

На правах рукописи

Синицын Евгений Александрович

**Исследование энергетических гиперповерхностей
многоатомных молекул
методами колебательно-вращательной спектроскопии**

01.04.02 — теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Томск — 2007

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии
Томского государственного университета.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Бехтерева Елена Сергеевна, доцент кафедры
оптики и спектроскопии Томского госуниверситета

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Самсонов Борис Фёдорович, профессор кафедры
квантовой теории поля Томского госуниверситета

доктор физико-математических наук, доцент
Черкасов Михаил Романович, доцент кафедры
высшей математики и математической физики
Томского политехнического университета

Ведущая организация: Институт прикладной физики РАН
г. Нижний Новгород

Защита состоится « 22 » марта 2007 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного
совета Д 212.267.07 в Томском государственном университете по адресу: 634034 Томск, пр.
Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного
университета.

Автореферат разослан « 21 » февраля 2007 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.267.07
доктор физ.-мат. наук, профессор

И.В. Ивонин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Высокий уровень развития современной теоретической колебательно-вращательной спектроскопии молекул позволяет адекватно интерпретировать полученную экспериментальную информацию и путем изучения тонкой структуры спектров определять такие характеристики молекул, которые открывают возможность для исследования более сложных эффектов внутримолекулярной природы.

Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения являются наиболее полным и надежным источником информации о характере внутримолекулярных взаимодействий, состояниях и свойствах молекул. Определяемые из эксперимента параметры спектральных линий содержат информацию о таких важнейших характеристиках молекул, как структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал, электрический и магнитный моменты.

Известно, что внутренняя динамика молекулы в основном определяется внутримолекулярной потенциальной функцией. Поэтому важным условием понимания протекающих в молекуле процессов является получение корректной информации о последней. В связи со сказанным становится понятен интерес к количественному определению параметров потенциальных функций молекул.

Методы решения отмеченной проблемы развиваются в физике и химии в течение уже многих лет. В этой связи следует отметить две основных тенденции в решении данной проблемы. С одной стороны, в течение уже нескольких десятков лет ведутся интенсивные попытки решения данной проблемы с помощью *ab initio* методов. Однако вплоть до настоящего времени точность таких расчетов всё ещё остаётся на четыре - пять порядков хуже экспериментальных точностей в определении тех наблюдаемых величин, которые могут быть получены на основе информации о внутримолекулярной потенциальной функции. Точность расчета может быть, в принципе, улучшена, но это требует резкого увеличения времени счёта на современных суперкомпьютерах, а, следовательно, резкого увеличения финансовых затрат.

Альтернативный подход к решению задачи определения многомерных потенциальных поверхностей молекул может быть назван полуэмпирическим. Он тоже развивается в течение уже нескольких десятков лет и основан на использовании, с одной стороны, прецизионной экспериментальной информации о молекулярных спектрах высокого разрешения инфракрасного и микроволнового диапазона, и, с другой стороны, результатов колебательно-вращательной теории многоатомных молекул. В отличие от *ab initio* методов, полуэмпирические методы позволяют получать информацию о параметрах потенциальной поверхности с весьма высокой точностью.

Как следствие, в последние годы в ряде научных центров, занимающихся исследованием физики молекул (Университет Вупперталя, Вупперталь, Германия; Университет наук и технологий, Хэфей, Китай; Высшая технологическая школа, Лондон, Великобритания; ЕТН, Цюрих, Швейцария; Университет Бургундии, Дижон, Франция и др.), пред-

принимались попытки развить новые высокоточные методы количественного описания многомерных энергетических поверхностей молекул. Среди полуэмпирических можно назвать вариационные методы, в частности MORBID метод. Расчёты, основанные на методе Monte-Carlo и расчёты, использующие преобразование Ван-Флека. Не обсуждая здесь их детально, отметим лишь, что все они, наряду с достоинствами, обладают и теми или иными недостатками. В частности, вариационные методы, позволяя получить высокоточные результаты для широкого диапазона изменений межъядерных расстояний в молекуле, реально применимы только к самым малым трёх- (в ряде случаев четырёх-) атомным молекулам. Более того, существенным недостатком вариационных методов является то, что они требуют достаточно большого времени компьютерного счёта. Упомянутые недостатки легко объяснимы, если вспомнить в чём заключается суть вариационных методов. Заметим, что они основаны на прямом построении матрицы колебательно-вращательного гамильтониана и её диагонализации. Как показывает опыт, для достижения достаточных точностей в определении параметров внутримолекулярной потенциальной функции (ВМПФ) необходимо учесть до 15-20 квантов возбуждения на каждую колебательную степень свободы, плюс вращательная структура. В итоге получаются матрицы размерами до $10^6 \times 10^6$ для четырёх-пяти атомных молекул. Как следствие, можно сказать, что вариационные методы применимы лишь к малым молекулам. Аналогичные плюсы и минусы можно отметить и для расчётов основанных на методе Monte-Carlo.

