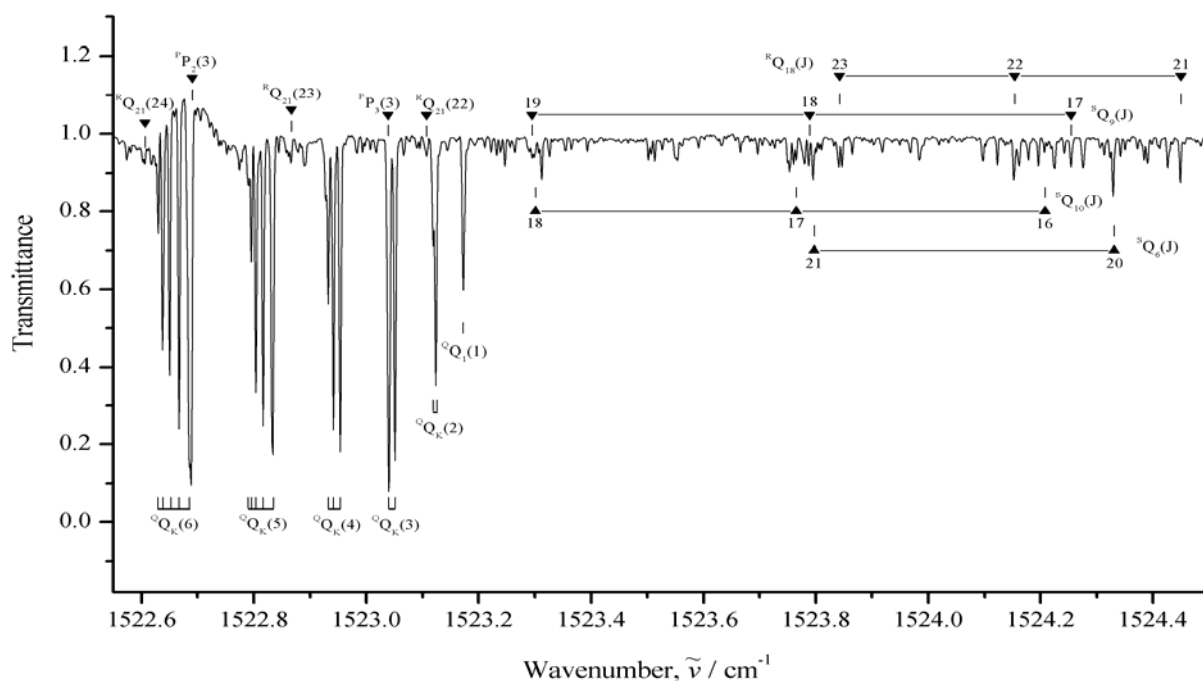


Рис. 3. Фрагмент Q -ветви полосы ν_1 представлен в левой части рисунка. В добавлении к Q -кластеру полосы ν_1 , обозначены несколько слабых линий принадлежащих ν_3 . Слева расположены «разрешенные» переходы, справа – «запрещенные» переходы

Интерпретация линий зарегистрированного спектра проводилась на основе метода комбинационных разностей. Более 850 и 2450 «разрешенных» переходов было отнесено к полосам ν_1 и ν_3 , соответственно (см. статистическую информацию в табл. 1). На основе этих данных были получены спектроскопические параметры гамильтониана (1).

