

На правах рукописи

Бехтерева Елена Сергеевна

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ И ВНУТРЕННЯЯ
ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ

01.04.02 — теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск 2008

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

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Улеников Олег Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Быков Александр Дмитриевич

доктор физико-математических наук, профессор
Килин Виктор Андреевич

доктор физико-математических наук, профессор
Самсонов Борис Федорович

Ведущая организация: Институт прикладной физики РАН,
г. Нижний Новгород

Защита состоится «22» мая 2008 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, аудитория 119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а.

Автореферат разослан «18» апреля 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д-р физ.-мат. наук



И.В. Ивонин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 основные 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 для молекул с числом атомов более трех 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 настолько резкого увеличения времени счёта даже на современных суперкомпьютерах, а, следовательно, резкого увеличения финансовых затрат, что задача становится практически нереализуемой в настоящее время,

Альтернативный подход к решению задачи определения многомерных потенциальных поверхностей молекул может быть назван полуэмпирическим. Он тоже развивается в течение уже многих десятков лет и основан на использовании, с одной стороны, прецизионной экспериментальной информации о молекулярных спектрах высокого разрешения инфракрасного, видимого и микроволнового диапазонов, а, 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, Хэфэй, Китай; Высшая технологическая школа, Лондон, Великобритания; ЭТН, Цюрих, Швейцария; Университет Бургундии, Дижон, Франция и др.), предпринимались попытки развить новые высокоточные методы количественного описания многомерных энергетических поверхностей молекул. Среди полуэмпирических можно назвать вариационные методы, в частности MORBID-метод, разработанный Йенсеном, расчёты, основанные на методе Монте-Карло 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, реально применимы только к самым малым трёх- (в ряде случаев четырёх-) атомным молекулам и, более того, требуют для своей реализации достаточного

большого времени компьютерного счёта и компьютерных ресурсов. Упомянутые недостатки легко объяснимы, если вспомнить что любой вариационный метод – это итерационная процедура, нуждающаяся в прямом многократном построении матрицы колебательно - вращательного гамильтониана в том или ином базисе и её диагонализации. Как показывает опыт спектроскопии, для достижения достаточных точностей в определении параметров внутримолекулярной потенциальной функции необходимо учесть до 10-15 квантов возбуждения на каждую колебательную степень свободы. Попытки учета также и вращательных степеней свободы приводят к многократному росту размеров используемых матриц. В итоге получаются матрицы размерами до $10^7 - 10^8$ для четырёх-пяти атомных молекул. Как следствие, можно сказать, что используемые в настоящее время в вариационных методах модели гамильтониана и расчетные схемы применимы лишь к самым малым молекулам. Аналогичные плюсы и минусы можно отметить и для расчётов основанных на методе Монте-Карло.

В связи с вышесказанным, в течение последних лет в лаборатории молекулярной спектроскопии Томского госуниверситета разрабатывались различные подходы к реализации обратных спектроскопических задач и методы определения внутримолекулярной потенциальной функции многоатомных молекул, которые позволили бы совместить в себе преимущества упомянутых выше подходов и, вместе с тем, были бы в значительной степени свободны от их недостатков. Следует также отметить независимость разрабатываемых методов от типа симметрии молекул и количества ядер в ней. Другими словами, они, практически без изменений, могут быть применены не только к трём - пятиатомным молекулам, но и к молекулам с большим числом атомов.

Говоря о полуэмпирических методах, следует отметить, что проблему исследования внутренней динамики молекул разумно разбить на две большие подпроблемы:

- физическое обоснование и на этой основе разработка метода и его реализация для определения параметров внутримолекулярных потенциальных функций конкретных молекул различного типа, содержащих различное число атомов;
- анализ спектров высокого разрешения для обеспечения первой подпроблемы исходной высокоточной экспериментальной информацией.

В связи с этим в данной работе можно выделить три основных комплекса решаемых задач. Это:

- разработка физического обоснования и на этой основе эффективных, простых и, вместе с тем, применимых не только к малым, но и к молекулам с произвольным числом атомов и различной симметрией методов определения внутримолекулярной потенциальной функции;
- на этой основе разработка алгоритмов и создание программ реализации развитых методов определения ВМПФ для различного типа многоатомных молекул;
- теоретический анализ спектров высокого разрешения для обеспечения первой подпроблемы исходной высокоточной информацией.

Следует заметить, что для реализации последнего комплекса проблем возникает необходимость модификации известных и разработки новых методов как интерпретации колебательно-вращательных спектров, так и методов решения обратных спектроскопических задач различного типа многоатомных молекул.

Перечисленная выше совокупность проблем современной теоретической спектроскопии, их практическая значимость для многочисленных задач астрофизики, атмосферной оптики, физики и химии молекул и др. – все это в совокупности определяет **актуальность исследований, выполненных в данной диссертационной работе.**

В свете вышесказанного **основную проблему**, рассматриваемую в данной работе, можно сформулировать как «физическое обоснование модели и на этой основе разработ-

ка и практическое применение эффективного высокоточного метода определения внутримолекулярных многомерных потенциальных поверхностей многоатомных нормальных молекул». **Основными целями работы** являлись:

- разработка эффективных, простых и, вместе с тем, применимых не только к малым, но и к молекулам с произвольным числом атомов и различной симметрией методов определения внутримолекулярной потенциальной функции;

- на этой основе разработка алгоритмов и создание программ реализации развитых методов определения ВМПФ для различного типа многоатомных молекул;

- анализ спектров высокого разрешения для обеспечения первой подзадачи исходной высокоточной экспериментальной информацией. Реализация последнего предполагает разработку новых и усовершенствование используемых в настоящее время в теоретической молекулярной спектроскопии методов и моделей, которые бы позволили корректно описывать сложную структуру современных колебательно – вращательных спектров высокого разрешения в условиях многочисленных и сильных резонансных взаимодействий, неоднозначностей и сильных корреляций между параметрами моделей.

Конкретная реализация указанных целей исследования включала в себя решение **следующих задач**:

- На основе исследования трансформационных свойств различных колебательных координат, используемых в колебательно – вращательной спектроскопии многоатомных молекул, определение такого координатного представления гамильтониана произвольной многоатомной молекулы, который позволил бы построить точный оператор «кинетической» части таким образом, чтобы, не уступая в корректности так называемым ЕКЕ («exact kinetic energy») операторам, (а). был бы применим не только к молекулам с небольшим числом атомов, но к произвольным многоатомным молекулам; (б). был бы проще ЕКЕ-операторов при практических расчетах; (в). в рамках унифицированного подхода был бы применим к любым изотопическим модификациям рассматриваемой молекулы.

- На основе использования методов операторной теории возмущений и полученного гамильтониана многоатомной молекулы разработка эффективного алгоритма, который позволил бы избежать построения и последующей диагонализации матриц большой размерности (данное условие является основополагающим для возможности применения результатов данной работы не только к малым, но и к любым многоатомным нормальным молекулам). На этой основе, разработка простого и, вместе с тем, эффективного метода определения ВМПФ нормальных молекул и его апробация на трех-, четырех- и пяти-атомных молекулах различной симметрии.

- Модификация и распространение развитых ранее теории изотопозамещения и «расширенного метода локальных мод» на несимметрично - замещенные изотопические модификации аксиально-симметричных молекул и трехатомные молекулы с произвольной величиной угла между связями.

- Модернизация модели эффективных вращательных операторов с целью расширения области ее применения к системам, включающим в себя до нескольких десятков сильно взаимодействующих колебательно – вращательных полос и ее апробация на дейтероизводных модификациях молекул H_2O и CH_4 . Разработка и апробация на реальных спектрах высокого разрешения метода «SPGF» («спектроскопический потенциал - глобальный фиттинг»).

- Разработка и практическая реализация метода определения вращательной структуры основного колебательного состояния молекул типа асимметричного волчка симметрии C_s (известен в настоящее время как «метод двух пар переходов»).

- Интерпретация и дальнейший теоретический анализ спектров высокого разрешения трех-, четырех-, пяти-атомных молекул различной симметрии с целью извлечения из них

информации, необходимой для последующего решения задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции молекул.

Основные методы исследования. Исходя из перечисленных задач, для их решения применялись методы теории неприводимых тензорных операторов, методы операторной теории возмущений, вычислительные методы с использованием языков программирования FORTRAN, MAPLE и MATHEMATICA. В силу специфики задач, широко использовались как традиционные, так и усовершенствованные и новые разработанные автором методы теоретической спектроскопии.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный в диссертации метод определения внутримолекулярных многомерных потенциальных поверхностей многоатомных нормальных молекул, основанный на оригинальном предложенном автором координатном представлении гамильтониана молекулы обеспечивает возможность не только упростить решение проблемы описания внутренней динамики молекул, но и существенно расширить класс и число исследуемых объектов по сравнению с известными в теоретической спектроскопии методами.
2. Развитый применительно к молекулам симметрии C_s метод "глобального фиттинга", основанный на возможности определить зависимость всех спектроскопических параметров модели молекулы от колебательных квантовых чисел, в отличие от традиционно используемого в молекулярной спектроскопии «метода эффективных операторов» дает возможность описывать энергетическую структуру не отдельных совокупностей полос, а одновременно весь колебательно – вращательный спектр рассматриваемого электронного состояния молекулы.
3. Развитый и практически реализованный на примере трехатомных молекул типа асимметричного волчка SPGF-метод (Spectroscopic Potential - Global Fit), основанный на использовании свойств трансформационных коэффициентов различных изотопических модификаций молекулы, позволяет корректно описывать всю колебательно - вращательную структуру одновременно для всех изотопических модификаций молекулы.
4. Предсказанный автором теоретически и затем подтвержденный экспериментально «эффект спектроскопического разделения изотопических модификаций XH_2D/XHD_2 молекул пирамидального типа на две независимые “молекулы”» является следствием принадлежности «материнской» модификации XH_3 к классу молекул, удовлетворяющих условиям модели локальных мод и приводит к тому, что при исследовании валентно возбужденных состояний таких молекул их фрагменты XH_2/XD_2 и XD/XH проявляют спектроскопические свойства, присущие независимым двухатомной XD/XH и трехатомной "локально-модной" XH_2/XD_2 молекулам.
5. Полученные автором нетривиальные и, вместе с тем, простые изотопические соотношения как для несимметрично замещенных модификаций молекул пирамидального типа, так и для трехатомных плоских молекул с произвольной величиной угла между связями, являющиеся следствием выявленных свойств трансформационных коэффициентов в молекулах, удовлетворяющих «расширенной модели локальных мод», позволяют предсказывать значения различных спектроскопических низко-симметричных изотопических модификаций по экспериментальным значениям спектроскопических параметров, как правило, существенно лучше изученных «материнских» модификаций, обладающих большей симметрией.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается строгостью используемых моделей и математических методов, непротиворечивостью результатов и выводов, их согласованностью с современными представлениями теоретической

колебательно – вращательной спектроскопии и результатами других авторов, а также подтверждается согласием с результатами соответствующих экспериментальных исследований.

- Вновь разработанные и/или усовершенствованные методы интерпретации спектров высокого разрешения обеспечивают качество их обработки на уровне погрешностей современного эксперимента инфракрасного и видимого диапазонов.
- Выполняемые на основе результатов решения обратных спектроскопических задач расчеты предсказательного характера положений центров линий исследуемых молекул показывают высокую точность, достаточную для однозначной интерпретации спектров высокого разрешения.
- Получаемые на основе разработанного метода определения ВМПФ молекулы параметры потенциальных функций различных молекул позволяют восстанавливать и предсказывать центры колебательно – вращательных полос, основные вращательные и резонансные параметры с точностью, по меньшей мере, не хуже чем любой из известных на настоящий момент методов.