В последние годы в лаборатории молекулярной спектроскопии Томского государственного университета разрабатывается метод, который позволил бы совместить в себе преимущества упомянутых выше подходов и, вместе с тем, был бы в значительной степени свободен от их недостатков. Следует также отметить независимость разрабатываемого метода от типа симметрии молекул и количества ядер в ней. Другими словами, он, при сравнительно небольших модификациях, может быть применим не только к трёх-, четырёх-атомным молекулам, но и большим многоатомным молекулам.

Говоря о полуэмпирических методах, следует отметить, что задачу определения потенциальной функции разумно разбить на две большие самостоятельные подзадачи:

- разработка методов и непосредственное определение на их основе параметров ВМПФ конкретных молекул;
- анализ спектров высокого разрешения для обеспечения первой подзадачи исходной высокоточной экспериментальной информацией.

В значительной степени данная диссертационная работа посвящена первой большой подзадаче.

В свете того что было сказано выше **целями** данной работы являлись:

1. Разработка полуэмпирического метода определения потенциальной функции многоатомных молекул на основе высокоточной экспериментальной информации об их колебательно-вращательных спектрах.

2. На этой основе разработка алгоритма и создание пакета прикладных программ.
3. Практическое применение разработанного метода к молекулам типа симметричного, асимметричного и сферического волчков на примере молекул H_2S , H_2Se , PH_3 и CH_4 .

Конкретная реализация указанных целей включала в себя решение следующих задач:

- разработка метода определения констант форм колебаний для произвольных многоатомных молекул и его реализация в виде пакета прикладных программ на языках аналитического программирования MAPLE, MATHEMATICA;
- разработка и реализация с использованием вышеназванных языков аналитического программирования и операторной теории возмущения для молекул различного типа метода, позволяющего определять аналитические формулы для различных параметров колебательно-вращательного гамильтониана (ω_λ , $x_{\lambda\mu}$, α_λ^β , $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$, и др.) как функций от равновесных структурных параметров и параметров ВМПФ;
- разработка и реализация метода высокоточного определения параметров потенциальной функции многоатомных молекул на основе использования:
 - а экспериментальных значений спектроскопических параметров колебательно-вращательного гамильтониана, определённых из решения обратной спектроскопической задачи;
 - б экспериментальной информации о значениях центров колебательно-вращательных полос и линий;
- применение метода по определению ВМПФ молекул, разработанного в данной работе, к молекулам типа симметричного, асимметричного и сферического волчков, а именно, к молекулам H_2S , H_2Se , PH_3 , CH_4 ;

Основные методы исследования

Метод неприводимых тензорных операторов, методы операторной теории возмущений (ОТВ); вычислительные методы с использованием аналитических языков программирования MATHEMATICA, MAPLE, FORTRAN. Методы теоретического исследования влияния колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах на тонкую структуру их спектров в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Использование формализма неприводимых тензорных операторов и операторной теории возмущений, с одной стороны, и экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах молекулы, с другой стороны, позволяют на основе разработанного в данной работе метода определять высокоточную потенциальную функцию для многоатомных молекул.

2. Использование модели локальных мод в теории изотопозамещения позволяет установить линейные зависимости спектроскопических колебательно-вращательных параметров α_{λ}^{β} , $\gamma_{\lambda\mu}^{\beta}$, ..., гармонических частот ω_{λ} , ангармонических постоянных $x_{\lambda\mu}$, $y_{\lambda\mu\nu}$, ..., различного типа резонансных параметров, параметров центробежного искажения и других констант изотопозамещённых модификаций от соответствующих спектроскопических параметров основной изотопической модификации молекулы.
3. Равновесные структурные параметры молекул (в частности, молекул типа XH_2 (C_{2v}) и XH_3 (C_{3v})) могут быть определены на основе только экспериментальных данных о положениях линий поглощения в колебательно-вращательных спектрах и без каких-либо предположений о модели молекулы.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается:

- 1) согласием, сравнимым с экспериментальными погрешностями, результатов расчётов на основе используемых моделей и методов с экспериментальными значениями положений линий поглощения для исследуемых в работе инфракрасных спектров молекул H_2Se , H_2S , PH_3 , CH_4 ;
- 2) согласием результатов (в тех случаях, когда было возможно сравнение), полученных в данной работе с результатами других авторов: L. Martin, Taylor (CH_4); Per Jensen, L. Martin, J. Senekowitsch (H_2Se , H_2S) и др.

