

На правах рукописи

Мельников Владлен Владимирович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ЯВЛЕНИЙ В МОЛЕКУЛАХ XH_2 , XH_3 , HCN и CNN**

01.04.02 – теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2004

Работа выполнена на кафедре квантовой теории поля Томского государственного университета

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры оптики ТГУ
Улеников Олег Николаевич

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник Института
оптики атмосферы СО РАН
Быков Александр Дмитриевич

Доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой теоретической
физики ТГУ, профессор
Шаповалов Александр Васильевич

Ведущая организация: Институт сильноточной электроники СО
РАН, г. Томск

Защита состоится 18 марта 2004 г. в 16.30 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.267.07 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан 12 февраля 2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Ивонин И.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Молекулярные спектры являются уникальным источником информации о характере межмолекулярных взаимодействий, энергетических состояниях и физико-химических свойствах молекул. Знание спектроскопической информации необходимо для успешного решения широкого круга прикладных задач физики, химии, астрофизики, медицины и других отраслей науки и техники.

В основные задачи молекулярной спектроскопии входят регистрация и анализ молекулярных спектров, и, в конечном счете, пополнение банков спектральных данных. Современный уровень развития техники позволяет получать высокоточную информацию о параметрах спектральных линий, что дает возможность более детального исследования физических явлений в молекулах. Вместе с тем, для анализа и описания спектров высокого разрешения, необходимо расширение нашего представления о характере молекулярных процессов, учет все более тонких взаимодействий, более точное определение молекулярных параметров, что, в свою очередь, влечет за собой усложнение теоретических моделей и методов вычисления.

Основной проблемой анализа молекулярных спектров является разработка методов решения и практическая реализация обратной спектроскопической задачи, которая заключается в интерпретации спектральных линий и извлечении количественной информации о структурных свойствах молекул из экспериментальных данных. Результатом решения обратной задачи также является набор параметров эффективных гамильтонианов, так называемых спектроскопических постоянных, которые описывают спектры в отдельных областях шкалы длин волн.

При решении обратной спектроскопической задачи одним из основополагающих моментов является выбор корректной модели для описания исследуемой молекулы. Основой для построения таких моделей может стать, в частности, учет особенностей структуры молекулы, например специфики формы потенциальной функции, отношения масс ядер и т.д. Одним из подобных подходов является активно развиваемый в последние годы метод локальных мод [1], успешное применение которого к молекулам типа XH_n ($n=2,3,4$) с относительно тяжелым ядром X , показало его высокую эффективность и хорошие предсказательные свойства при исследовании высоко-возбужденных валентных колебательных состояний. Для таких молекул удачная математическая модель [2] позволила получить простые соотношения между различными спектроскопическими постоянными, а значит существенно уменьшить количество независимых параметров, необходимых для корректного решения обратной спектроскопической задачи.

Зачастую, при анализе спектров, приходится сталкиваться с дефицитом именно экспериментальных данных. В то же время, другие изото-

пические модификации исследуемой молекулы весьма близки к исходной по своим физико-химическим свойствам вследствие идентичности их электронных структур, что, в свою очередь, определяет наличие связей между параметрами, характеризующими различные изотопомеры. В этом случае выявление и исследование связей между спектроскопическими параметрами различных изотопических модификаций может оказаться дополнительным источником необходимой информации. С другой стороны, знание связей между молекулярными и спектроскопическими постоянными позволяет проводить исследование всего ряда изотопомеров на основе данных лишь для одного из них. Если, к тому же, рассматриваемая система принадлежит семейству молекул удовлетворяющих приближению локальных мод, то, следует ожидать, что и в других ее изотопических модификациях будут проявляться характерные для таких молекул эффекты.

Как было уже отмечено, современная аппаратура позволяет регистрировать молекулярные спектры с довольно высоким разрешением. Однако, существует большое число слабо или совсем неизученных молекулярных систем, многие из которых пока не могут быть исследованы экспериментально или точность и условия эксперимента позволяют произвести лишь качественную оценку отдельных характеристик. Такие молекулы могут быть исследованы только теоретически, и моделирование их спектров требует ресурсоемких численных вычислений.