Научная новизна работы определяется, в первую очередь, разработанным простым и, вместе с тем, эффективным подходом к проблеме определения внутримолекулярной потенциальной функции произвольной многоатомной молекулы, Следует также отметить, что

- впервые в практике колебательно – вращательной спектроскопии в рамках разработанного метода глобального «фитинга» выполнен совместный анализ 22 полос (в совокупности более 9700 колебательно – вращательных линий) молекулы D_2S и 20 полос (около 10400 линий) молекулы HDS;
- впервые зарегистрирован при температуре 78 К Фурье-спектр высокого разрешения молекул CH_2D_2 , CH_3D и CHD_3 , выполнен его теоретический анализ и на этой основе определены с точностью $1-2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ центры и вращательная структура около 200-т ранее неизвестных полос этих трех дейтеропроизводных модификаций метана (ранее была известна информация лишь о 37 полосах этих молекул);
- на этой основе впервые с точностью достаточной для корректного предсказания вращательных, центробежных и резонансных параметров дейтеропроизводных модификаций определена ВМПФ молекулы метана и на этой основе
- впервые в практике спектроскопии выполнен совместный анализ представляющих собой квазиконтинуум 22-х и 89-и сильно взаимодействующих колебательно – вращательных полос молекулы CH_2D_2 ;
- впервые в рамках разработанного автором и реализованного в виде комплекса программ SPGF-метода выполнен совместный анализ всех известных на настоящий момент экспериментальных данных для молекул H_2S , D_2S и HDS, имеющий, с одной стороны, самостоятельное важное значение для дальнейшего развития спектроскопии и, с другой стороны, создавший основу для количественного определения параметров ВМПФ молекулы сероводорода;
- впервые в молекулах AsD_3 и PD_3 экспериментально зарегистрированы и теоретически описаны a_1/a_2 расщепления в уровнях со значением квантового числа $K = 4, 5$ и 7 , а в молекуле PH_3 – вплоть до $K = 10$;
- в результате компиляции положений и результатов теории изотопозамещения и «расширенного метода локальных мод» получен ряд новых ранее неизвестных изотопических соотношений между различными спектроскопическими параметрами симметричных и несимметричных изотопических модификаций четырехатомных молекул пирамидального типа;

- на основе анализа экспериментальных данных показано, что в молекулах XH_2D/ XHD_2 ($X = P, As$) фрагменты XH/ XD и XH_2/XD_2 с достаточно высокой степенью достоверности могут рассматриваться как независимые и, при этом, фрагмент XH_2/XD_2 со спектроскопической точки зрения ведет себя подобно молекуле XH_2 , удовлетворяющей модели локальных мод;
- выполнен теоретический анализ в общей сложности более чем 400 впервые зарегистрированных с высоким разрешением колебательно – вращательных полос (более 80000 линий поглощения, зарегистрированных с точностями в центах поглощения на уровне $1- 5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) молекул $H_2S, D_2S, HDS, H_2Se, D_2O, HDO, PH_3, PH_2D, PHD_2, PD_3, AsH_2D, AsHD_2, AsD_3, D_2CO, CH_2D_2, CH_3D, CHD_3$.

Научная ценность положений и полученных результатов определяется следующим:

- Разработанный метод определения внутримолекулярной потенциальной функции на основе экспериментальных данных о ее центрах полос и колебательно – вращательных энергиях, с одной стороны, является существенно более простым в реализации по сравнению с любым известным в настоящее время аналогичным методом и, в то же время, может быть применен к произвольной нормальной молекуле.
- Развитая и апробированная на трехатомных молекулах XH_2 и четырехатомных аксиально симметричных молекулах теория изотопозамещения в молекулах удовлетворяющих модели локальных мод дает рецепт и позволяет получить многочисленные ранее неизвестные изотопические соотношения между различными спектроскопическими параметрами молекул.
- Предложенный в работе метод определения равновесных структурных параметров молекулы позволяет определять с высокой точностью равновесную структуру многоатомных молекул на основе только экспериментальной информации о положениях колебательно – вращательных линий и без привлечения дополнительной информации о характере и силе резонансных взаимодействий.
- Развитые в работе методы позволяют однозначно разрешить проблемы, традиционно возникающие в молекулярной спектроскопии при исследовании спектров сильно взаимодействующих колебательно – вращательных полос различного типа молекул и связанные с неоднозначностью и сильной корреляцией спектроскопических параметров в резонансных и диагональных блоках эффективных вращательных операторов.

Практическая значимость результатов заключается, прежде всего в том, что разработанные в процессе выполнения работы модели и методы, результаты применения развитых методов и моделей к исследованию реальных объектов позволяют получить количественную информацию о параметрах спектральных линий и фундаментальных характеристиках молекул различного типа, которая является необходимой при исследовании более сложных эффектов внутримолекулярной природы, оптических и физико – химических свойств молекул, является важной для пополнения баз данных и банков спектроскопической информации, используемой в астрофизике, газоанализе, атмосферной оптике и т.д.

Связь с плановыми работами. Работа выполнялась в рамках плановых научно – исследовательских работ Томского государственного университета по программам

- «Разработка средств контроля малых газовых примесей методами СВЧ и лазерной спектроскопии», №1.28.96.Ф.
- «Исследование фотофизических и фотохимических свойств молекул», №1.4.01.

Часть работ была выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России 2000-2001»; по грантам Министерства образования Российской Федерации №97-5.1-7

МО, №97-5.1-8 МО, №Е00-3.2-192 МО, №Э-00-2.0-19, №97-9.3-17 МО; индивидуальным грантам Министерства образования Российской Федерации для выполнения совместных научных исследований в зарубежных научных центрах (Хефэй, КНР, 2001 и Дижон, Франция, 2003); гранту Президента Российской Федерации № МК-4740.2007.2.

Внедрение результатов диссертации и рекомендации по их дальнейшему использованию. Результаты по теме диссертации использовались при выполнении совместных научных исследований Томского госуниверситета и университетов Оулу (Финляндия), Вупперталя (Германия), Парижа, Дижона и Лилля (Франция), Хефэя и Шанхая (Китай), Болоньи (Италия) и Цюриха (Швейцария). Многочисленная высокоточная спектроскопическая информация, полученная в процессе выполнения работы может быть использована в организациях, занимающихся исследованиями в области физики молекул, молекулярной спектроскопии, атмосферной оптики, физики газовых сред, астрофизики, планетологии и др., в частности, Институт оптики атмосферы СО РАН (г. Томск), Институт прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), Институт спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская обл.), Институт общей физики РАН (г. Москва), Московский и Санкт-Петербургский госуниверситеты. Значительная часть представленных в диссертационной работе результатов используется при чтении курсов лекций «Современные проблемы молекулярной спектроскопии» и «Физика атомов и молекул» в Томском государственном университете.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались автором на XXV Европейском конгрессе молекулярной спектроскопии (Коимбра, Португалия, 2000); 16-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чехия, 2000); 17-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Арнем, Голландия, 2001); 17-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чехия, 2002); 18-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2003); 39-ом международном симпозиуме по теоретической химии (Гватт, оз. Тюн, Швейцария, 2003); 19-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Саламанка, Испания, 2005); 19-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чехия, 2006); 61-ом международном симпозиуме по молекулярной спектроскопии (Колумбус, Огайо, США, 2006); 20-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2007). Отдельные проблемы, затронутые в диссертации, многократно докладывались автором в период 2001 – 2007 г.г. на научных семинарах лаборатории физики университета Бургундии (Дижон, Франция), лаборатории фотофизики молекул университета Париж-юг (Орсэ, Франция), отдела неорганической химии университета Вупперталя (Вупперталь, Германия), физического факультете университета Оулу (Оулу, Финляндия), Национальной лаборатории физических исследований университета наук и технологий Китая (Хефэй, Китай), лаборатории физической химии Федерального института высоких технологий Швейцарии (Цюрих, Швейцария).

Публикации. Материалы диссертации в полном объеме опубликованы в научной печати (всего 87 публикаций), в том числе в специализированных международных рецензируемых журналах (38 статей), в рецензируемых отечественных журналах (6 статей), известиях Томского политехнического университета (2 статьи), депонированных в ВИНИТИ (2 статьи), тезисах и трудах международных конференций (39 публикаций).

Вклад автора. Результаты диссертационной работы получены автором как в индивидуальных, так и в коллективных выполненных под его руководством исследованиях. Вклад автора на разных этапах выражался в постановке решаемых задач, разработке пу-

тей и методов их решения, разработке алгоритмов и создании программ расчета на языках FORTRAN и MAPLE, проведении непосредственных расчетов, обсуждении и интерпретации полученных в ходе выполнения работ результатов. Часть исследований (в частности, разработка первых модификаций развитого в диссертации метода решения проблемы определения внутримолекулярной потенциальной функции многоатомных молекул) была выполнена при участии Е. А. Сеницына, научным руководителем кандидатской диссертации которого была автор данной диссертации. При участии Е. А. Сеницына были также выполнены исследования по реализации и апробации оригинального метода определения равновесной структуры молекул и получены новые результаты в теории изотопозамещения молекул, удовлетворяющих модели локальных мод. При участии Ю. Б. Юхник (научным руководителем кандидатской диссертации которой также была автор данной работы) выполнены теоретические исследования тонкой вращательной структуры аксиально-симметричных молекул PD_3 и AsD_3 и получены первые предварительные оценки параметров ВМПФ молекул фосфина и арсина. При участии аспирантки О. В. Громовой проведено исследование в рамках модели эффективных операторов спектров высокого разрешения различных изотопических модификаций молекулы сероводорода. Значительное число работ, результаты которых вошли в данную диссертацию, выполнено в соавторстве с зарубежными учеными, вклад которых заключался в выполнении экспериментальной части исследований. Вклад автора диссертации в экспериментальные исследования ограничивался участием в постановке задачи и выдаче рекомендаций для реализации оптимальных условий эксперимента.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, посвященных различным аспектам рассматриваемой проблемы, заключения и списка литературы, включающего 285 наименований. Диссертация содержит 166 страниц текста плюс 86 таблиц и 36 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, кратко изложены предмет исследований и структура диссертации, сформулированы цели работы, защищаемые положения, научная и практическая значимость работы. **В первой главе** анализируются методы и подходы, используемые в настоящее время в теоретической колебательно-вращательной спектроскопии и необходимые для понимания оригинальной части работы. **Вторая глава** диссертации является основополагающей. Здесь исследуются пути решения основной проблемы, рассматриваемой в диссертации; определяется специальное координатное представление, которое позволяет для произвольной многоатомной нормальной молекулы сформировать такой базис для последующего построения матрицы гамильтониана, который оптимальным образом соответствует собственным функциям этого гамильтониана; описан разработанный на этой основе метод определения внутримолекулярных многомерных потенциальных поверхностей и анализируются условия и границы его применимости.

Следует заметить, что корректное решение вышеозначенной проблемы, представляя, в сущности, неограниченные возможности применения результатов в различных областях как чисто академических, так и прикладных наук, требует для своей реализации тщательного исследования целого комплекса задач. Среди них следует отметить проблему построения корректного и, вместе с тем, максимально простого для дальнейшего использования гамильтониана молекулы, который можно было бы без изменений (или, по крайней мере, с минимальными изменениями) применять для описания спектров любых многоатомных молекул; нетривиальную, в общем случае (в особенности для молекул высокой симметрии), проблему построения и последующей многократной диагонализации матриц огромной размерности, что существенно ограничивает область применимости по-

давляющего большинства методов, использующихся в настоящее время для решения подобных задач, молекулами с малым числом атомов. Как показывает анализ подобного рода задач, чрезвычайно важным для их успешного решения является удачный выбор координат, описывающих смещения ядер в молекуле друг относительно друга (такими координатами могут быть, в частности, аналоги нормальных координат Q_λ , естественные координаты $\Delta\alpha$ и Δr , координаты симметрии ΔS , координаты Морзе $y_i = 1 - \exp(-a\Delta r_i)$ и другие; важно заметить, что последние три типа колебательных координат являются изотопически инвариантными, в то время как координаты типа Q связаны только с конкретным изотопомером молекулы). Этот момент является ключевым в проблеме определения ВМПФ молекул, поскольку использование того или иного координатного представления гамильтониана молекулы в конечном счете приводит к соответствующим системам базисных функций, используемых при построении и последующей диагонализации матриц гамильтониана. При этом, естественно, чем лучше базисные функции адаптированы к собственным функциям гамильтониана, тем ближе его матрица к диагональной и, как следствие, тем эффективнее и точнее может быть решена проблема определения ВМПФ молекулы.

Как показывается в работе, ни одно из используемых в настоящее время в колебательно-вращательной теории координатных представлений, обладающих наряду с положительными моментами теми или иными серьезными недостатками, не может считаться удовлетворительным с вышерассмотренной точки зрения. Поэтому в данной работе вводится новое оригинальное координатное представление гамильтониана произвольной нормальной многоатомной молекулы, которое позволяет как сохранить преимущества известных аналогичных подходов, так и, в значительной, степени, избежать их недостатков. Показано, что, воспользовавшись возможностью связать естественные и нормальные колебательные координаты молекулы с помощью соотношений

$$\Delta r_i = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^i Q_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu}^i Q_{\lambda} Q_{\mu} + \dots, \quad (1)$$

$$\Delta \alpha_n = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^n Q_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu}^n Q_{\lambda} Q_{\mu} + \dots, \quad (2)$$

можно ввести в рассмотрение такие новые координаты R_i , что при их использовании разница между полным гамильтонианом молекулы и его нулевым приближением будет достаточно малой. Входящие в формулы (1) и (2) величины $C_{\lambda\dots\mu}^i$ зависят от так называемых трансформационных коэффициентов, которые для произвольной многоатомной молекулы определяются по специально разработанной, реализованной и описанной в диссертации схеме. Что касается введенных координат R_i , то в работе показано, что если их ввести следующим образом

$$Q_{\lambda} = \sum_i \alpha_{\lambda i} R_i, \quad (3)$$

где коэффициенты $\alpha_{\lambda j}$ удовлетворяют определенным обсуждаемым в диссертации условиям, то (1). Оказывается возможным определить в явном виде зависимость естественных колебательных координат Δr_i и $\Delta \alpha_n$ от вновь введенных координат R_i

$$\Delta r_i(\Delta \alpha_n) = R_{i(n)} + F_{i(n)}(R_1, \dots, R_k) \equiv R_{i(n)} + \sum_{\lambda} f_{\lambda}^{i(n)} R_{\lambda} + \sum_{\lambda} f_{\lambda\mu}^{i(n)} R_{\lambda} R_{\mu} + \dots \quad (4)$$

Важно, что в формуле (4) слагаемые, начиная со второго, являются малыми поправками к первому главному вкладу; причем, абсолютные значения коэффициентов $f_{\lambda\dots}$ быстро спадают с ростом суммарной степени координат R_i .