Научная новизна работы определяется разработанным методом определения ВМПФ на основе экспериментальных данных и впервые, с использованием высоких порядков операторной теории возмущений в рамках формализма неприводимых тензорных операторов, определёнными из экспериментальных данных потенциальными функциями молекул H_2S , H_2Se , PH_3 , CH_4 с высокой точностью. Следует также отметить, что:

- впервые с использованием экспериментальной информации о центрах 145ти колебательных центров полос симметричных изотопомеров метана определена потенциальная функция молекулы метана;
- впервые с использованием высоких порядков ОТВ в рамках формализма неприводимых тензорных операторов определены аналитические формулы, позволяющие связывать между собой различные спектроскопические параметры с параметрами ВМПФ;
- определены ранее неизвестные простые изотопические соотношения между различными спектроскопическими постоянными молекул XH_2 , XD_2 , XHD , а также XH_3 , XD_3 , XH_2D , XHD_2 , которые позволяют предсказывать спектроскопические свойства таких молекул даже при полном отсутствии экспериментальной информации об их спектрах;
- определены структурные равновесные параметры молекулы PH_3 на основе только экспериментальных данных.

Научная значимость работы состоит в следующем:

- разработанный метод определения параметров потенциальных функций применим к произвольным «нормальным» многоатомным молекулам независимо от их типа симметрии;
- развитая и апробированная на молекулах типа XH_2 (C_{2v}) и XH_3 (C_{3v}) теория изотопозамещения в молекулах, удовлетворяющих модели локальных мод, позволяет получить многочисленные ранее неизвестные соотношения между различными спектроскопическими постоянными молекул, содержащих легкие атомы типа водорода. При этом оказывается возможным выполнять как высокоточные расчеты предсказательного характера, не реализуемые в рамках известных ранее моделей, так и значительно расширить объем извлекаемой из экспериментальных данных информации;
- предложенный в работе метод расчета равновесных структурных параметров позволяет определять с высокой точностью равновесную структуру многоатомных молекул на основе только экспериментальной информации о колебательно-вращательных спектрах молекулы.

Внедрение результатов диссертации рекомендации по их дальнейшему использованию. Результаты по теме диссертации были использованы при выполнении совместных исследований Томского госуниверситета и университетов Оулу (Финляндия), Вупперталя и Гиссена (Германия), Парижа, Дижона и Дюнкерка (Франция), Хефeya и Даляна (Китай), Цюриха (Швейцария).

Высокоточная информация о параметрах ВМПФ исследуемых в данной работе молекул; соотношения между спектроскопическими и фундаментальными параметрами в молекулах типа XH_2 , ZXY_3 и XH_3 , исследования эффектов $a_1 - a_2$ расщеплений в аксиально симметричных молекулах и другие высокоточные спектроскопические данные могут быть использованы в организациях занимающихся спектроскопией высокого разрешения, таких как: Томский государственный университет, Институт оптики атмосферы СО РАН (г. Томск), Институт общей физики РАН (г. Москва) и Институт прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), а также в НИИ Физики СПбГУ (г. Санкт-Петербург).

Часть представленных в диссертационной работе результатов используется при чтении курсов лекций «Современные проблемы молекулярной спектроскопии» и «Физика атомов и молекул» в Томском госуниверситете.

Информация об исследуемых спектрах поглощения молекул PH_2D и PD_2H может быть использована в атласах спектральных линий и экспериментальных исследованиях вышеупомянутых НИИ.

Апробация работы

Материалы, вошедшие в диссертацию, доложены и обсуждены на следующих конференциях: 1) III Межвузовская научно- практическая конференция: «Молодёжь и наука:

проблемы и перспективы», 1999 г.; 2) ВНКСФ-6, Екатеринбург-Томск, 2000 г.; 3) Прилежаевские чтения по оптике и спектроскопии II, Томск, 2000.; 3) Прилежаевские чтения по оптике и спектроскопии III, Томск, 2001.; 4) 16th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon (France), 1999.; 5) 17th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Nijmegen (Holland), 2001.; 6) MASIE Conference: Geometry, Symmetry, and Mechanics III, Cargese, Corsica, France (2003).; 7) 18th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (2003).; 8) Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации Новосибирск. - 2005.; 9) The 19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Salamanka, Spain, 2005.; 10) The 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. - 2006.

Работа выполнялась при финансовой поддержке 1) грант МО № Е00-3.2-192, «Университеты России»; 2) грант федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования» по направлению 2.8 (2002 г.); 3) грант президента РФ для прохождения стажировки за рубежом (2002-2003 гг.); 4) 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 энергетических гиперповерхностей многоатомных молекул методами колебательно-вращательной спектроскопии» (А04-2.9-399, 2004).

Вклад автора. При получении результатов настоящей работы автором внесен существенный вклад, выраженный в участии в постановке задачи, в разработке методов и их реализации в виде алгоритмов и программ.

подавляющее большинство работ опубликовано в соавторстве с зарубежными учеными, вклад которых заключался в выполнении экспериментальной части исследований. Постановка большинства задач осуществлялась совместно с проф. Улениковым О.Н. и доцентом Бехтеревой Е.С.

Структура и объем диссертации.

Работа состоит из введения, обзорной главы, трёх оригинальных глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 125 страницах, содержит 7 рисунков, 29 таблиц и список литературы из 135 наименований.