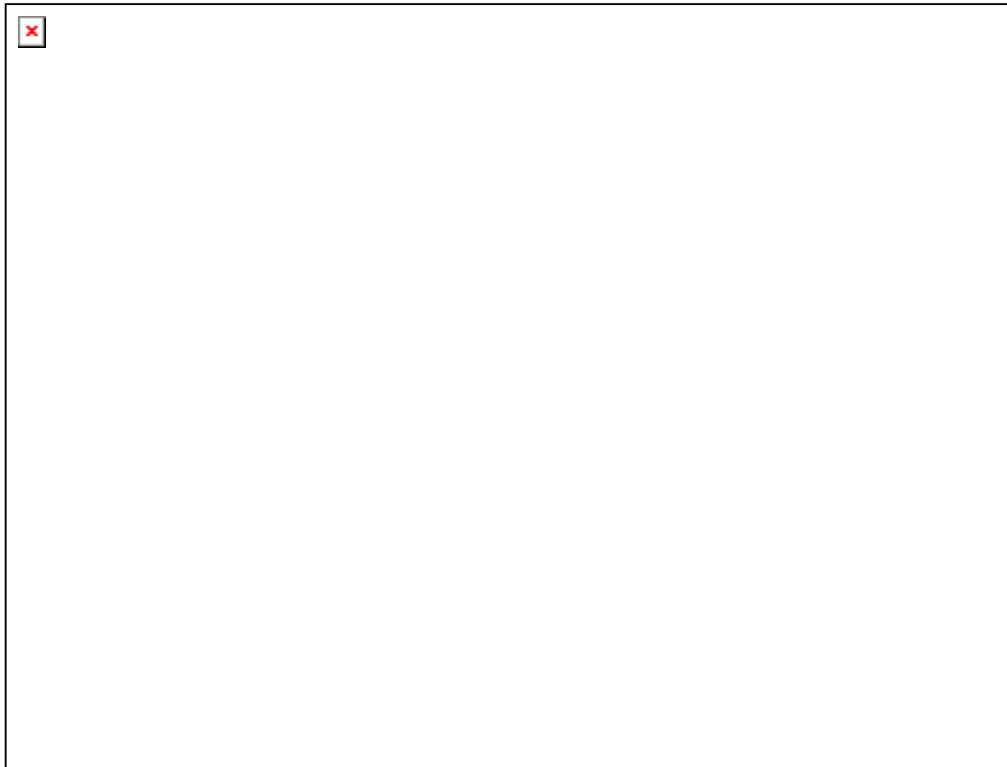


Рис. 4. Подробный фрагмент ν_1/ν_3 полос молекулы AsD_3 (R -ветвь), линии принадлежащие полосе ν_1 и ν_3 обозначены. **А.** Экспериментальный спектр. **В.** Расчетный спектр

Чтобы проиллюстрировать качество экспериментального спектра и качество полученных теоретических результатов на рис. 4 представлены 2 «трека»: экспериментальный (А) и расчетный (В). Из рис. 4 видно хорошее соответствие наших расчетов с экспериментом.

В параграфе 2.5 представлены результаты выполненного исследования Фурье-

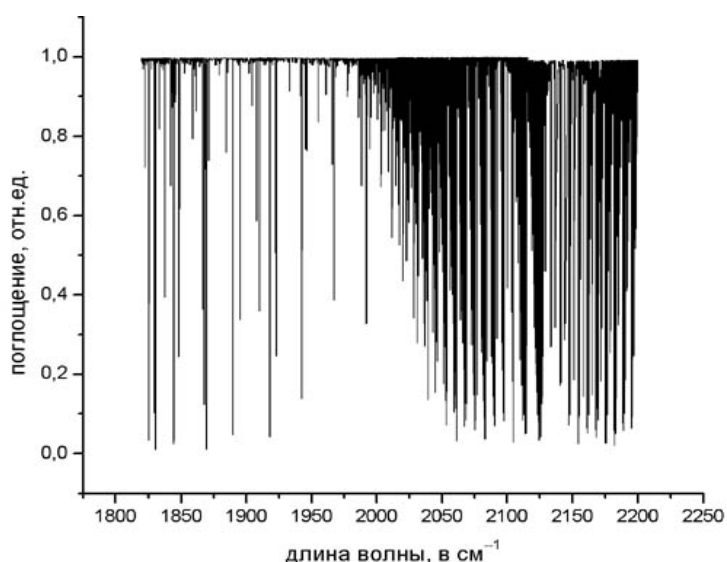


Рис. 5. Обзорный спектр исследуемых полос молекулы AsH_3

спектров высокого разрешения полиады взаимодействующих колебательных полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $2\nu_4(A_1)$, $2\nu_4(E)$ и $\nu_2 + \nu_4$ молекулы AsH_3 . Инфракрасный спектр этой молекулы был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker 120 HR в диапазоне $1800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ в университете г. Оулу (Финляндия) при комнатной температуре. Было зарегистрировано 2 спектра с разными давлениями: 0,06 Торр и 1,12 Торр, с тем, чтобы имелась возможность изучать как сильные фундаментальные полосы ν_1 и ν_3 , так и более слабые обертоновые и комбинационную полосы $2\nu_2$,

$2\nu_4(A_1)$, $2\nu_4(E)$ и $\nu_2 + \nu_4$. Обзорный спектр в районе исследуемых полос представлен на рис. 5.