(2). В заданных соотношениями (3)-(4) координатном представлении оказывается возможным гамильтониан произвольной многоатомной молекулы разделить на оператор начального приближения H_0 и возмущение h таким образом, что

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\eta^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + Dy_i^2 \right) + \sum_n H_{\text{гарм.}}^{(n)}(R_n), \quad (5)$$

Важно, что в отличие от любого другого используемого в современной колебательно-вращательной спектроскопии подхода, оператор “кинетической” энергии ядер полностью включен в оператор начального приближения H_0 и, как следствие, вклады от него полностью отсутствуют в операторе возмущения h . Это обстоятельство в совокупности с особенностями формулы (4) (первое слагаемое существенно больше всех последующих), позволяют утверждать, что функции, являющиеся решениями уравнения Шредингера с оператором (5) хорошо коррелируют с точными собственными функциями полного гамильтониана молекулы и при использовании в качестве базиса для построения матрицы полного гамильтониана молекулы будут давать недиагональные элементы существенно меньше диагональных.

Подчеркнем здесь два момента, связанных с введенным в диссертации координатным представлением гамильтониана молекулы. Во-первых, важно, чтобы совокупность коэффициентов α_{ij} в выражении (3) была задана таким образом, чтобы в новых координатах R_i оператор кинетической энергии колебаний было возможно записать в виде **точной** простой суммы кинетических частей осцилляторов типа Морзе для валентных колебаний и гармонических осцилляторов для деформационных колебаний (см., (5)). Это позволяет избежать больших вкладов в возмущение h от кинетической части гамильтониана. Во-вторых, важно, чтобы естественные координаты можно было бы представить в виде функций типа (4), что позволяет избежать больших вкладов в возмущение h от потенциальной функции.

Важно отметить особенности полученного результата: (а). определенный в рамках введенного в диссертации нового координатного представления гамильтониан является точным и в результате минимальных модификаций может быть применен к любой изотопической модификации любой многоатомной нормальной молекулы; (б). для молекул с малым числом атомов он является аналогом ЕКЕ операторов, но существенно превосходит их по простоте (для молекул с большим числом атомов соответствующие ЕКЕ операторы отсутствуют). В качестве иллюстрации эффективности и корректности полученного результата новое представление гамильтониана было использовано для расчета потенциальной функции молекулы H_2S . В качестве исходных «экспериментальных» данных был взят 141 центр полос с $\nu_{\text{max.}} = 7$, рассчитанных в (Halonen, Carrington, J. Chem. Phys., **88**, 4171 (1988)) в рамках существенно более сложной модели по сравнению с нашей. С использованием нашей модели все центры полос были воспроизведены со средней точностью 0.69 см^{-1} только шестью параметрами. Аналогичный расчет для молекулы D_2S в рамках развитой модели позволил воспроизвести шестью параметрами 141 центр полос из той же работы со средней точностью 0.56 см^{-1} , что является более чем удовлетворительным результатом, если учесть, что рассмотрение в диссертации ведется в рамках приближения Борна-Оппенгеймера.

Следует отметить, что введенные выше координаты R_i не являются изотопически инвариантными. Это означает, что для каждой изотопической модификации рассматриваемой молекулы формулы, определяющие новое координатное представление гамильтониана должны быть несколько модифицированы. Как отмечалось выше, это всегда может быть сделано, если потенциальную функцию, которая в рамках приближения Борна-

Оппенгеймера одна и та же для всех изотопических модификаций, использовать в форме функции от естественных колебательных координат. Это обстоятельство позволяет в рамках одной модели с использованием единой потенциальной функции проводить исследование спектров всех без исключения изотопических разновидностей молекулы. Вторым важным следствием полученного результата является то, что метод дает возможность использовать для решения проблемы определения ВМПФ молекулы одновременно экспериментальные данные для всех без исключения изотопических модификаций, что существенно повышает устойчивость решения и достоверность результатов.

Введенное выше специальное координатное представление для гамильтониана молекулы создает основу для разрешения второй трудноразрешимой проблемы, возникающей при определении потенциальных функций многоатомных молекул полуэмпирическими вариационными методами. А именно, как уже отмечалось выше, возникает необходимость построения и, что более важно, многократной диагонализации матриц гигантской размерности. Решение данной проблемы путем увеличения мощностей вычислительной техники и скорости расчетов или тем или иным усовершенствованием расчетных схем не представляется оптимальным решением хотя бы потому, что, будучи решена для молекулы с N атомами, она в еще существенно большем объеме возникнет при переходе к молекуле уже с $(N+1)$ атомом, если вспомнить, что размерности матриц гамильтониана возрастают на $10^4 - 10^5$ при увеличении числа атомов в молекуле на единицу. В связи со сказанным, особое значение приобретает введенное в диссертации новое координатное представление, которое, как отмечалось выше, позволяет из решения уравнения Шредингера с оператором начального приближения определить базис, хорошо адаптированный к собственным функциям молекулы. Это обстоятельство позволило нам по аналогии с известной операторной теорией возмущений разработать и реализовать в виде алгоритма и программ на языке FORTRAN метод определения собственных значений гамильтониана молекулы, который позволяет в значительной степени избежать проблем, характерных для традиционных методов. Суть разработанного нами подхода сводится не к построению матрицы гамильтониана гигантской размерности, а к анализу по описанной в параграфе 2.5 диссертации схеме определенных совокупностей матричных элементов гамильтониана и последующему построению и диагонализации матриц уже приемлемой размерности (от 50 до 1000 строк и столбцов для изотопомеров пятиатомной молекулы метана).

Расчетная схема представляет собой модификацию операторной теории возмущений. В разделе 2.5 сформулированы критерии возможности редукции матриц большой размерности к матрицам существенно меньших размерностей. В качестве иллюстрации, один из критериев представлен ниже

$$\left| \sum_{\substack{i \in \Omega_k \\ i \notin \Omega_l}} \frac{h_{ki} h_{il}}{2} \left(\frac{1}{(h_{kk} - h_{ii})} + \frac{1}{(h_{ll} - h_{ii})} \right) + \sum_{\substack{i \in \Omega_k \\ (i \neq k)}} \frac{h_{ki} h_{il}}{(h_{ll} - h_{ii})} + \sum_{\substack{i \in \Omega_l \\ (i \neq l)}} \frac{h_{ki} h_{il}}{(h_{kk} - h_{ii})} \right| < \kappa^2, \quad (6)$$

В качестве теста корректности разработанного подхода нами были выполнены расчеты собственных значений гамильтониана для различных комбинаций параметров потенциальной функции. На первом этапе строилась и напрямую диагонализировалась достаточно большая матрица, вплоть до 10000 строк и столбцов. На втором этапе к такой матрице применялась описанная выше процедура. Как показало сравнение, разница между двумя расчетами не превышает величин порядка $0.4 - 0.6 \text{ см}^{-1}$, что является вполне приемлемой точностью, если иметь в виду что в данной диссертации рассмотрение ведется в рамках приближения Борна – Оппенгеймера.

В последующих разделах диссертации эффективность и универсальность разработанного в диссертации пути решения проблемы «физического обоснования модели и на этой основе разработки эффективного высокоточного метода определения внутримолеку-

лярных многомерных потенциальных поверхностей многоатомных нормальных молекул» иллюстрируется и используется при определении ВМПФ реальных молекул различного типа (асимметричный, симметричный, сферический волчок), содержащих различное (от трех до пяти) число атомов. При этом, поскольку разработанный автором метод решения основной рассматриваемой проблемы относится к полумпирическим (то есть, использует в качестве исходной информацию, получаемую из теоретического анализа высокоточных экспериментальных данных), большое внимание в диссертации уделяется комплексу проблем, связанных с обеспечением задачи определения ВМПФ исходной «экспериментальной» информацией. В качестве такого рода информации могут использоваться как результаты теоретического анализа положений колебательно – вращательных линий исследуемой молекулы, так и различного рода промежуточные результаты, полученные в результате решения обратных спектроскопических задач (далее ОСЗ) на основе использования все тех же положений колебательно – вращательных линий молекулы. При этом, как показывает анализ состояния дел в современной колебательно–вращательной спектроскопии, для успешного и корректного решения ОСЗ для различного типа молекул во многих случаях необходимо не только модифицировать уже известные, но и разрабатывать новые методы и подходы. Ряд таких подходов и методов, разработанных автором, рассматривается далее в разделах, посвященных исследованию конкретных молекул.

Третья глава диссертации посвящена тщательному теоретическому исследованию спектров высокого разрешения и последующему определению ВМПФ молекулы сероводорода. Интерес к этой молекуле был обусловлен двумя причинами. Во-первых, это одна из наиболее простых трехатомных молекул и поэтому она может рассматриваться в качестве удобного объекта для первой апробации разработанного в диссертации метода. Во-вторых, молекула сероводорода является важной составляющей при решении большого числа прикладных задач физики и химии. Поэтому любая высокоточная количественная информация о ее свойствах является чрезвычайно важной.

В соответствии с общей идеологией разработанного в диссертации метода решения проблемы определения ВМПФ молекул большое внимание было уделено теоретическому исследованию спектров высокого разрешения не только материнской модификации H_2S , но и ее дейтеро- и дважды дейтеро-замещенных модификаций. Небольшая часть главы посвящена задаче определения потенциальной функции молекулы H_2Se . Интерес к этой молекуле в диссертации объясняется тем фактом, что ранее автором диссертации совместно с Йенсенем, Улениковым и Санжаровым была выполнена работа по определению потенциальной функции молекулы H_2Se разработанным Йенсенем MORBID-методом. Имея в виду потребность в огромных компьютерных ресурсах (память и время счета) для реализации MORBID-процедуры, представляется интересным выполнить сравнительные расчеты параметров потенциальной функции MORBID и разработанным нами новым методом.

Заметим, что исследование молекулы сероводорода представляет собой как чисто академический (молекула H_2S является одной из наиболее легких молекул, поэтому все эффекты и особенности, присущие молекулам типа асимметричного волчка, наиболее ярко проявляются в их спектрах), так и прикладной интерес. С точки зрения обеспечения экспериментальной информацией задачи определения ВМПФ сероводорода, интерес представляют результаты исследования не только спектров основной изотопической модификации H_2S , но и D_2S и, в особенности, HDS. Последнее обусловлено тем фактом, что экспериментальная информация о спектрах одной изотопической модификации позволяет определить лишь отдельные из параметров потенциальной функции.

В параграфе 3.1 приведены результаты обширных исследований спектров высокого разрешения молекулы H_2S в районах $5000 - 6700$, $7300 - 7900$ и $8500 - 8900 \text{ см}^{-1}$. Зарегистрированные на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR в университете наук и технологий Китая (Хефэй, КНР), колебательно-вращательные спектры трех полиад взаимодействующих колебательных состояний (полосы $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $3\nu_2 + \nu_3$, $5\nu_2$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $3\nu_1$, $2\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $3\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, содержащие около 4000 линий поглощения) были исследованы в рамках традиционной для колебательно – вращательной теории модели эффективных операторов, которая хорошо работает применительно к такого рода совокупностям полос. Поэтому, мы не будем останавливаться подробно на интерпретации зарегистрированных спектров и последующем решении на этой основе необходимых обратных спектроскопических задач. Заметим лишь, что полученные результаты представляют большой самостоятельный интерес для многих задач физики и химии, в которых необходимы данные о параметрах спектральных линий молекулы H_2S . Для нас же полученные в данном разделе результаты представляют интерес в качестве высокоточной исходной экспериментальной информации в задаче определения ВМПФ молекулы сероводорода. Отметим также, что при исследовании спектра высокого разрешения был экспериментально зарегистрирован и количественно описан эффект полного «заимствования интенсивности» (total borrowing of intensity), приводящий к исчезновению одной из линий дублетов в Р-ветви полос $3\nu_1 + \nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, в то время как в R-ветви соответствующие дублеты-партнеры видны отчетливо.