Основное содержание диссертации опубликовано в 22 печатных работах (из них 10 статей и 12 тезисов международных, российских и региональных конференций).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, приведены основные защищаемые положения, отмечена новизна работы, научная и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава диссертации является обзорной и содержит краткое описание необходимых для понимания оригинальной части работы принципов и некоторых методов колебательно-вращательной теории, включающих способ построения во внутримолекулярных координатах квантово-механического гамильтониана для произвольной многоатомной молекулы; метод решения колебательно-вращательной задачи с использованием эффективных вращательных операторов, в том числе, в симметризованной форме; основные сведения из теории изотопозамещения в многоатомных молекулах, на основе которой в дальнейшем в «расширенном» приближении локальных мод в оригинальной части работы получены нетривиальные изотопические соотношения для спектроскопических постоянных различных изотопических модификаций четырех-атомных молекул типа XH_3 симметрии C_{3v} ; последний параграф первой главы посвящён теории неприводимых тензорных операторов в том объёме, который необходим для понимания результатов решения задачи по определению ВМПФ фосфина и метана.

Вторая глава посвящена разработанному методу определения потенциальной гиперповерхности многоатомных молекул, который подробно изложен *в первом параграфе*. Блок-схема метода представлена на рисунке 1. В первую очередь следует сказать, что метод представляет собой итерационную, самосогласованную процедуру. Как следствие, возникает вопрос о начальном приближении для тех величин, которые являются результатом решения задачи. В нашем случае, такими величинами являются структурные параметры, то есть равновесные межъядерные расстояния и равновесные валентные углы, а также параметры ВМПФ. Таким образом, в качестве первого шага, исходя из тех или иных физически разумных соображений, фиксируются значения указанных параметров. Наличие достаточно хорошего начального приближения для параметров итерационной процедуры позволяет перейти к определению так называемых константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$.

Весьма важен тот факт, что практически все величины в молекулярной спектроскопии в той или иной степени являются функциями упомянутых констант форм колебаний. В данной работе удалось разработать оригинальный и весьма эффективный метод, позволяющий по начальным параметрам квадратичной части ВМПФ определять параметры $l_{N\alpha\lambda}$ практически для любой многоатомной молекулы, независимо от числа ядер и симметрии молекулы. Последний факт весьма важен, поскольку это создает основу для рассмотрения молекул с большим, а в принципе, с любым количеством ядер. Итак, определив константы форм колебаний молекулы, оказывается возможным с начальным набором параметров ВМПФ рассчитать все величины, фигурирующие в колебательно-вращательной теории, а это, в свою очередь, позволяет перейти к следующему этапу блок-схемы на рисунке 1.

Второй этап заключается в накоплении достаточного числа уравнений, связывающих

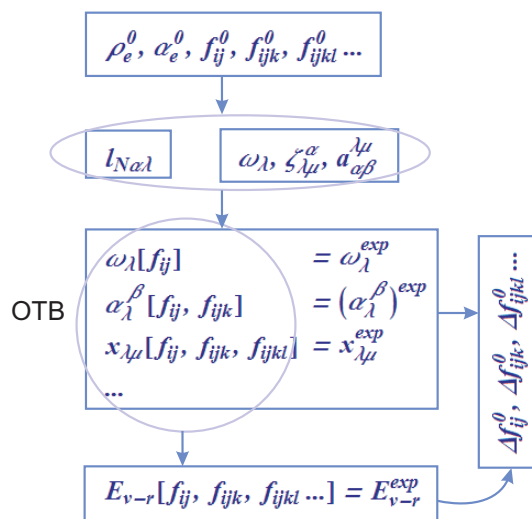


Рис. 1: Блок-схема метода определения ВМПФ

различные спектроскопические параметры с фундаментальными. Такие зависимости возможно получить на основе операторной теории возмущения, используя её высокие порядки. В данной работе был разработан алгоритм и создан на его основе пакет программ на аналитических языках Maple и Mathematica, который позволяет получать необходимые формулы для различных спектроскопических параметров. Следует отметить, что для высокосимметричной молекулы метана потребовалось значительно модифицировать разработанный пакет программ, в силу того, что исследование этой молекулы требует привлечения аппарата неприводимых тензорных операторов (НТО).

В свою очередь, на основе решения обратной спектроскопической задачи, оказывается возможным, связать вышеупомянутые спектроскопические параметры с теми величинами, которые наблюдаются в спектрах, то есть экспериментальными данными. Таким образом, во втором блоке схемы строится сильно переопределённая система нелинейных уравнений, связывающих параметры ВМПФ с экспериментальными величинами. Количество таких уравнений может достигать сотен. Решение полученной системы уравнений даёт поправки к параметрам ВМПФ начального приближения. Далее процедуру необходимо повторить до тех пор, пока не будет достигнута необходимая, заранее заданная точность в определении параметров ВМПФ.