Следует отметить, что спектры высокого разрешения арсина в данном диапазоне ранее исследовались, однако, полученные результаты нельзя считать полностью удовлетворительными. Причиной этого послужило то, что из-за сильных резонансных взаимодействий уровни сильно перепутаны, что привело к погрешностям, как при интерпретации спектра, так и при решении обратной спектроскопической задачи. В данном исследовании 1) мы приняли во внимание взаимодействие между всеми шестью колебательно-вращательными полосами, 2) на основе разработанного пакета программ рассчитали все необходимые резонансные параметры, что позволило сконструировать синтетический спектр в исследуемом диапазоне и на этой основе выполнить корректную интерпретацию энергетического спектра и затем решить обратную спектроскопическую задачу. Статистическую информацию относительно молекулы AsH₃ можно найти в табл. 1.

В третьей главе диссертации на основе результатов, полученных во второй главе, рассматриваются вопросы, связанные с определением параметров равновесной структуры и параметров ВМПФ молекул типа симметричного волчка на примере молекулы арсина. Следует заметить, что ранее её потенциальная функция определялась лишь *ab initio* методами, либо отдельные параметры (связанные с валентными колебаниями) определялись на основе экспериментальной информации в модели локальных мод.

В параграфе 3.1 определяется равновесная структура арсина. Ранее такие исследования были выполнены лишь в 70-х–80-х годах. В настоящее время существует новая высокоточная экспериментальная информация о колебательно-вращательных спектрах арсина и его дейтеропроизводных модификациях (в частности полученная в данной работе), которая позволяет поставить вопрос об уточнении структурных параметров.

В данной работе расчет равновесных структурных параметров был выполнен на основе данных об основной и фундаментальных полосах молекул AsH₃ и AsD₃, полученных в п.2.4–2.5. Отметим, что в приближении Борна-Оппенгеймера значения равновесных параметров r^e и α^e равны для обеих изотопических модификаций. Поэтому равновесная структура молекулы арсина была определена из двух независимых исследований, выполненных на основе численных расчетов с использованием формул

$$B_{\beta}^{(\nu_1^K, \nu_n, K)} = B_{\beta}^{eq} - \sum_{\lambda} \alpha_{\beta}^{\lambda} \left(\nu_{\lambda} + \frac{d_{\lambda}}{2} \right) + \sum_{\lambda \mu} \gamma_{\beta}^{\lambda \mu} \left(\nu_{\lambda} + \frac{d_{\lambda}}{2} \right) \left(\nu_{\mu} + \frac{d_{\mu}}{2} \right) + K, \quad ,$$

где B_{β}^{eq} – равновесные вращательные постоянные, α_{β}^{λ} и $\gamma_{\beta}^{\lambda \mu}$ – колебательно-вращательные коэффициенты, ν_{λ} и d_{λ} – колебательные квантовые числа ($d_{\lambda} = 1$ или $d_{\lambda} = 2$), $\beta = x, y, z$.

Полученные значения равновесных структурных параметров и их сравнение с ранее известными результатами представлены в табл. 3. Следует заметить, что точность определения значений равновесной длины связи r_{As-H}^e и равновесного угла α_{H-As-H}^e «материнской» молекулы AsH₃ меньше, чем соответствующих значений для молекулы AsD₃, поскольку доверительные интервалы для AsH₃ больше, чем для AsD₃.

Таблица 3. Структурные параметры AsH₃ и AsD₃

Параметр	Наш результат	McRae, 1987	Olson, 1975
r_{As-H}^e , в Å	1,51101 ± 0,00038	1,513 ± 0,002	1,520 ± 0,004

$\alpha_{H-As-H}^e, \text{В}^0$	$92,0690 \pm 0,0080$	$92,08 \pm 0,07$	$91,97 \pm 0,01$
$r_{As-D}^e, \text{В} \text{ \AA}$	$1,51130 \pm 0,00011$	–	–
$\alpha_{D-As-D}^e, \text{В}^0$	$92,0775 \pm 0,0040$	–	–

В этом же параграфе проведен анализ вероятных причин имеющихся различий в значениях r^e и α^e для молекул AsH_3 и AsD_3 . Следует заметить, что эффекты ангармонизма в молекуле AsD_3 примерно вдвое слабее, чем соответствующие эффекты ангармоничности в молекуле AsH_3 . Как следствие, погрешности в численных значениях тех или иных параметров в молекуле AsD_3 , обусловленных наличием ангармоничности, меньше в молекуле AsD_3 , чем в молекуле AsH_3 , поэтому можно сделать вывод, что равновесная структура, определенная из анализа экспериментальных данных молекулы AsD_3 , дает более точные результаты. При этом, как видно из табл. 3, структурные параметры, полученные из экспериментальных данных для обеих модификаций, хорошо коррелируют друг с другом и совпадают в пределах 1σ -доверительных интервалов.