Как отмечалось, основой для исследования спектров высокого разрешения молекулы H_2S в предыдущем параграфе была модель эффективных операторов, широко используемая в современной колебательно – вращательной спектроскопии. Известно, однако, что эта модель обладает ограниченной областью применимости (параметры эффективного гамильтониана позволяют описывать вращательную структуру только одного или нескольких отдельных колебательных состояний) и, что более важно, не свободна от существенных недостатков, одним из которых является сильная корреляция между параметрами даже редуцированных эффективных гамильтонианов при решении обратных спектроскопических задач. Это, в свою очередь, приводит к тому, что параметры различных полиад, полученные из анализа экспериментальных данных, часто плохо согласуются друг с другом. Чтобы избежать указанных проблем, ранее в лаборатории молекулярной спектроскопии ТГУ был разработан метод «глобального фиттинга» применительно к трехатомным молекулам симметрии C_{2v} . Особенностью этого метода является также то, что получаемые в его рамках параметры являются более фундаментальными по сравнению с параметрами эффективных операторов, поскольку они позволяют описывать вращательную структуру не отдельной совокупности колебательных полос, а весь колебательно – вращательный спектр молекулы. В следующем параграфе 3.2 метод «глобального фиттинга» используется для описания впервые зарегистрированного с участием автора спектра высокого разрешения молекулы D_2S . Поскольку молекула D_2S обладает симметрией C_{2v} , то оказывается возможным использовать метод «глобального фиттинга» в ранее разработанной конфигурации. В то же время, подобный одновременный анализ 19-ти (из них 8 зарегистрировано нами впервые) колебательно – вращательных полос молекулы HDS (симметрия C_s), потребовал модификации как теоретической основы метода, так и алгоритма расчета, которые были выполнены в данной работе. Описание соответствующих результатов применительно к молекуле HDS составляет предмет параграфа 3.3. Ввиду громоздкости формул, описывающих модель, здесь для иллюстрации приведены лишь параметры одного из типов взаимодействий, описывающие резонансные взаимодействия типа Кориолиса между состояниями (ν_1, ν_2, ν_3) и $(\nu_1 \pm 2, \nu_2 \mp 1, \nu_3 \mp 1)$:

$$C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 / v_1 \pm 2, v_2 \mu 1, v_3 \mu 1} = C_{\dots} + \sum_{\lambda} c_{\dots}^{\lambda} \varphi_{\lambda} + \sum_{\lambda \mu} c_{\dots}^{\lambda \mu} \varphi_{\lambda} \varphi_{\mu}, \quad (9)$$

где $\varphi_1 = 2v_1 + 1 \pm 2$, $\varphi_2 = 2v_2 + 1 \mu 1$, $\varphi_3 = 2v_3 + 1 \mu 1$; $C_{\dots}, c_{\dots}^{\lambda}, c_{\dots}^{\lambda \mu}$ - известные коэффициенты, связанные с различными комбинациями резонансных операторов углового момента J_{α} в части гамильтониана, описывающей резонанс Кориолиса выше обозначенного типа. Особо следует обратить внимание на наличие зависимости параметров $C_{\dots}^{v_1, v_2, v_3 / v_1 \pm 2, v_2 \mu 1, v_3 \mu 1}$ модели от колебательных квантовых чисел, что и позволяет говорить о возможности описания данной моделью всего колебательно – вращательного спектра молекулы. Поскольку знание зависимости различных величин от колебательных квантовых чисел в данной модели является основополагающим, для корректного определения такой зависимости нами был разработан алгоритм, созданы программы и на этой основе выполнены специальные расчеты на языке аналитического программирования MAPLE с учетом высоких (вплоть до четвертого) порядков операторной теории возмущений. Здесь следует отметить, по меньшей мере, еще два преимущества метода «глобального фиттинга» перед методом эффективных операторов: (а). он практически свободен от сильной корреляции основных параметров резонансных и диагональных блоков и (б). позволяет без каких бы то ни было проблем учитывать влияние так называемых «темных» полос. Статистическая информация по результатам совместного анализа, выполненного в рамках метода «глобального фиттинга», всех известных на настоящий день экспериментальных данных о положениях колебательно – вращательных линий молекул D_2S и HDS приведена в параграфах 3.2 и 3.3. При этом учтены полосы как известные ранее, так и зарегистрированные впервые в рамках выполнения данной работы (в качестве иллюстрации один из зарегистрированных спектров, а именно, спектр молекулы HDS , приведен на рисунке 1). В параграфе 3.4 полученные для всех трех изотопических модификаций результаты используются в качестве исходной информации для решения задачи определения ВМПФ молекулы H_2S на основе разработанного нами нового подхода к решению проблемы определения ВМПФ.

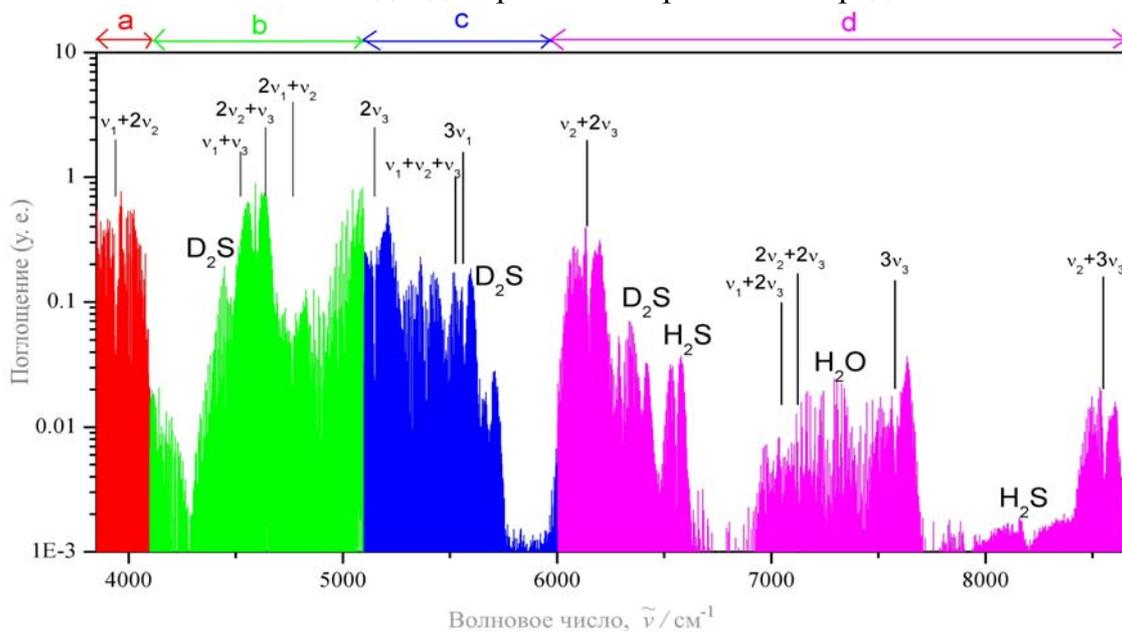


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы HDS .

Всего в качестве исходных данных были использованы центры 88 полос: 46 полос молекулы H_2S (из них 14 определены из нашего исследования спектров молекулы H_2S , см. параграф 3.1), 22 полосы молекулы D_2S (из них 17 полос впервые с высоким разрешением исследовались нами, параграф 3.2) и 20 полос молекулы HDS (8 полос исследовались нами впервые, параграф 3.3). Заметим, что всего 16 параметров нашей модели вос-

производят положения 88 центров полос трех изотопических модификаций сероводорода со средней точностью 0.81 см^{-1} , что является более чем удовлетворительным результатом, если учесть, что (а). рассмотрение в диссертации ведется в рамках приближения Борна – Оппенгеймера; (б). в исследование вовлечены и воспроизведены с более чем удовлетворительной точностью высоковозбужденные состояния с квантовыми числами валентных колебаний вплоть до $\nu = 7$ и деформационного колебания вплоть до $\nu = 5$. Полученный результат, имея важное самостоятельное значение, является еще одним подтверждением эффективности развитого в данной работе метода определения ВМПФ молекул. Сравнение полученных нами результатов с лучшими на сегодняшний день более ранними работами (Halonen, Carrington, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4171 (1988)) и (Kozin, Jensen. *J. Mol. Spectrosc.*, **163**, 483 (1994)) показывает, что полученный нами потенциал лучше описывает колебательную структуру изотопомеров сероводорода, чем результаты обеих цитированных работ, в особенности для состояний с высокими значениями квантовых чисел. В частности, в первой из цитированных работ отклонения для некоторых из колебательных уровней достигают величин более 20 см^{-1} , во второй (несмотря на то, что значения энергий в ней приведены для значений квантовых чисел валентных колебаний только для $\nu \leq 4$) – отклонения достигают величин более 5 см^{-1} .

Как отмечалось выше, решение задачи описания спектров высокого разрешения молекул возможно на различном уровне общности. Мы уже упоминали традиционный метод эффективных операторов, который позволяет описывать вращательную структуру только отдельных совокупностей колебательных полос молекулы. Рассмотренный в данной главе метод «глобального фиттинга» представляет собой более высокий уровень описания спектров молекулы, поскольку его параметры дают возможность корректно описывать уже **всю** колебательно – вращательную структуру молекулы. В то же время, для описания колебательно – вращательных спектров иных изотопомеров молекулы даже в рамках метода «глобального фиттинга» требуется отдельный набор параметров. Наконец, самыми оптимальными являются параметры потенциальной функции, поскольку они позволяют описывать одним и тем же набором параметров колебательно – вращательные спектры всех без исключения изотопических модификаций молекулы. Иллюстрацией справедливости данного утверждения применительно к колебательной структуре служат результаты параграфа 3.4. Что касается колебательно – вращательных спектров, один из вариантов решения проблемы рассмотрен в разделе 3.5 третьей главы диссертации. Здесь рассматривается разработанный нами SPGF (Spectroscopic Potential – Global Fit) метод, практически реализованный на примере молекулы сероводорода. Метод представляет собой компиляцию развитого в главе 2 метода определения ВМПФ молекулы и метода «глобального фиттинга», описанного параграфах 3.2 – 3.3. Основу метода составляет модель, используемая в «глобальном фиттинге», но все наиболее значимые спектроскопические величины (центры полос и параметры различных колебательных резонансов, вращательные постоянные и основные колебательно – вращательные коэффициенты, основные параметры резонансов Кориолиса и основные центробежные коэффициенты) определяются в виде функций фундаментальных характеристик молекулы, то есть параметров потенциальной функции, задаваемой моделью, рассмотренной в главе 2 и разделе 3.4 данной главы.

В результате применения разработанного SPGF-метода нам впервые удалось описать колебательно – вращательную структуру (колебательно – вращательные переходы со значениями квантовых чисел $J^{\text{макс.}} = 24$ и $K_a^{\text{макс.}} = 19$) всех известных на сегодняшний день полос поглощения одновременно для всех трех основных изотопических модификаций сероводорода, H_2S , D_2S и HDS (всего более 24000 линий) с точностью сопоставимой с по-

грешностями эксперимента. При этом число параметров модели было равно 549, что несопоставимо меньше, чем при попытке описать эти экспериментальные данные, например, в модели эффективных операторов (иные методы на современном этапе не позволяют этого сделать вообще).

Как отмечалось выше, основной целью исследования, проведенного в параграфе 3.6, было выполнение расчетов потенциальной функции молекулы селеноводорода на основе экспериментальных данных о ее трех изотопических модификациях H_2Se , D_2Se и HDSe и сравнение результатов с результатами нашего же аналогичного исследования, выполненного в рамках довольно громоздкого MORBID метода. В качестве исходных данных нами были взяты те же экспериментальные данные что и при расчетах по MORBID модели. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что разработанный нами метод определения ВМПФ молекулы, дает результат не хуже чем MORBID метод, но требует несопоставимо меньше времени счета и компьютерной памяти.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию спектров высокого разрешения и на этой основе определению ВМПФ молекул H_2O и H_2CO . Эти молекулы, как и рассмотренные выше, принадлежат к молекулам типа асимметрично волчка. Основными причинами выделения этих молекул в отдельный раздел являются следующие. Молекула H_2CO , будучи так же, как H_2S и H_2Se , плоской молекулой типа асимметричного волчка, обладает важной особенностью по сравнению с двумя первыми. А именно, в ней возможны внеплоскостные (так называемые «bending») колебания, которые приводят к определенным изменениям в схеме решения основной проблемы, рассматриваемой в диссертации. Как следствие, естественным является желание проверить работоспособность общего метода и на молекулах такого типа. Что касается молекулы H_2O , то она, как известно, не является „нормальной“ из-за наличия довольно низкого потенциального барьера для деформационного колебания. Поэтому интересно оценить границы применимости развитого в диссертации подхода и для молекул такого типа.