Описанная схема — один из путей решения задачи, когда ВМПФ определяется по спектральным параметрам, экспериментальные значения для которых мы имеем из решения так называемой обратной спектроскопической задачи, связанной с анализом экспериментальных данных. На более высоком уровне оказывается возможным определять параметры ВМПФ исходя уже не из спектроскопических параметров молекулы, но непосредственно из экспериментальных величин, а именно, из положений линий в спектре.

Во втором параграфе описывается определение аналитической зависимости спектроскопических параметров многоатомной молекулы от фундаментальных. В первую очередь

решается задача определения констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ от которых тем или иным образом зависят все спектроскопические параметры молекулы. Это относится к первому блоку на рисунке 1. В диссертации получены константы форм колебаний для молекул типа XY_2 , XY_3 и исследовано их поведение в рамках приближения локальных мод.

Для реализации второго блока схемы необходимо получить соотношения, связывающие спектроскопические параметры молекулы с фундаментальными. В литературе возможно найти только часть из необходимой для решения задачи информации (необходимых формул). Поэтому в нашей работе на основе ОТВ с учётом высоких порядков и использованием теории НТО были получены зависимости спектроскопических параметров молекул от параметров ВМПФ.

Третья глава. Как было сказано выше, задачу определения потенциальной функции молекулы, в рамках полуэмпирического метода, разумно разбить на две большие подзадачи, а именно: а) разработка методов и непосредственное определение на их основе параметров ВМПФ конкретных молекул и б) анализ спектров высокого разрешения для обеспечения первой подзадачи исходной высокоточной экспериментальной информацией. В данной главе, в частности, рассматривается вторая подзадача на примере несимметричнозамещённых изотопических модификаций молекулы фосфина. Этому посвящены первые два параграфа главы. В *первом параграфе* проведён анализ фундаментальных деформационных полос молекулы PH_2D , во *втором параграфе* исследована колебательно-вращательная структура полос ν_1 и $2\nu_1$ молекулы PHD_2 .

Следует заметить, что наличие экспериментальной информации о спектрах молекулы является необходимым, но не достаточным условием успешного решения задачи по определению ВМПФ молекулы. Поскольку в основе разработанного метода определения ВМПФ лежит итерационная процедура, то разумно иметь уже на начальном этапе решения задачи достаточно хорошее начальное приближение для как можно большего числа параметров, используемых при решении задачи на том или ином этапе. Поэтому часть третьей главы диссертации посвящена разработке метода определения равновесной структуры произвольной молекулы на основе только экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах молекулы (*третий параграф*). Разработанный метод реализован на примере молекулы фосфина. Метод основан на свойстве шпуров матриц и позволяет строить инварианты, независимые от используемой модели гамильтониана и, как следствие, позволяющие получать значения длин валентных связей и углов между ними в равновесной конфигурации молекулы с высокой точностью.

Часть первого параграфа посвящена получению ранее неизвестных изотопических соотношений для параметров несимметрично замещённых модификаций молекулы $XY_3(C_{3v})$,

Таблица 1: Параметры потенциальной функции молекулы сероводорода (в см⁻¹)

Параметр	Данная раб.	LMT	Параметр	Данная раб.	LMT
f_{rr}	4.2872	4.2771	f_{rrrr}	118.5544	101.9324
$f_{rr'}$	-0.0204	-0.0175	$f_{rrrr'}$	-0.5991	-0.0098
$f_{r\alpha}$	0.0695	0.0820	$f_{rrr'r'}$	0.0000	0.1697
$f_{\alpha\alpha}$	0.7585	0.7524	$f_{rrr\alpha}$	0.0000	-0.2706
f_{rrr}	-23.3867	-22.5010	$f_{rrr'\alpha}$	0.4129	0.1323
$f_{rrr'}$	0.0275	-0.0262	$f_{rr\alpha\alpha}$	0.8828	-0.3925
$f_{rr\alpha}$	0.2376	-0.0486	$f_{rr'\alpha\alpha}$	0.6340	0.4138
$f_{rr'\alpha}$	-0.1013	-0.2059	$f_{r\alpha\alpha\alpha}$	-0.2140	0.5312
$f_{r\alpha\alpha}$	-0.5969	-0.3406	$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	-0.0944	0.0512
$f_{\alpha\alpha\alpha}$	-0.5144	-0.2091	γ_{122_3}	-11.8544	0.0000