В параграфах 3.2–3.3 рассмотрены вопросы, связанные с определением ВМПФ арсина на основе экспериментальных данных.

В параграфе 3.2 на основе решения системы из 72 (как линейных, так и нелинейных) уравнений определены важные для исследования внутримолекулярных свойств молекулы константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$. Указанная система из 72-х уравнений включает в себя так называемые условия Экарта

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} = 0, \quad \sum_N m_N^{1/2} (l_{N\alpha\lambda} r_{N\beta}^e - l_{N\beta\lambda} r_{N\alpha}^e) = 0 \text{ при } \alpha \neq \beta,$$

условия ортогональности

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu},$$

и условия на вторую производную от потенциальной функции

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\lambda \partial Q_\mu} \right)_{Q=0} = 0, \text{ при } \lambda \neq \mu.$$

Для реализации поставленной задачи был создан пакет на языке аналитического программирования MAPLE и FORTRAN.

Найденные таким образом константы форм колебаний позволяют рассчитывать как гармонические частоты, так и другие спектроскопические характеристики молекулы арсина, если известны параметры ВМПФ. С другой стороны, оказывается возможным использовать полученные здесь результаты для решения обратной задачи определения параметров ВМПФ на основе экспериментальных данных.

В параграфе 3.3 рассматривается задача определения квадратичной части ВМПФ молекулы арсина путем решения обратной задачи. При этом соответствующая часть потенциальной функции в симметризованных координатах для молекулы типа XY_3 симметрии C_{3v} имеет вид:

$$V^{(2)} = \frac{1}{2} \left[F_{11} S_1^2 + F_{22} S_2^2 + 2F_{12} S_1 S_2 + F_{33} (S_{3a}^2 + S_{3b}^2) + \right. \\ \left. + F_{44} (S_{4a}^2 + S_{4b}^2) + 2F_{34} (S_{3a} S_{4a} + S_{3b} S_{4b}) \right],$$

где F_{ij} – квадратичные силовые постоянные, S_i, S_{jk} – колебательные координаты, которые являются функциями так называемых естественных координат: изменений длин связей r_{ij} и изменений валентных углов α_{ij} .

Следует отметить, что использование координат S_i в теоретических формулах оказывается не совсем удобным, поэтому важно уметь определять связи между параметрами потенциальной функции в координатах S_i и нормальных координатах, поскольку использование нормальных координат более эффективно при теоретических расчетах, что было нами реализовано с помощью разработанных программ на языке MAPLE.

В результате проведенных преобразований и расчетов была получена квадратичная часть потенциальной функции молекулы в виде линейной комбинации шести квадратичных силовых постоянных $F_{11}, F_{22}, F_{12}, F_{33}, F_{44}, F_{34}$, и определена зависимость гармонических частот молекулы от F_{ij} параметров.

Обратная задача решалась с использованием колебательной матрицы гамильтониана, учитывающей резонансные взаимодействия различных видов:

$$H^{колеб.} = \sum_{\nu, \tilde{\nu}} |\nu\rangle \langle \tilde{\nu} | h_{\nu\tilde{\nu}}. \quad (7)$$

Здесь суммирование ведётся по всем исследуемым колебательным состояниям $\nu, \tilde{\nu}$. НедиAGONальные матричные элементы зависят от типа резонанса, который возникает между соответствующими колебательными уровнями. При решении нашей задачи были учтены два типа резонансных взаимодействий: резонанс Дарлинг-Деннисона ($\Delta\nu_1 = \pm 2$; $\Delta\nu_3 = \mu 2$ и $\Delta l_3 = 0$) и колебательный резонанс типа ($\Delta\nu_1 = \pm 1$; $\Delta\nu_3 = \mu 1$ и $\Delta l_3 = \pm 3$).

В результате решения колебательной задачи определены 14 параметров гамильтониана (7), которые представлены в табл. 4 с 1 σ -доверительными интервалами. Полученные параметры воспроизводят исходные экспериментальные значения центров полос со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 0,58 \text{ см}^{-1}$.