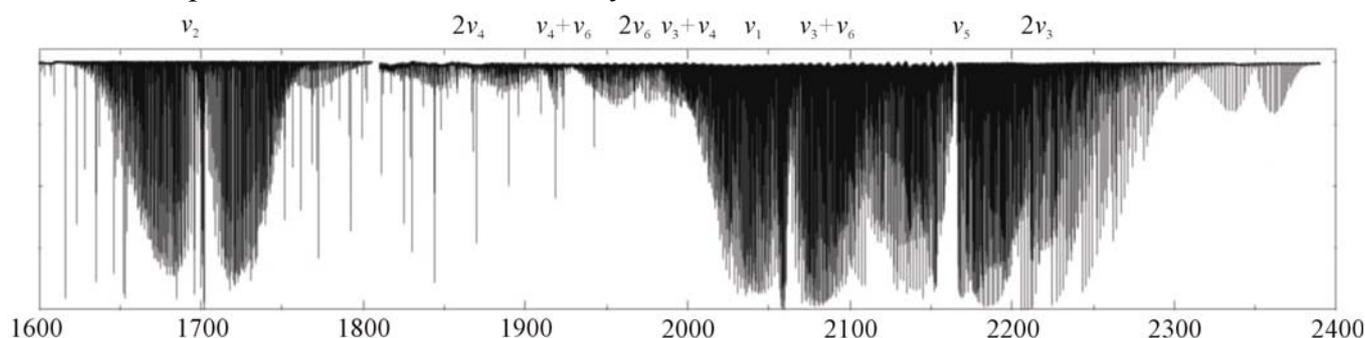


Рис. 2. Обзорный спектр молекулы D_2CO .

Первые два параграфа главы IV посвящены исследованию спектров высокого разрешения молекулы D_2CO (как упоминалось ранее, наличие высокоточной экспериментальной информации о спектрах нескольких изотопических модификаций молекулы является необходимым условием корректного определения ее ВМПФ) и определению потенциальной функции молекулы формальдегида. Колебательно– вращательные спектры D_2CO были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR в университете Оулу (Оулу, Финляндия) в диапазонах 650 – 1240 и 1780 - 2400 см^{-1} (в качестве иллюстрации спектр в диапазоне 1780 - 2400 см^{-1} приведен на рис.2), где расположены полиады из 3 и 9 сильно взаимодействующих друг с другом колебательных полос этой молекулы, соответственно.

В результате теоретического анализа экспериментального спектра было проинтерпретировано более 12000 линий указанных спектров, что позволило нам определить с вы-

сокой точностью (на уровне $0.0001 - 0.0002 \text{ см}^{-1}$) как центры полос (что является исходной информацией для задачи дальнейшего определения ВМПФ молекулы), так и колебательно – вращательные энергии всех колебательных состояний с максимальным значением квантового числа $J = 48$. Наличие сильных резонансных взаимодействий приводит к чрезвычайно запутанной картине энергетического спектра. Для ее описания требуется принять во внимание многочисленные резонансные эффекты, которые были учтены в эффективном операторе, описанном в разделе 4.1. Вместе с тем, наличие сильных резонансных взаимодействий позволило нам определить с высокой точностью несколько десятков колебательно – вращательных энергий, относящихся к запрещенной в поглощении по симметрии полосе $\nu_4 + \nu_6$, и центр этой полосы. Последнее обстоятельство должно быть особо отмечено, поскольку задача корректного определения вращательной структуры и центров запрещенных по симметрии полос решается, как правило, с большими трудностями и требует специальных исследований (по этому поводу см., в частности, главу VI данной работы).

Как показывает проведенный в разделе 4.2 анализ формул, лежащих в основе развитого в диссертации подхода к решению проблемы определения ВМПФ, этот подход является весьма универсальным. Несмотря на необходимость введения для молекулы формальдегида так называемого «booking» внеплоскостного колебания, сильно отличающегося по своим характеристикам от рассмотренных в предыдущих главах валентных и деформационных колебаний, идеология метода остается неизменной. Определенные коррективы, которые обсуждаются в 4.2, следует сделать в алгоритме расчета констант форм колебаний $l_{Na\lambda}$ и коэффициентов $C_{\lambda\dots\mu}^i$, $C_{\lambda\dots\mu}^{ij}$ в разложениях (1) и (2), а также определить зависимость «booking» колебания $\Delta\tau_{ij,k}$ от колебательных координат Q_λ :

$$\Delta\tau_{ij,k} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{ij,k} Q_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu}^{ij,k} Q_{\lambda} Q_{\mu} + \dots \quad (10)$$

Три индекса в обозначении колебания $\Delta\tau_{ij,k}$ появляются как следствие того, что он определяется как функция угла между связью С – О и плоскостью Н – С – Н.

Модифицированный на этой основе метод использовался для определения ВМПФ молекулы формальдегида. В качестве исходных данных были взяты центры 12-ти полос молекулы D_2CO из раздела 4.1 и 240 экспериментальных (определены из спектров флюоресценции) центров полос молекулы H_2CO . Как следствие решения задачи, мы определили 39 параметров модели, которые воспроизводят исходные центры 252-х полос со среднеквадратичным отклонением 0.97 см^{-1} . Как и в предыдущих разделах работы, это может считаться вполне удовлетворительным результатом.

Следующие три параграфа главы IV посвящены исследованию тонкой структуры спектров дейтерированного и дважды дейтерированного водяного пара и оценкам на этой основе параметров потенциальной функции молекулы H_2O . В разделах 4.4 и 4.5 приведены результаты теоретического анализа зарегистрированных впервые с высоким разрешением в широком спектральном диапазоне $3200 - 12900 \text{ см}^{-1}$ спектров поглощения молекул HDO и D_2O . До недавнего времени как интерпретация, так и, в особенности, дальнейший теоретический анализ в рамках модели эффективных операторов полученной из интерпретации спектров информации представляли большой интерес как с чисто академической точки зрения, так и в связи с практическими потребностями многочисленных прикладных задач. Причинами такого положения дел служили, в основном, два момента: В силу сложности и полного отсутствия какой бы то ни было регулярности, для выполнения корректной интерпретации спектров высокого разрешения водяного пара необходимо иметь хорошие предсказания положений линий. До недавнего времени единственной возможностью для такого рода предсказаний являлись результаты решения обратной

спектроскопической задачи в рамках модели эффективных операторов. В свою очередь, наличие в спектрах молекулы H_2O и ее дейтерированных модификаций многочисленных особенностей, неопределенностей и разнообразных резонансных ситуаций приводило к необходимости постоянного усовершенствования теоретической модели, положенной в основу метода эффективных операторов. В последние годы в связи с появлением работ Швенке, Теннисона и других, в которых энергетическая колебательно - вращательная структура всех изотопических разновидностей водяного пара была рассчитана с высокой точностью до значений 25000 см^{-1} на основе информации о потенциальной функции молекулы H_2O , использование эффективных гамильтонианов применительно к молекуле водяного пара, в значительной, степени потеряло смысл. Как следствие, и проблема интерпретации спектров водяного пара становится в настоящее время рутинной задачей. В то же время, на момент нашего исследования спектров D_2O и HDO количественные результаты работ Швенке и Теннисона не были широко известны, поэтому полученные результаты представляли несомненный интерес.

В параграфе 4.3 в рамках «расширенной модели локальных мод» выполнено теоретическое исследование эффекта изотопозамещения $XH_2 \rightarrow XHD$ для трехатомных плоских молекул с произвольной величиной угла между связями. Получен ряд ранее неизвестных нетривиальных соотношений между различными спектроскопическими параметрами материнской и замещенной молекул. В качестве иллюстрации, одно из полученных соотношений приведено ниже:

$$\alpha_1^z + 4\alpha_1^x = 4\sqrt{2}\alpha_1^y(1 - 2\eta^2), \quad (11)$$

где η - известная функция параметров основной изотопной модификации.

Сложность спектров как молекулы D_2O , так и HDO , резко возрастает при увеличении значений колебательных квантовых чисел рассматриваемых состояний. Поэтому для корректного описания положений колебательно – вращательных линий в высоковозбужденных состояниях нами были проведены специальные исследования и в теоретическую модель молекулы введены отличные от традиционных резонансов Ферми, Дарлингга – Деннисона и Кориолиса резонансные взаимодействия между состояниями $(v_1v_2v_3)$ и $(v_1 \pm 2v_2 \mu 2v_3 \mu 1)$, $(v_1v_2v_3)$ и $(v_1 \pm 3v_2 \mu 2v_3 \mu 2)$ и другие.

Как и в случае сероводорода, экспериментальные спектры молекул D_2O и HDO были впервые зарегистрированы с высоким разрешением на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR в университете наук и технологий Китая (Хефэй, КНР). В общей сложности в разделах 4.4 – 4.5 диссертации приведены результаты интерпретации более чем 8000 колебательно – вращательных переходов и решения соответствующих обратных спектроскопических задач для ранее не исследовавшихся с высоким разрешением 21 полос молекулы D_2O (полосы, входящие в состав полиад $\nu = \nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 + \nu_3 = \frac{3}{2}, 2, 3, \frac{7}{2}, 4, 5$) и 16 полос молекулы HDO (верхние колебательные состояния (101), (021), (210), (050), (130), (300), (111), (021), (060), (041), (201), (121), (070), (310), (150) и (230)).

Как отмечалось выше, в настоящее время потенциальная функция молекулы воды известна с настолько высокой точностью, что попытка даже ее воспроизведения на основе развитого в данной работе метода вряд ли будет успешной. Поэтому в разделе 4.6 мы, не конкурируя с результатами Швенке и Теннисона, поставили задачу проверить работоспособность разработанного в диссертации подхода к проблеме определения ВМПФ применительно к молекулам, не относящимся к “нормальным”, на примере молекулы водяного пара с использованием в качестве исходной экспериментальной информации из двух предыдущих параграфов диссертации. Не останавливаясь на деталях, отметим лишь, что результаты проведенных расчетов показали, что даже для таких молекул как водяной пар,

содержащих деформационные колебания большой амплитуды, разработанный в диссертации метод дает приемлемые результаты вплоть до значений квантового числа деформационного колебания ν , равного 6 – 7.

В пятой главе разработанный в диссертации подход применяется к существенно более сложному классу молекул, а именно, к четырехатомным молекулам аксиальной симметрии типа XY_3 . Наличие более высокой симметрии по сравнению с молекулами, рассмотренными в предыдущих главах, приводит к ряду последствий, связанных с решением основной проблемы данной диссертационной работы. Одним из следствий является усложнение теоретического анализа экспериментальных спектров и, как следствие, практической основы реализации развитого нами метода определения ВМПФ. Вместе с тем, наличие в молекуле дважды вырожденных колебаний приводит к необходимости модификации и самого метода решения проблемы.

Предметом исследования в данной главе являются молекулы (и их дейтеропродукты) PH_3 , и AsH_3 . В разделах 5.1 – 5.2 и 5.4 – 5.6 рассматриваются вопросы, связанные с выполненными нами исследованиями спектров высокого разрешения молекул PH_3 , PH_2D , PHD_2 и PD_3 . Следует заметить, что спектры низкосимметричных изотопических модификаций обеих молекул ранее практически не исследовались. Поэтому понятным является желание компенсировать отсутствие какой бы то ни было начальной информации возможностью теоретического предсказания тех или иных величин, которые бы упростили процедуру интерпретации спектров. Для решения данной проблемы нами в рамках развитого ранее «расширенного метода локальных мод» был определен целый ряд нетривиальных изотопических соотношений, связывающих спектроскопические параметры «материнской» XH_3 и низко-симметричных XH_2D , и XHD_2 модификаций. Эти вопросы рассматриваются в разделе 5.3.

Аналогичные исследования спектров молекул AsD_3 , AsH_2D и AsHD_2 представлены в разделе 5.7. В 5.8 рассмотрен развитый нами и реализованный на примере молекулы фосфина оригинальный метод определения равновесных параметров молекулы на основе анализа свойств шпуров матриц эффективных гамильтонианов молекулы и ее дейтеропродуктов модификаций. Последний параграф 5.9 посвящен определению ВМПФ молекул PH_3 , и AsH_3 .

Исследование колебательно – вращательного спектра молекулы PH_3 в нашей работе было выполнено для спектрального диапазона $2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$, где расположены колебательно – вращательные полосы двух полиад: (а) полосы $\nu_1(A_1)$, $\nu_3(E)$, $\nu_2 + \nu_4(E)$, $2\nu_4(A_1)$, $2\nu_4(E)$ и ряд существенно более слабых полос поглощения; (б) полиада, состоящая из 18 полос, наиболее интенсивными из которых являются $\nu_1 + \nu_4(E)$, $\nu_3 + \nu_4(E)$, $\nu_3 + \nu_4(A_1)$ и $\nu_3 + \nu_4(A_2)$. Как и в ряде предыдущих случаев, спектр был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR в университете наук и технологий Китая.