которые оказываются весьма эффективными при анализе реальных спектров молекул:

$$\begin{aligned}
 \alpha_3'^x &= \alpha_3'^z = \frac{8 B_e^2}{9 \theta \omega} (\theta^2 - 1 + 2c); \\
 \alpha_4'^x &= \alpha_6'^z = \frac{4 B_e^2}{27 \sqrt{3} \theta \omega} (42\theta^2 - 23 + 9c/2) + \frac{16 B_e^2}{27 \sqrt{3} \theta \omega} \left(\frac{4 + 9\theta^2}{4 - 3\theta^2} + \frac{2 + 9\theta^2}{2 - 3\theta^2} \right); \\
 \alpha_6'^x &= \alpha_4'^z = \frac{28 B_e^2}{9 \sqrt{3} \theta \omega} (2\theta^2 - 1 + 3c/14) + \frac{16 B_e^2}{27 \sqrt{3} \theta \omega} \left(\frac{4 + 9\theta^2}{4 - 3\theta^2} \right); \\
 \alpha_3'^y &= 4 \frac{B_e^2}{\theta \omega} \left(\frac{3 - \theta^2}{1 - \theta^2} \right) \theta^2; \quad \alpha_6'^y = \frac{4 B_e^2}{3 \sqrt{3} \theta \omega} (3\theta^2 - 4 + 9c/4),
 \end{aligned} \tag{1}$$

В четвёртой главе рассматривается определение ВМПФ многоатомных молекул на примере молекул H₂Se, H₂S, PH₃, а также молекулы метана.

Первые две молекулы рассматриваются в *первом и втором параграфах*. Хронологически именно эти молекулы послужили в качестве первых, тестовых объектов для апробации разработанного метода. Однако, полученные результаты имеют и самостоятельное значение, поскольку позволяют предсказывать с высокой точностью спектральные характеристики как молекул H₂Se, H₂S, так и их различных изотопопроизводных модификаций. Потенциальная функция (квадратичная часть которой приведена в формуле (2)) использовалась будучи записана в естественных координатах Δr_{NK} (изменения длин валентных связей) и $\Delta \alpha$ (изменение угла между валентными связями):

$$(hc)^{-1} V_2 = \frac{1}{2} f_{rr} (\Delta r_{12}^2 + \Delta r_{13}^2) + \frac{1}{2} f_{\alpha\alpha} \Delta \alpha^2 + f_{rr'} \Delta r_{12} \Delta r_{13} + f_{r\alpha} \Delta \alpha (\Delta r_{12} + \Delta r_{13}). \tag{2}$$

Параметры f_{ij} отвечают за различного рода движения и их взаимодействия в молекуле.

В *третьем параграфе* разработанный метод используется для определения энергетических поверхностей аксиально-симметричных молекул типа XY₃ на примере молекулы фосфина. Знание равновесной структуры молекулы фосфина, полученной в параграфе 3 третьей главы позволило определить с использованием констант форм колебаний, полу-

ченных в параграфе 2 второй главы, формулы, описывающие зависимости спектроскопических параметров от параметров ВМПФ. С другой стороны, в третьей главе были проанализированы спектры асимметричных изотопических модификаций фосфина. Всё это, в совокупности с более чем 60ю экспериментальными данными для центров полос изотопомеров PH_3 , PH_2D , PHD_2 , PD_3 , дало возможность определить ВМПФ фосфина вплоть до четвёртого порядка малости. О корректности полученных результатов говорит точность восстанавливаемых центров колебательно-вращательных полос (среднеквадратичное отклонение 0.89 см^{-1}).

Четвёртый параграф посвящён определению ВМПФ молекулы метана. Поскольку в приближении Борна-Оппенгеймера ВМПФ является одной и той же для всех изотопических модификаций молекулы. Поэтому, в данной работе использовались экспериментальные данные о симметричных изотопомерах метана CH_3D и CD_3H . Анализ обеих симметричных модификаций молекулы метана проводился с использованием модели гамильтониана, учитывающей как ангармоничность колебаний, так и различные типы колебательных резонансных взаимодействий: $H^{vib.} = \sum_{v_l\gamma, \tilde{v}\tilde{l}\gamma} |v_l\gamma\rangle \langle \tilde{v}\tilde{l}\gamma| H_{v_l\gamma, \tilde{v}\tilde{l}\gamma}$. Здесь суммирование проводится по всем резонирующим колебательным состояниям. Для получения колебательных матричных элементов $H_{v_l\gamma, \tilde{v}\tilde{l}\gamma}$ использовались симметризованные колебательные волновые функции $|v_l\gamma\rangle$ в виде $|v_l\gamma\rangle = |v_1 v_2 v_3\rangle \{ (v_4 l_4 \gamma_4) \otimes (v_5 l_5 \gamma_5) \}^{\gamma_{45}} \otimes (v_6 l_6 \gamma_6)^\gamma$, где γ_λ означает симметрию элементарных колебательных функций $|v_\lambda l_\lambda\rangle$, γ_{45} означает симметрию части полной колебательной функции, зависящей от дважды вырожденных координат q_{4s} and q_{5s} ($s = 1, 2$).