Следует сказать, что в ходе решения задачи четыре параметра F_{11}, F_{22}, F_{33} и F_{44} определяются однозначно, в то время как параметры F_{12} и F_{34} имеют доверительные интервалы больше значений самих параметров, поэтому они были фиксированы значениям, полученным из *ab initio* расчетов¹. Определение параметров $x_{\lambda\mu}$ и $g_{ll'}$ обуславливается наличием экспериментальной информации. В нашем случае, имеющиеся данные о 26 колебательных центрах полос позволили определить 6 из 10 параметров $x_{\lambda\mu}$ и 2 из 3 параметров $g_{ll'}$ (табл. 4). Аналогично, поскольку часть параметров $x_{\lambda\mu}$ не удалось определить в силу дефицита экспериментальных данных, то их значения были фиксированы значениям параметров, полученных из *ab initio* расчетов. Учет резонансных взаимодействий позволил также определить два параметра кватричной части k_{1133} и k_{1333} .

Таблица 4. F_{ij} параметры, полученные из экспериментальных данных и колебательные спектроскопические параметры молекулы AsH₃

Параметр	Наш результат	J.Breidung	Параметр	Наш результат	J.Breidung
----------	---------------	------------	----------	---------------	------------

¹ Jürgen Breidung and Walter Thiel The anharmonic force fields of arsine, stibine, and bismutine // J. Mol. Spectrosc. – 1995. - Vol. 169. – P. 166-180.

		and W.Thiel			and W.Thiel
F_{11} , аДж·Å ⁻²	2,83771(279)	2,810	x_{22} , см ⁻¹	-3,677(645)	-3,90
F_{12} , аДж·Å ⁻¹	0,138 ^{a)}	0,138	x_{23} , см ⁻¹	-4,84 ^{a)}	-4,84
F_{22} , аДж	0,58465(315)	0,588	x_{24} , см ⁻¹	-1,862(987)	0,03
F_{33} , аДж·Å ⁻²	2,88249(190)	2,839	x_{33} , см ⁻¹	-20,033(182)	-16,38
F_{34} , аДж·Å ⁻¹	-0,047 ^{a)}	-0,047	x_{34} , см ⁻¹	-9,46 ^{a)}	-9,46
F_{44} , аДж	0,67200(257)	0,669	x_{44} , см ⁻¹	-2,106(612)	-2,42
			g_{33} , см ⁻¹	6,290(155)	5,39
x_{11} , см ⁻¹	-13,205(235)	-10,88	g_{34} , см ⁻¹	-0,36 ^{a)}	-0,36
x_{12} , см ⁻¹	-2,06 ^{a)}	-2,06	g_{44} , см ⁻¹	1,629(204)	2,12
x_{13} , см ⁻¹	-51,830(330)	-43,28	k_{1133} , см ⁻¹	49,689(399)	44,51
x_{14} , см ⁻¹	-5,49 ^{a)}	-5,49	k_{1333} , см ⁻¹	-11,9867(481)	-7,36
Число экспериментальных центров полос			26	26	
Число варьируемых параметров			14	-	
d_{rms}			0,58 см ⁻¹	3,43 см ⁻¹	
$ \Delta_{max} $			1,43 см ⁻¹	10,31 см ⁻¹	

^{a)} значение параметра фиксировано значению, взятого из работы J.Breidung and W.Thiel

Заметим, что набор полученных параметров дает существенно лучшее восстановление исходных экспериментальных данных, чем в работе J.Breidung и W.Thiel. Полученные колебательные параметры, с одной стороны, могут использоваться в дальнейшем как хорошая основа для уточнения параметров ВМПФ молекулы арсина, определенных с помощью *ab initio* расчетов. С другой стороны, они дают возможность предсказывать положения центров колебательно-вращательных полос. Тем самым полученная информация полезна для дальнейшего спектроскопического анализа слабых высоковозбужденных колебательных состояний молекул AsH₃ и AsD₃.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Впервые проведен детальный анализ колебательно-вращательной структуры взаимодействующих полос $2\nu_1/\nu_1 + \nu_3$ молекулы PD₃ и взаимодействующих фундаментальных полос ν_1/ν_3 молекулы AsD₃.
2. Выполнен анализ тонкой структуры сильно резонирующих состояний ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $2\nu_4(A_1)$, $2\nu_4(E)$ и $\nu_2 + \nu_4$ молекулы AsH₃.
3. На основе спектральных данных для всех перечисленных выше полос решена обратная спектроскопическая задача, определены вращательные, центробежные и резонансные параметры, позволяющие восстанавливать энергетический спектр с экспериментальной точностью.
4. На основе экспериментальной информации о колебательно-вращательных полосах молекулы AsH₃ и AsD₃ уточнены равновесные структурные параметры молекулы арсина.
5. Получена система параметров ВМПФ молекулы арсина на основе экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах AsH₃ и AsD₃.
6. Впервые экспериментально зарегистрированы и теоретически описаны a_1/a_2 расщепления в уровнях с $K = 4, 5, 7$ в колебательно-вращательных спектрах молекулы AsD₃.