Поскольку молекула PH_3 обладает достаточно высокой симметрией, то для анализа ее колебательно – вращательных спектров наиболее разумно и полезно использовать эффективный гамильтониан в симметризованной форме, который может быть построен на основании результатов и теорем теории неприводимых тензорных систем:

$$H^{\text{эфф.}} = \sum_{\nu, \nu', \gamma, \gamma'} \left\{ (|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^T \otimes H_G^{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \right\}. \quad (12)$$

Здесь суммирование ведется по всем резонирующим колебательным состояниям, $|\nu\gamma\rangle$ – колебательные функции симметрии γ . Операторы $H_G^{\nu\gamma, \nu\gamma}$ диагональных блоков описывают вращательные структуры соответствующих колебательных состояний. Операторы $H_G^{\nu\gamma, \nu'\gamma'}$ ($\nu\gamma \neq \nu'\gamma'$) недиагональных блоков связаны с различного рода резонансными

взаимодействиями. Конкретный вид входящих в (12) операторов $H_{\Gamma}^{v_{\gamma}, v_{\gamma}'}$ довольно громоздок, поэтому здесь мы их не приводим. Важно, что используемый гамильтониан позволяет учесть все без исключения эффекты и взаимодействия, которые могут возникнуть в колебательно – вращательных спектрах аксиально – симметричных молекул.

Не останавливаясь подробно на деталях теоретического анализа спектра, в результате которого вращательная структура всех вышеупомянутых полос была проинтерпретирована вплоть до значений квантового числа $J = 15$, отметим лишь несколько, на наш взгляд, наиболее важных результатов. Во-первых, в плане исследования основной задачи данной диссертации, в результате теоретического анализа зарегистрированных спектров нам удалось впервые определить с высокой точностью центры полос $\nu_2 + \nu_4(E)$, $2\nu_4(A_1)$, $2\nu_4(E)$, $\nu_1 + \nu_4(E)$, $\nu_3 + \nu_4(E)$, $\nu_3 + \nu_4(A_1)$ и уточнить центры полос $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(E)$. Во-вторых, как результат корректного анализа спектра на основе использования симметризованного гамильтониана в форме (12), нам удалось обнаружить и проинтерпретировать линии запрещенной по симметрии полосы $\nu_3 + \nu_4(A_2)$. В третьих, впервые в практике спектроскопии были обнаружены и описаны a_1/a_2 расщепления для состояний $(J K a_1) / (J K a_2)$ не только для значений $K \leq 4$, но для $K = 5, 6, \dots$, вплоть до значений $K = 10$. Последние два обстоятельства являются следствием наличия в молекуле очень сильных резонансных взаимодействий, приводящих к многочисленным аномалиям в спектрах. Иллюстрация одной из многих таких аномалий, выявленных нами в результате теоретического анализа экспериментальных данных, приведена на рис. 3.

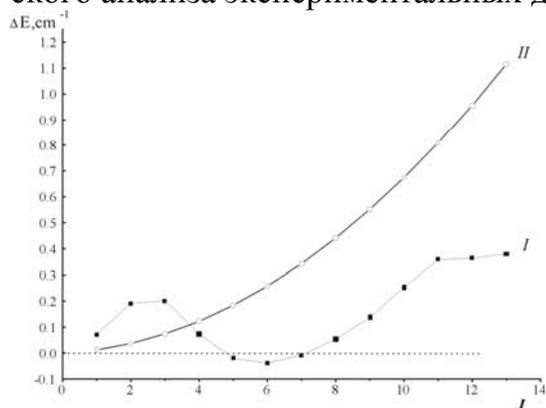


Рис. 3. Иллюстрация аномального поведения a_1/a_2 расщеплений в зависимости от величины квантового числа J для состояний $[J K=1 a_1/a_2](0002, E)$ (кривая I). Для сравнения нормальная зависимость a_1/a_2 расщеплений иллюстрируется кривой II.

Поскольку молекула фосфина является самой легкой из пирамидальных аксиально-симметричных нормальных молекул, возможность корректного применения развитого нами в главе II метода определения ВМПФ к этой молекуле будет означать возможность его корректного применения и к любой другой более тяжелой молекуле подобного типа. Вместе с тем, как уже отмечалось выше, для получения максимально правдоподобной ВМПФ необходимо иметь как можно больше экспериментальной информации о как можно большем числе изотопических модификаций. По этой причине нами были выполнены обширные исследования спектров высокого разрешения не только молекулы PH_3 , но и всех ее наиболее значимых изотопомеров.

Исследование возбужденных состояний молекулы в принципе невозможно без корректной информации о вращательной структуре основного колебательного состояния. В то же время, на момент начала нашего исследования низко-симметричных модификаций фосфина корректная информация о параметрах их основных колебательных состояний отсутствовала. Поэтому исследование спектров молекул PH_2D и PHD_2 было начато с определения корректных параметров их основных колебательных состояний. Для этого был специально зарегистрирован спектр высокого разрешения в длинноволновой области от 20 до 320 см^{-1} . Поскольку анализ спектра традиционными методами оказался невозможным, нами был разработан специальный подход, известный в настоящее время как

«метод двух пар переходов». В основу его был положен комбинационный принцип Рица. Будучи реализован в виде программ для ЭВМ, разработанный метод позволил нам с высокой точностью определить чисто вращательный спектр обеих низко-симметричных модификаций фосфина. Сказанное выше является предметом раздела 5.2.

В параграфе 5.3 рассматриваются вопросы дальнейшего развития теории изотопозамещения для молекул, удовлетворяющих модели «расширенного метода локальных мод», к которым относятся и молекулы фосфина и арсина. Не останавливаясь подробно на преобразованиях, описанных в параграфе 5.3, отметим, что результатом проведенных исследований явился целый ряд ранее неизвестных результатов, позволяющих выполнять расчеты предсказательного характера спектроскопических параметров молекул XH_2D и XHD_2 по известным экспериментальным значениям параметров значительно лучше изученных «материнских» модификаций XH_3 . При этом, как показало сравнение с реальными значениями соответствующих параметров, полученных позже из анализа экспериментальных данных, точность предсказания для различных параметров колеблется в пределах 15-25 процентов. В условиях полного отсутствия какой бы то ни было информации такая точность предсказания представляется вполне удовлетворительной. В качестве иллюстрации ниже приведено одно из полученных соотношений:

$$\alpha_6^x = \alpha_4^z = \frac{28}{9\sqrt{3}} \frac{B_e^2}{\theta\omega} (2\theta^2 - 1 + 3c/14) + \frac{16}{27\sqrt{3}} \frac{B_e^2}{\theta\omega} \left(\frac{4+9\theta^2}{4-3\theta^2} \right) \quad (13)$$

Здесь B_e и ω - равновесная вращательная постоянная и деформационная гармоническая частота молекулы XH_3 ; θ и c - известные функции параметров основной модификации. Полученные в данном параграфе результаты использовались затем в качестве предварительных оценок параметров при теоретическом анализе реальных спектров.

Разделы 5.4 и 5.5 посвящены обширным исследованиям спектров высокого разрешения молекул PH_2D и PHD_2 , зарегистрированных в университете Вупперталя (Германия) в диапазоне от 600 до 5000 см^{-1} . Предметом исследования явились 23 колебательно-вращательные полосы, соответствующие всем однократным и практически всем двукратным возбуждениям колебательных квантовых чисел в молекуле PH_2D и 6 полос ($\nu_3, \nu_4, \nu_6, \nu_1, 2\nu_1$ и $6\nu_1$) молекулы PHD_2 . Последняя была зарегистрирована на высокочувствительном лазерном фотоакустическом спектрометре университета г. Лилля (Франция). Совместное использование результатов, приведенных в разделах 5.2 и 5.3, и модифицированного для описания молекул типа XH_2D и XHD_2 эффективного гамильтониана позволило описать все зарегистрированные спектры с точностью близкой к экспериментальной, то есть на уровне 0.0001 – 0.0003 см^{-1} для Фурье-спектров и на уровне 0.002 – 0.008 см^{-1} для полосы $6\nu_1$. Анализ полученных из решения обратных спектроскопических задач результатов позволил сделать вывод, что принадлежность основной изотопической модификации XH_3 к объектам, удовлетворяющим модели локальных мод, приводит для низкосимметричных модификаций к возможности рассмотрения двух фрагментов XH_2/XD_2 и XD/XH как достаточно независимых друг от друга «квазимолекул». При этом фрагмент XH_2/XD_2 показывает свойства, характерные для трехатомных молекул, удовлетворяющих условиям модели локальных мод, а фрагмент XD/XH – свойства характерные для двухатомных молекул. Этот вывод является важным для будущих исследований высоковозбужденных колебательных состояний молекул XH_2D и XHD_2 . Выполненный здесь же теоретический анализ вращательной структуры полосы $6\nu_1$ молекулы PHD_2 , а также полос $\nu_1, \nu_3, 2\nu_1, \nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_3$ молекулы PH_2D , полностью подтвердил сделанный вывод.

Теоретическому исследованию первой оберточной $2\nu_1$ и комбинационной $\nu_1 + \nu_3$ полос полностью дейтерированной модификации PD_3 (спектр также зарегистрирован в

Вуппертале, Германия) посвящен параграф 5.6. 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. Заметим, что полосы $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ имеют разную симметрию и разность между их центрами всего 2.8 см^{-1} . Это приводит к гигантским резонансным взаимодействиям Кориолисова типа, которые должны быть учтены в модели молекулы, уже при значениях квантового числа $J = 2 - 3$. Как и в предыдущих разделах работы, теоретический анализ в рамках той же модели гамильтониана, что и для молекулы PH_3 , позволил описать зарегистрированный спектр в точности на уровне погрешностей эксперимента. В качестве интересного факта, выявленного в процессе анализа спектра, следует отметить, что полученные в результате спектроскопические параметры однозначно указывают на принадлежность молекулы PD_3 к молекулам, удовлетворяющим модели локальных мод, что априори не являлось очевидным до выполнения нашего исследования. Последнее, так же как и выше для низко-симметричных изотопических модификаций, позволяет существенно облегчить анализ спектров молекулы PD_3 в высоковозбужденных состояниях.

В параграфе 5.7 выполнено аналогичное рассмотренному выше исследование ряда впервые зарегистрированных в университете Вупперталя (Германия) спектров высокого разрешения молекул AsD_3 , AsHD_2 и AsH_2D . Не останавливаясь здесь, ввиду ограниченности объема, на деталях, заметим лишь, что, как молекулы – основные изотопические модификации фосфина и арсина, так и их различные изотопические производные обладают весьма схожими спектроскопическими свойствами. Поэтому выводы сделанные в разделе 5.7 при анализе спектров изотопомеров арсина полностью соответствуют выводам сделанным ранее при анализе спектров фосфина.

Поскольку структурные параметры, наряду с параметрами ВМПФ, являются фундаментальными характеристиками молекул, как можно более точному определению их в спектроскопии всегда уделялось особое внимание. В разделе 5.8 обсуждается предложенный нами новый подход к задаче определения равновесных параметров многоатомной молекулы. Показано, что использование свойств шпуров матриц позволяет выразить значения равновесных углов и длин связей в виде функций непосредственно экспериментальных значений колебательно–вращательных энергий нескольких изотопических модификаций молекулы. Проанализировано влияние различного рода причин, приводящих к возможным погрешностям метода. В качестве иллюстрации работоспособности, разработанный общий подход применен к задаче определения равновесной структуры молекулы PH_3 на основе полученных в предыдущих разделах результатов для молекул PH_2D и PHD_2 .

В параграфе 5.9 анализируются особенности применения развитого в диссертации подхода к решению проблемы определения ВМПФ к пирамидальным аксиально-симметричным молекулам типа XH_3 . Показано, что изменения не носят принципиального характера и сводятся к некоторым изменениям в теоретической основе подхода и алгоритме расчетов, что может рассматриваться как еще одно подтверждение универсальности развитого подхода. Модифицированный метод используется для определения реальных ВМПФ молекул фосфина и арсина. При этом в качестве исходной информации для молекулы арсина были использованы как наши собственные результаты теоретического анализа экспериментальных спектров, так и литературные данные. Что касается молекулы фосфина, то, имея в виду значительное количество новой информации по спектрам фосфина, полученной в нашей работе, в качестве исходных данных были использованы только наши результаты. Литературные же данные по спектрам молекулы PH_3 рассматривались в качестве теста предсказательной возможности полученных нами результатов. Как для молекулы фосфина, так и для молекулы арсина полученные в результате пара-

метры потенциальных функций воспроизводят исходные экспериментальные данные со средней точностью лучше, чем 1 см^{-1} . Сравнение полученных результатов с известными в литературе данными показывает вполне удовлетворительное их согласие, хотя при этом наши результаты лучше согласуются с экспериментальными данными.