При расчётах были учтены три различных типа матричных элементов $H_{v_l\gamma, \tilde{v}\tilde{l}\gamma}$, важных при дальнейшем вычислении ПФ метана. Это, во-первых, диагональные элементы $H_{v_l\gamma, v_l\gamma}$

$$H_{v_l\gamma, v_l\gamma} = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left(v_{\lambda} + \frac{d_{\lambda}}{2} \right) + \sum_{\lambda, \mu \geq \lambda} x_{\lambda\mu} \left(v_{\lambda} + \frac{d_{\lambda}}{2} \right) \left(v_{\mu} + \frac{d_{\mu}}{2} \right) + \sum_{\lambda, \mu \geq \lambda, \nu \geq \mu} y_{\lambda\mu\nu} \left(v_{\lambda} + \frac{d_{\lambda}}{2} \right) \left(v_{\mu} + \frac{d_{\mu}}{2} \right) \left(v_{\nu} + \frac{d_{\nu}}{2} \right) + \sum_{\lambda} x_{l_{\lambda}l_{\lambda}} l_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda, \mu > \lambda} x_{l_{\lambda}l_{\mu}} \alpha_{l_{\lambda}l_{\mu}}^{l_{\nu}\gamma_{45}\gamma} l_{\lambda} l_{\mu}, \quad (3)$$

где $d_{\lambda} = 1$ для невырожденных колебательных мод $q_{\lambda=1,2,3}$ и $d_{\lambda} = 2$ для дваждывырожденных $q_{\lambda=4,5,6}$. Следует заметить, что формула (3) совпадает с известными в литературе результатами за исключением последнего слагаемого, который в литературе определён неверно. Полученные нами коэффициенты $\alpha_{l_{\lambda}l_{\mu}}^{l_{\nu}\gamma_{45}\gamma}$ ($\lambda, \mu > \lambda, \nu \neq \lambda$ и μ ; $\lambda, \mu, \nu = 4, 5, 6$) являются достаточно сложными и зависят от квантовых чисел l_{λ} , типа симметрии γ_{45} функции $\{ (v_4 l_4 \gamma_4) \otimes (v_5 l_5 \gamma_5) \}^{\gamma_{45}}$ и от полной симметрии всего колебательного состояния γ .

Что касается ангармонических констант $x_{\lambda\mu}$, $x_{l_{\lambda}l_{\lambda}}$, $x_{l_{\lambda}l_{\mu}}$ и $y_{\lambda\mu\nu}$, то они, были вычислены с помощью аналитических языков программирования MAPLE и MATHEMATICA на основе ОТВ в рамках теории НТО. Полученные формулы (в особенности для параметров $y_{\lambda\mu\nu}$)

весьма громоздки. Здесь, для иллюстрации, приведена лишь одна из самых простых:

$$x_{i\lambda} = \frac{k_{ii\lambda\lambda}}{\sqrt{2}} - \frac{k_{i\lambda\lambda}^2}{4(2\omega_\lambda + \omega_i)} - \frac{k_{i\lambda\lambda}^2}{4(2\omega_\lambda - \omega_i)} - \frac{3k_{iii}k_{i\lambda\lambda}}{\sqrt{2}\omega_i} - \sum_{i \neq j} \frac{k_{iiij}k_{j\lambda\lambda}}{\sqrt{2}\omega_j} - \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{k_{i\lambda\mu}^2}{16(\omega_i + \omega_\lambda + \omega_\mu)}$$

$$- \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{k_{i\lambda\mu}^2}{16(\omega_i - \omega_\lambda + \omega_\mu)} + \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{k_{i\lambda\mu}^2}{16(\omega_i + \omega_\lambda - \omega_\mu)} + \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{k_{i\lambda\mu}^2}{16(\omega_i - \omega_\lambda - \omega_\mu)} + B_E^e (\zeta_{i\lambda}^E)^2 \frac{\omega_i^2 + \omega_\lambda^2}{\omega_i \omega_\lambda}.$$

Здесь $i = 1, 2, 3$; $\lambda = 4, 5, 6$; обозначение параметров соответствует используемым в выражении для колебательной части колебательно-вращательного гамильтониана молекул типа ZXY_3 : $(hc)^{-1}H = \sum_i \omega_i(v_i + \frac{d_i}{2}) + \sqrt{2}B_E^e(G^E \otimes G^E) + B_{A_2}^e(G^{A_2} \otimes G^{A_2}) + V_{anharm.}$. Подобные расчёты были проделаны для недиагональных блоков матрицы гамильтониана, отвечающих за различные резонансные взаимодействия. Как показал анализ, для молекул CH_3D и CHD_3 необходимо учесть резонансные взаимодействия между следующими парами состояний:

- а) $(v_1, \dots, v_5 l_5 \gamma_5, \dots) / (v_1 \pm 1, \dots, v_5 \mp 2 l_5 \gamma_5, \dots)$; б) $(v_2, \dots, v_6 l_6 \gamma_6) / (v_2 \pm 1, \dots, v_6 \mp 2 l_6 \gamma_6)$;
в) $(v_1, \dots, v_3, \dots) / (v_1 \pm 1, \dots, v_3 \mp 2, \dots)$; г) $(v_1, \dots, v_4, \dots) / (v_1 \pm 2, \dots, v_4 \mp 2, \dots)$;
д) $(\dots, v_3, \dots, v_5, \dots) / (v_3 \pm 2, \dots, v_5 \mp 2, \dots)$; е) $(\dots, v_3, \dots, v_6, \dots) / (v_3 \pm 2, \dots, v_6 \mp 2, \dots)$.