7. Установлено, что молекула PD_3 , удовлетворяет приближению локальных мод, что позволяет с высокой точностью предсказывать численные значения параметров гамильтониана.

В процессе исследований автором была проведена модификация программ расчета характеристик колебательно-вращательных спектров молекул типа симметричного волчка:

- для определения равновесных координат ядер молекул;
- для определения на основе численного дифференцирования констант форм колебаний;
- для определения квадратичных силовых параметров потенциальной функции.

Список публикаций по теме диссертации

1. Ulenikov O.N., **Yukhnik Yu.B.**, Bekhtereva E.S., Tyabaeva N.E., Buger H., Jerzembeck W. and Fusina L. High resolution Fourier transform spectrum of PD_3 in the region of the $2\nu_1$ and $\nu_1+\nu_3$ bands // J. Mol. Spectrosc. – 2003. – Vol. 221. – P. 250–260.
2. Ulenikov O.N., **Yukhnik Yu.B.**, Bekhtereva E.S., Burger H. High resolution infrared study of the ν_1 and ν_3 bands, and the equilibrium structure of AsD_3 // J. Mol. Structure. – 2006. – Vol. 780-781. – P. 115–123.
3. **Юхник Ю.Б.**, Бехтерева Е.С. Спектр высокого разрешения AsD_3 в районе полос поглощения ν_1 и ν_3 // Известия вузов. Физика. – 2005. – № 12 – С. 95. Деп. в ВИНТИ 13.07.2005 г. № 1019-В 2005.
4. **Юхник Ю.Б.**, Бехтерева Е.С. Исследование колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы AsD_3 в районе $1350...1700\text{ см}^{-1}$ // Известия ТПУ. – 2006. – № 2 – С. 160–164.
5. **Юхник Ю.Б.**, Бехтерева Е.С., Синицын Е.А., Булавенкова А.С. Определение потенциальной функции молекулы AsH_3 на основе экспериментальных данных // Известия ТПУ. – 2006. – № 4 – С. 61–65.
6. Ulenikov O.N., **Yukhnik Yu.B.**, Bekhtereva E.S., Tyabaeva N.E., Burger H., Jerzembeck W. and Fusina L. High Resolution Fourier Transform Spectrum of PD_3 in the Region of Stretching Overtone Bands $2\nu_1$ and $\nu_1+\nu_3$ // The 18th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstr. – Dijon, France, 2003. – Paper F 32.
7. Ulenikov O.N., **Yukhnik Yu.B.**, Bekhtereva E.S., Burger H. High Resolution FTIR study of the stretching fundamentals of AsD_3 // The 19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstr. – Salamanca, Spain, 2005. – Paper D 7.
8. Bekhtereva E.S., **Yukhnik Yu.B.**, Sinitsin E.A. and Ulenikov O.N. On Semiempirical determination of intramolecular potential function of arsine molecule // The 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstr. – Prague, Czech Republic, 2006. – Paper H 20.
9. **Юхник Ю.Б.** Анализ спектра поглощения молекулы AsD_3 : полосы ν_1 и ν_3 // Современные техника и технологии: Материалы XI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2005. – С. 323–325.
10. **Юхник Ю.Б.** Исследование спектра высокого разрешения молекулы AsH_3 в районе полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $2\nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4$ // Наука. Технологии. Инновации: Материалы Всероссийской научной конференции молодых ученых. – Новосибирск, 2005. – С. 180–182.
11. **Юхник Ю.Б.**, Бехтерева Е.С., Синицын Е.А. Об определении многомерной потенциальной энергетической поверхности молекулы AsH_3 // Наука. Технологии. Инновации: Ма-

териалы Всероссийской научной конференции молодых ученых. – Новосибирск, 2005. – С. 166–167.