Заключительная глава 6 диссертации посвящена рассмотрению еще более сложного как со спектроскопической точки зрения, так и с точки зрения применения развитого в диссертации метода, объекту – молекуле метана. Молекула метана является уже пятиатомной молекулой, причем существенно более высокой симметрии (T_d), чем рассмотренные ранее объекты, и до настоящего времени задача о корректном определении ее потенциальной функции не была решена. Причины заключаются в том, что из-за наличия в молекуле достаточно большого числа атомов (а). усложняется процедура построения ЕКЕ операторов и (б). резко возрастают размеры матрицы гамильтониана. Еще двумя немаловажными ограничениями для успешного решения задачи определения ВМПФ метана являются высокая симметрия молекулы и ограниченное количество известных данных, которые можно было бы использовать как исходную информацию в задаче определения ее ВМПФ. Поэтому в качестве первого шага нашего исследования были экспериментально зарегистрированы и теоретически исследованы спектры высокого разрешения молекул CH_3D , CH_2D_2 и CHD_3 в широком спектральном диапазоне $2700 - 6300 \text{ см}^{-1}$. Спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 HR (ZP 2001) в федеральном институте высоких технологий Швейцарии (Цюрих) при температуре 78 К. Последнее обстоятельство является важным, поскольку сильно упрощает задачу интерпретации спектра и поиска новых полос поглощения (напомним, что для решения центральной проблемы диссертации основной целью анализа спектров является не интерпретация как можно большего числа линий, а корректное определение как можно большего числа центров полос). В качестве иллюстрации сказанного на рис. 4 приведен небольшой фрагмент зарегистрированного нами спектра молекулы CH_2D_2 при температуре 78 К и, для сравнения, тот же участок спектра, зарегистрированный при комнатной температуре.

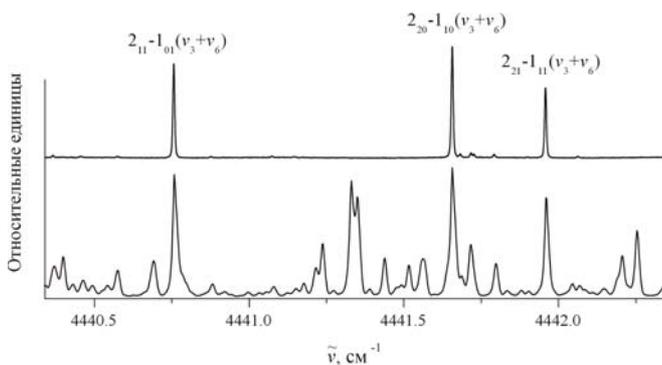


Рис.4. Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы CH_2D_2 в районе полосы v_3+v_6 : сверху спектр, зарегистрированный на спектрометре Bruker IFS 120 HR (ZP 2001), 78К; внизу – BOMEM, комнатная температура.

В результате исследования зарегистрированных спектров нами было обнаружено и описано почти 200 новых полос поглощения для молекул CH_2D_2 , CH_3D и CHD_3 . Будучи добавлены к 38 известным до нашего исследования центрам полос этих молекул, они послужили хорошей основой для решения задачи определения ВМПФ метана.

Следует заметить, что молекула метана обладает существенно более высокой симметрией, нежели рассмотренные ранее молекулы. Поэтому описанный в главе два общий метод был модифицирован с учетом этого условия, а именно, формулы и выводы, составляющие основу метода были переформулированы в терминах теории неприводимых тензорных систем. Показано, что, за исключением этого обстоятельства, вся схема решения проблемы определения ВМПФ и в этом случае претерпевает лишь небольшие изменения и, следовательно, является универсальной. Единственное принципиальное отличие рассматриваемой молекулы от исследованных ранее молекул заключается в наличии у моле-

кулы метана так называемого эффекта «redundancy», который чрезвычайно усложняет процедуру использования естественных координат. Поэтому, применительно к молекуле метана, мы использовали в теоретических расчетах координаты симметрии ΔS и получили параметры потенциальной функции, восстанавливающие исходные экспериментальные данные со средней точностью 0.8 см^{-1} . Следует заметить, что любой из известных в настоящее время аналогичных результатов не позволяет этого сделать одновременно для трех изотопических модификаций.

Наличие в молекуле метана девяти колебательных степеней свободы приводит к чрезвычайно запутанной картине даже колебательных спектров ее дейтерозамещенных модификаций, не говоря уже о колебательно-вращательной структуре. Как следствие, для выявления особенностей энергетических структур трех рассматриваемых в диссертации модификаций метана, решению основной задачи определения ВМПФ метана в главе VI предшествует теоретический анализ полученных из экспериментальных данных как колебательно – вращательных, так и чисто колебательных энергий в рамках более простых моделей, в том числе в адаптированной автором к исследованию больших совокупностей колебательных полос модели эффективных операторов.

В качестве практического приложения основного результата шестой главы, полученная нами потенциальная функция использовалась в ряде задач, которые ранее невозможно было решить ввиду различного рода причин и которые оказалось возможным устранить при наличии корректной ВМПФ метана. В диссертации, в частности, рассматриваются две из таких задач. Первая - совместный анализ 22-х сильно взаимодействующих полос молекулы CH_2D_2 , расположенных в районе $2000 - 3100 \text{ см}^{-1}$. В этом случае знание ВМПФ позволило теоретически предсказать все наиболее важные параметры данной совокупности полос (центры, вращательные и наиболее важные из резонансных параметров) и как следствие решить обратную спектроскопическую задачу, которая в течение долгого времени была не решена в полном объеме из-за наличия многочисленных и разнообразных резонансных взаимодействий и корреляций между параметрами. Второе приложение полученной в диссертации ВМПФ метана – существенно более сложная задача описания колебательно–вращательной структуры 89-ти образующих «колебательный квазиконтинуум» полос молекулы CH_2D_2 в районе $3100 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Основным моментом, позволившим решить задачу в данном случае, явилась, так же как и выше, возможность предсказания всех основных параметров модели на основе информации о полученной в диссертации потенциальной функции.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты проведенных исследований:

1. Разработан оригинальный метод определения внутримолекулярных многомерных потенциальных поверхностей многоатомных нормальных молекул на основе экспериментальной информации о колебательно – вращательных спектрах ее различных изотопических модификаций. Наряду с эффективностью разработанный метод характеризуется значительной простотой при реализации по сравнению с известными на настоящий момент аналогичными подходами и применим для молекул с произвольным числом атомов и произвольной симметрии.
2. На основе использования трансформационных свойств различных колебательных координат, использующихся в колебательно – вращательной спектроскопии многоатомных молекул, разработан метод построения точного оператора для «кинетической» части гамильтониана молекулы, который, не уступая в корректности известным в теоретической спектроскопии ЕКЕ («exact kinetic energy») операторам, в отличие от них (а). является универсальным, то есть может использоваться применительно к молекулам с любым числом атомов и симметрии; (б). существенно

- проще ЕКЕ-операторов при выполнении практических расчетов; (с). применим к любым изотопическим модификациям рассматриваемой молекулы.
3. Проведено исследование условий возможности редукции матрицы гамильтониана произвольной многоатомной молекулы и выработаны количественные критерии проведения той или иной формы редукции.
 4. Предложен и практически реализован «метод двух пар переходов», позволяющий определять вращательную структуру основного колебательного состояния для широкого класса молекул, обладающих симметрией C_s .
 5. Получила дальнейшее развитие теория изотопозамещения в многоатомных молекулах: для молекул, удовлетворяющих условиям «расширенной модели локальных мод», развит подход, позволяющий получать изотопические соотношения и предсказывать значения различных спектроскопических параметров (гармонических частот, параметров ангармоничности, вращательных постоянных и колебательно-вращательных коэффициентов, различного рода резонансных параметров) низко-симметричных изотопических модификаций по экспериментальным значениям спектроскопических параметров, как правило, существенно лучше изученных «материнских» модификаций, обладающих большей симметрией.
 6. Предсказано теоретически и затем подтверждено путем анализа экспериментальных данных, что в возбужденных колебательных состояниях фрагменты XH_2/XD_2 и XD/XH низко-симметричных изотопических модификаций аксиально-симметричных молекул XH_3 со спектроскопической точки зрения можно рассматривать как независимые. Как следствие, спектроскопические свойства молекул XH_2D и XHD_2 в высоковозбужденных состояниях подобны свойствам удовлетворяющих модели локальных мод трехатомных молекул XH_2/XD_2 , с одной стороны, и двухатомных молекул типа XD/XH , с другой стороны.
 7. Впервые при теоретическом анализе спектров молекулы PH_3 были обнаружены и описаны a_1/a_2 расщепления для состояний $(JK a_1)/(JK a_2)$ не только для значений квантового числа $K \leq 4$, но и для $K = 5, 6, \dots$, вплоть до значений $K = 10$.
 8. Применительно к молекулам симметрии C_s развит метод «глобального фиттинга». На этой основе выполнен одновременный анализ всех известных на сегодняшний день колебательно-вращательных спектров молекулы HDS.
 9. Развит и на примере трехатомных молекул $H_2S/HDS/D_2S$ практически реализован SPGF (Spectroscopic Potential – Global Fit) метод.
 10. На основе анализа впервые зарегистрированных в широком спектральном диапазоне $2800 - 6500 \text{ см}^{-1}$ охлажденных спектров высокого разрешения молекул CH_2D_2 , CH_3D , и CHD_3 получена информация о почти 200-х новых колебательно-вращательных полосах этих молекул, которая позволила корректно решить задачу определения потенциальной функции метана. На этой основе впервые выполнен совместный анализ большого числа взаимодействующих колебательно-вращательных полос молекулы CH_2D_2 .
 11. В рамках развитого общего метода определены потенциальные функции молекул различной симметрии, содержащих различное количество атомов: H_2S , H_2Se , PH_3 , AsH_3 , H_2CO и CH_4 , позволяющие одновременно описывать колебательные спектры всех изотопических модификаций соответствующих молекул.
 12. Выполнен теоретический анализ в общей сложности более чем 400 впервые зарегистрированных с высоким разрешением колебательно – вращательных полос (более 80000 линий поглощения, зарегистрированных с точностями в центах поглощения на уровне $1 - 5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) молекул H_2S , D_2S , HDS, H_2Se , D_2O , HDO, PH_3 ,

PH₂D, PHD₂, PD₃, AsH₂D, AsHD₂, AsD₃, D₂CO, CH₂D₂, CH₃D, CHD₃.

Таким образом, в диссертации решена важная научная проблема, сформулированная как «физическое обоснование модели и на этой основе разработка и практическое применение эффективного высокоточного метода определения внутримолекулярных многомерных потенциальных поверхностей многоатомных нормальных молекул»; на примере молекул различного типа симметрии, содержащих различное число атомов, показана эффективность и корректность решения этой проблемы с помощью предложенного в работе метода; разработана и практически реализована совокупность теоретических методов, направленных на теоретическое исследование современных спектров высокого разрешения многоатомных молекул с целью извлечения из них физической информации, являющейся исходной при решении проблемы определения ВМПФ молекул. Работоспособность и эффективность разработанных методов и подходов иллюстрируется многочисленными практическими приложениями к молекулам различного типа симметрии, содержащим разное число атомов.

Основные публикации по теме диссертации

1. Ulenikov O. N., Wang Xiang-huai, Onopenko G.A., **Bekhtereva E.S.**, He Sheng-gui, Hu Shui-ming, Hai Lin, Zhu Qing-shi. High Resolution Study of the First Hexad of D₂O // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 200. – P. 25–33.
2. He Sheng-gui, Ulenikov O. N., Onopenko G.A., **Bekhtereva E.S.**, Wang Xiang-huai, Hu Shui-ming, Hai Lin, Zhu Qing-shi. High Resolution Fourier Transform Spectrum of the D₂O Molecule in the Region of the Second Triad of Interacting Vibrational States // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 200. – P. 34–39.
3. Hu Shui-ming, Ulenikov O. N., Onopenko G.A., **Bekhtereva E.S.**, He Sheng-gui, Wang Xiang-huai, Hai Lin, Zhu Qing-shi. High Resolution Study of Strongly Interacting Vibrational Bands of HDO in the Region of 7600 - 8100 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 203. – P. 228–234.
4. Ulenikov O. N., He Sheng-gui, Onopenko G.A., **Bekhtereva E.S.**, Wang Xiang-huai, Hu Shui-ming, Hai Lin, Zhu Qing-shi. High Resolution Study of the (ν₁+ν₂ / 2 + ν₃ = 3) Polyad of Strongly Interacting Vibrational Bands of D₂O // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 204. – P. 216–225.
5. Zheng Jing-jing, Ulenikov O. N., Onopenko G.A., **Bekhtereva E.S.**, He Sheng-gui, Wang Xiang-huai, Hu Shui-ming, Hai Lin, Zhu Qing-shi. High Resolution Vibration - Rotation Spectrum of the D₂O Molecule in the Region Near the 2ν₁ + ν₂ + ν₃ Absorption Band // Molec. Phys. – 2001. – Vol. 99. – P. 931–937.
6. Ulenikov O. N., Hu Shui-ming, **Bekhtereva E.S.**, Onopenko G.A., Wang Xiang-huai, He Sheng-gui, Zheng Jing-jing, Zhu Qing-shi. High Resolution Fourier Transform Spectrum of HDO in the Region of 6140 - 7040 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 208. – P. 224–235.
7. Ulenikov O. N., Onopenko G.A., **Bekhtereva E.S.**, Sinitsin E.A., Bürger H., Jerzembeck W. Isotopic Effects in the XH₃ (C_{3v}) Molecules: The Lowest Vibrational Bands of PH₂D // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 208. – P. 236–248.
8. Zheng Jing-jing, Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Ding Yun, He Sheng-gui, Hu Shui-ming, Wang Xiang-huai, Zhu Qing-shi. High Resolution Rotational Analysis of Deuterated Hypochlorous Acid: Ground State, (100) and (020) Vibrational Bands // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 209. – P. 105–115.
9. Ding Yun, Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Zheng Jing-jing, He Sheng-gui, Hu Shui-ming, Wang Xiang-huai, Zhu Qing-shi. High Resolution Rotational Analysis of the Lowest D - O Overtone Bands of Deuterated Hypochlorous Acid: 2ν₁ and 3ν₁ // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 209. – P. 233–241.