Для всех этих резонансов получены соответствующие формулы, которые затем использовались в задаче определения ВМПФ молекулы метана. В качестве исходных данных взяты экспериментальные значения 145 центров полос молекул CH_3D и CHD_3 . Полученные в результате 36 параметров потенциальной функции воспроизводят исходные данные со среднеквадратичным отклонением 0.85 см^{-1} .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В диссертационной работе предложен, разработан и реализован метод определения ВМПФ многоатомных, в общем случае произвольных (независимо от симметрии и количества ядер) молекул. В связи со сказанным были поставлены и решены следующие задачи:

- разработан и реализован в виде пакета программ на языках аналитического программирования MAPLE, MATHEMATICA, FORTRAN метод определения констант форм колебаний для произвольных многоатомных молекул;
- разработан и реализован с использованием вышеназванных языков аналитического программирования и операторной теории возмущения для молекул различного типа метод, позволяющий определять аналитические формулы для различных параметров колебательно-вращательного гамильтониана (ω_λ , $x_{\lambda\mu}$, α_λ^β , и др.) как функций от равновесных структурных параметров и параметров ВМПФ;
- разработан и реализован метод высокоточного определения параметров потенциальной функции многоатомных молекул на основе использования:

- а** экспериментальных значений спектроскопических параметров колебательно-вращательного гамильтониана, определённых из решения обратной спектроскопической задачи;
- б** непосредственно из экспериментальных значений центров колебательно-вращательных полос и линий;
- метод, разработанный в данной работе, применён к определению ВМПФ молекул, симметричного, асимметричного и сферического волчков, а именно к молекулам H_2S , H_2Se , PH_3 , CH_4 .

Публикации по теме диссертации

1. O.N.Ulenikov, E.S.Bekhtereva, G.A.Onopenko, **E.A.Sinitsin**, H.Burger, W.Jerzembeck, Isotopic Effects in XH_3 (C_{3v}) Molecules: The Lowest Vibrational Bands of PH_2D Reinvestigated, J. Mol. Spectrosc., v.208.- p.236-248 (2001).
2. O.N.Ulenikov, O.L.Petrulina, E.S.Bekhtereva, **E.A.Sinitsin**, H.Burger, W.Jerzembeck, High Resolution Infrared Study of PHD_2 : The P-H Stretching Bands of ν_1 and $2\nu_1$, J.Mol.Spectrosc. v.215, p.85-92 (2002).
3. O.N.Ulenikov, E.S.Bekhtereva, G.A.Onopenko, and **E.A.Sinitsin**, On the Determination of the Equilibrium Structure of the PH_3 Molecule, J.Mol.Spectrosc., v.216, p.252-258 (2002).
4. Г.А.Онопенко, **Е.А.Синицын**, С.Н.Юрченко, В.В.Мельников, О.Н.Улеников, О некоторых проявлениях эффекта изотопозамещения в аксиально-симметричных XY_3 (C_{3v}) молекулах: XH_3 - XH_2D , Оптика атмосферы и океана, 14, №2 (2001), стр.134-136.
5. Г.А.Онопенко, **Е.А.Синицын**, С.Н. Юрченко, В.В. Мельников, О.Н. Улеников, Об изотопическом эффекте в XH_2 (C_{2v}) – молекулах с произвольной величиной равновесного угла α_e $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$, Оптика атмосферы и океана, 14, №3 (2001) стр.215-217.
6. Г.А.Онопенко, **Е.А.Синицын**, О.Н.Улеников, Об определении равновесных структурных параметров молекулы PH_3 , Оптика атмосферы и океана, 14, №3 (2001), стр.212-214.
7. Е.А.Жабина, **Е.А.Синицын**, О.Н.Улеников, Внутримолекулярная потенциальная функция молекулы H_2Se , Известия ВУЗов, Физика, №1 стр. 51-58 (2003).
8. 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.
9. **Е.А.Синицын**, Е.С.Бехтерева, А.С.Булавенкова, О.Н.Улеников, О прецизионном определении структурных и динамических характеристик молекулы селеноводорода на основе экспериментальных данных, Известия ВУЗов, Радиофизика, 2006, №3, с. 39-47.
10. Бехтерева Е.С., **Синицын Е.А.**, Булавенкова А.С., Чудинова Т.Д., Об определении внутримолекулярной потенциальной функции метана, Известия ВУЗов, Физика, 2006, №3, с. 135-136.