10. Ulenikov O. N., Hu Shui-ming, **Bekhtereva E. S.**, Onopenko G. A., Wang Xiang-huai, He Sheng-gui, Zheng Jing-jing, Zhu Qing-shi. High Resolution Fourier Transform Spectrum of D₂O in the Region Near 0.97 μm // J. Mol. Spectrosc. – 2001. - Vol. 210. - P. 18-27.
11. Онопенко Г. А., **Бехтерева Е.С.**, Сеницын Е.А., Юрченко С. Н., Мельников В. В., Улеников О. Н. О некоторых проявлениях эффекта изотопозамещения в аксиально – симметричных молекулах: XH₃ – XH₂D // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14 – С. 134-136.
12. Онопенко Г. А., **Бехтерева Е.С.**, Сеницын Е.А., Юрченко С. Н., Мельников В. В., Улеников О. Н. Об изотопическом эффекте в XH₂ (C_{2v}) молекулах с произвольной величиной равновесного угла α_e: XH₂ - XHD // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14 – С. 212-214.
13. **Бехтерева Е.С.**, Онопенко Г. А., Сеницын Е.А., Улеников О. Н. Об определении равновесных структурных параметров PH₃ // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14 – С. 215-217.
14. Ulenikov O. N., Bürger H., and Jerzembeck W., Onopenko G. A., **Bekhtereva E. S.**, Petrunina O. L. On the Ground Vibrational States of the PH₂D and PHD₂ Molecules // J. Mol. Struct. – 2001. - Vol. 599. - P. 225-237.
15. Hu Shui-ming, Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Onopenko G. A., He Sheng-gui, Lin Hai, Cheng Ji-Xin, Zhu Qing-shi. High Resolution Fourier Transform Intra-Cavity Laser Absorption Spectroscopy of D₂O in the Region of the 4ν₁+ν₃ Band // J. Mol. Spectrosc. – 2002. - Vol. 212. - P. 89-95.
16. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Petrunina O. L., Bürger H., Jerzembeck W. High Resolution Study of the Three Lowest Infrared Bands of PHD₂ // J. Mol. Spectrosc. – 2002. - Vol. 214. - P. 1-10.
17. Ulenikov O. N., Petrunina O. L., **Bekhtereva E. S.**, Sinitsin E. A., Bürger H., Jerzembeck W. High Resolution Infrared Study of PHD₂: The P - H Stretching Bands ν₁ and 2ν₁ // J. Mol. Spectrosc. – 2002. - Vol. 215. - P.85-92.
18. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Kozinskaia V. A., Zheng Jing-jing, He Sheng-gui, Hu Shui-ming, Zhu Qing-shi, Leroy C., Pluchart L. On the Study of Resonance Interactions and Splittings in the PH₃ Molecule: ν₁, ν₃, ν₂+ν₄, and 2ν₄ Bands // J. Mol. Spectrosc. - 2002. - Vol. 215. - P. 295-308.
19. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Onopenko G. A., Sinitsin E. A. On the Determination of the Equilibrium Structure of the PH₃ Molecule // J. Mol. Spectrosc. – 2002. - Vol. 216. - P. 252-258.
20. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Khabibulina O. L., Bürger H., Jerzembeck W. Rotational Analysis of the ν₂ and 2ν₂ P - D Stretching Bands of PH₂D // J. Mol. Spectrosc. – 2003. - Vol. 217. - P. 288-297.
21. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Khabibulina O. L., Bürger H., Jerzembeck W. High Resolution Study of the ν₁/ν₅ and 2ν₁/ν₁+ν₅ P - H Stretching Bands of PH₂D // J. Mol. Spectrosc. – 2003. - Vol. 219. - P.13-29.
22. Ulenikov O. N., Yuhnik Yu. B., **Bekhtereva E. S.**, Tyabaeva N. E., H.Bürger, Jerzembeck W., Fusina L. High Resolution Fourier Transform Spectrum of PD₃ in the Region of the Stretching Overtone Bands 2ν₁ and ν₁+ν₃ // J. Mol. Spectrosc. – 2003. - Vol. 221. - P. 250-260.
23. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Homiak T. D., Huet T. R., Herregodts F., Bürger H., Jerzembeck W. High Resolution Study of the 6ν₁ P - H Stretching Band of the PHD₂ Molecule // J. Mol. Spectrosc. – 2003. - Vol. 222. - P.153-158.
24. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Kozinskaia V. A., Zheng Jing-jing, He Sheng-gui, Hu Shui-ming, Zhu Qing-shi, Leroy C., Pluchart L. High Resolution Spectrum of the ν₁+ν₄(E), ν₁+ν₄(E), ν₃+ν₄(E), ν₃+ν₄(A₁), and ν₃+ν₄(A₂) Bands of the PH₃ Molecule: Assignment and Preliminary Analysis // JQSRT – 2004. - Vol. 83. - P. 599-618.

25. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Grebneva S. V., Bürger H., Jerzembek W., Jerzembek W., Leroy C. High Resolution Study of Some Doubly Excited Vibrational States of PH₂D: The $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_5$, $\nu_2+\nu_3$, and $\nu_2+\nu_6$ Bands // J. Mol. Spectrosc. – 2004. - Vol. 226. - P.7-23.
26. Ulenikov O. N., Liu A.-W., **Bekhtereva E. S.**, Gromova O. V., Hao L.-Y., Hu S.-M. On the Study of High Resolution Rovibrational Spectrum of H₂S in the Region of 7300 - 7900 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. – 2004. - Vol. 226. - P.57-70.
27. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Sanzharov N. A., Per Jensen. A Refined Potential Energy Function for the Electronic Ground State of H₂Se // J. Mol. Spectrosc. – 2004. - Vol. 227. - P.1-12.
28. Ulenikov O. N., Liu A.-W., **Bekhtereva E. S.**, Grebneva S. V., Deng W.-P., Gromova O. V., Hu S.-M. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of H₂S in the Region of 8500 - 8900 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. – 2004. - Vol. 228. - p. 110-119.
29. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Grebneva S. V., Hollenstein H., Quack M. High Resolution Fourier Transform Spectrum of CH₂D₂ in the Region of 2350 - 2650 cm⁻¹: The Bands $\nu_5+\nu_7$, $2\nu_9$, $\nu_3+\nu_4$, $\nu_3+\nu_7$, and $\nu_5+\nu_9$ // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. - Vol.7(6). - P.1142-1150.
30. Ulenikov O. N., Hu S.-M., **Bekhtereva E. S.**, Zhu Q.-S. On the Study of High Resolution Rovibrational Spectrum of HDO in the Region of 8900 - 9500 cm⁻¹: Some Remarks about "Effective Hamiltonians" Conception // J. Mol. Spectrosc. – 2005. - Vol. 231. - P.57-65.
31. Lohilahti J., Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Horneman V.-M., Alanko S. The Fundamental Bands ν_3/ν_4 , and ν_6 of D₂¹³CO // J. Mol. Spectrosc. – 2005. - Vol. 231. - P. 108-116.
32. Leroy C., Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Onopenko G. A., Chudinova T. D. High-Resolution Study of the Six Lowest Doubly Excites Vibrational States of PH₂D // J. Mol. Spectrosc. – 2005. - Vol. 234. - P.228-237.
33. Ulenikov O. N., Liu A.-W., **Bekhtereva E. S.**, Gromova O. V., Hao L.-Y., Hu S.-M. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of H₂S in the Region of the Second Hexade // J. Mol. Spectrosc. – 2005. - Vol. 234. - P.287-295.
34. Юхник Ю.Б., **Бехтерева Е.С.** Спектр высокого разрешения AsD₃ 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.
35. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Bulavenkova A. S., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H., Quack M. High resolution spectroscopy and dynamics of the methane molecule: CH₃D isotope // Abstr. 19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy . – 2005. Salamanca, Spain. - P.N11.
36. Ulenikov O.N., Yuxhnik Yu.B., **Bekhtereva E.S.**, Bürger H. High resolution infrared study of the ν_1 and ν_3 bands, and the equilibrium structure of AsD₃ // J. Mol. Struct. – 2006. – Vol. 780-781. – P. 115–123.
37. Lohilahti J., Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Alanko S., Anttila R. High Resolution Infrared Study of D₂CO in the Region of 1780-2400 cm⁻¹: Assignment and Preliminary Analysis // J. Mol. Struct. – 2006. - Vol. 780-781. - P.182-205.
38. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Bulavenkova A. S., Leroy C., Bürger H. High Resolution Study of AsHD₂: Ground State and Three Lowest Bending Fundamental Bands, ν_3 , ν_4 , and ν_6 // J. Mol. Spectrosc. – 2006. - Vol.240. - P.102-111.
39. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Grebneva S. V., Hollenstein H., Quack M. High Resolution Ro-Vibrational Analysis of Vibrational States of A₂ Symmetry of the Dideuterated Methane CH₂D₂: States ν_5 and $\nu_7+\nu_9$ // Molec. Phys. – 2006. - Vol.104. - P.3371-3386.
40. Liu A.-W., Ulenikov O. N., Onopenko G. A., Gromova O. V., **Bekhtereva E. S.**, L. Wan, Hao L.-Y., Hu S.-M., Flaud J.-M. Global fit of the high resolution infrared spectrum of D₂S // J. Mol. Spectrosc. – 2006. - Vol.240. - P.32-44.
41. Ulenikov O.N., Liu A.-W., **Bekhtereva E. S.**, Onopenko G. A., Gromova O. V., L. Wan, Hu S.-M., Flaud J.-M. Joint ro-vibrational analysis of the HDS high resolution infrared data // J. Mol. Spectrosc. – 2006. - Vol.238. - P.23-40.

42. Юхник Ю.Б., **Бехтерева Е.С.** Исследование колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы AsD₃ в районе 1350 - 1700 см⁻¹ // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – № 2 – С. 160–164.
43. Юхник Ю.Б., **Бехтерева Е.С.**, Синицын Е.А., Булавенкова А.С. Определение потенциальной функции молекулы AsH₃ на основе экспериментальных данных // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – № 4 – С. 61–65.
44. **Bekhtereva E. S.**, Ulenikov O. N., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H., Quack M. High resolution spectroscopy and dynamics of the methane molecule: CH₂D₂ isotopomer // Abstr. 61th International Symposium on Molecular Spectroscopy . – 2006. Columbus, Ohio, USA. - P.TB02.
45. Синицын Е.А., **Бехтерева Е.С.**, Булавенкова А.С., Улеников О. Н. О прецизионном определении структурных и динамических характеристик молекулы селеноводорода на основе экспериментальных данных // Известия вузов. Радиофизика. – 2007. – № 9 – С. 1-10.
46. **Бехтерева Е.С.** Исследование колебательно – вращательного спектра молекулы CH₂D₂ в области 2000 – 3100 см⁻¹ // Известия вузов. Физика. – 2007. Деп. в ВИНТИ 23.11.2007 г. № 1091-В 2007.
47. **Bekhtereva E. S.**, Ulenikov O. N., Sinitsin E. A., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H., Quack M. On the semi-empirical determination of the methane potential energy surface // Abstr. 20th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy . – 2007. Dijon, France. - P.J30.
48. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E. S.**, Leroy C., Gromova O. V., Flaud J.-M. On the SPGF approach in asymmetric top molecules: application to the hydrogen sulfide // Abstr. 20th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy . – 2007. Dijon, France. - P.M11.
49. Ulenikov O. N., **Bekhtereva E.S.**, Gromova O. V., Homiak T. V., Bürger H. Ro-vibrational analysis of the ground and ν_3 , ν_4 , and ν_6 bands of AsH₂D // J. Mol. Spectrosc. – 2008. - Vol.248. - P.286-293.
50. Sanzharov N. A., Leroy C., **Bekhtereva E.S.**, Ulenikov O. N. On the study of the vibrational energies of arsine molecule // J. Mol. Spectrosc. – 2008. - Vol.247. - P.1-24.
51. Улеников О. Н., **Бехтерева Е.С.**, Леруа К., Громова О. В. Об определении потенциальной функции многоатомной молекулы: H₂S // Известия вузов. Физика. - 2008. - № 1 - С. 17-22.
52. **Бехтерева Е.С.** Об определении потенциальных функций H₂CO, PH₃ и CH₄ на основе экспериментальных данных // Известия вузов. Физика. – 2008. – № 2 – С. 58-63.