Цель работы. В соответствии с вышесказанным целью настоящей работы является развитие и практическая реализация методов исследования спектров молекул на основе теоретических и полуэмпирических молекулярных моделей, конкретная реализация которой заключалась в решении следующих задач:

- дальнейшее развитие и применение метода локальных мод;
- исследование эффекта изотопозамещения в нелинейных молекулах типа XH_2 и XH_3 с относительно тяжелым ядром X ($\text{X}=\text{O}, \text{P}, \text{S}, \dots$);
- исследование явления кластеризации колебательно-вращательных энергий в молекулах XH_2 на примере молекулы H_2S ;
- анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$;
- расчет и исследование электронной структуры молекулы CNN; моделирование колебательно-вращательного спектра основного электронного состояния.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Получены соотношения, позволяющие предсказывать параметры эффективного колебательно-вращательного гамильтониана дейтерированных модификаций молекул типа XH_2 и XH_3 .

- Найдены VRI-кривые¹ на потенциальных поверхностях молекул H_2S и H_2Se .
- Впервые проведен анализ спектра высокого разрешения молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ в области переходов между сильновозбужденными деформационными колебательными состояниями.
- Рассчитаны силовые постоянные, параметры электрического дипольного момента и ряд других структурных параметров молекулы CNN в основном электронном состоянии. Впервые получен синтетический колебательно-вращательный спектр и предсказаны спектроскопические постоянные. Исследованы ранее неизвестные свойства электронной структуры молекулы.

Научная ценность и практическая значимость работы определяются следующим:

- Использование найденных соотношений между молекулярными и спектроскопическими параметрами молекул типа XH_n ($n=2,3$) и их изотопомеров может существенно упростить решение спектральной задачи для молекул такого класса.
- В процессе выполнения работы создан пакет программ с использованием системы компьютерной алгебры MAPLE, который позволяет рассчитывать структурные параметры и находить соотношения между спектроскопическими постоянными различных изотопомеров молекул удовлетворяющих “расширенному” приближению локальных мод. Добавлен модуль анализа и отбора главных конфигурационных функций к пакету программ осуществляющих неэмпирический расчет электронных структур молекул методом MRD-CI [4].
- Полученные в результате выполнения работы высокоточные значения для 339 спектроскопических постоянных молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ позволяют существенно пополнить существующие банки спектроскопической информации.
- Качественное исследование структуры энергетических уровней и анализ колебательно-вращательных волновых функций позволили удачно и наглядно проиллюстрировать квантовомеханическую природу явления кластеризации вращательных энергетических уровней на примере основного колебательного состояния и триады резонирующих состояний $\nu_1/\nu_3/2\nu_2$ в молекуле H_2S .
- Рассчитанные значения структурных и энергетических параметров молекулы CNN дают возможность исследовать физико-химические явле-

¹VRI-кривая – англ. valley-ridge inflection curve [3].

ния в этой молекуле и имеют важное значение для решения прикладных задач. Предсказанные параметры спектральных линий существенно упрощают планирование и настройку схемы эксперимента.

Положения, выносимые на защиту:

1. Показано, что использование приближения локальных мод в сочетании с теорией изотопозамещения позволяет с удовлетворительной точностью предсказывать молекулярные и спектроскопические постоянные изотопозамещенных модификаций молекул XH_2 и XH_3 .
2. Доказано, что хорошей моделью, описывающей спектры молекулы XH_2 с тяжелым атомом X ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в состояниях с большими значениями углового момента J ($J > J_{\text{кр}}$), является суперпозиция двух симметрических волчков в одинаковых энергетических состояниях, оси которых пересекаются под углом $2\beta \simeq 90^\circ$.
3. Установлено, что сравнимое с точностью эксперимента теоретическое описание возбужденных деформационных колебательных состояний молекулы HCN возможно только при учете сильного колебательно-вращательного взаимодействия.
4. На основе неэмпирических расчетов установлено, что несмотря на кажущуюся простоту (всего три легких атома из второго периода системы химических элементов Д.И. Менделеева), молекула CNN является сложной системой с двадцатью сильно взаимодействующими электронами и, как следствие, обладает неординарной для такого класса молекул структурой энергетических уровней.

Внедрение результатов. Полученные в диссертационной работе результаты используются в учебном процессе при чтении курсов лекций “Современные проблемы молекулярной спектроскопии” и “Физика атомов и молекул” на физическом факультете Томского государственного университета.

Апробация работы. Результаты, положенные в основу диссертации, доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: XVI международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 1999 г., Дижон, Франция; Всероссийская конференция молодых ученых, 2000 г., Томск; XVI международная конференция по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 2000 г., Прага, Чехия; XVII международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 2001 г., Анхем, Голландия; XVII международная конференция по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 2002 г., Прага, Чехия; XVII международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 2003 г., Дижон, Франция.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в двенадцати печатных работах, перечисленных в заключительной части автореферата.

Вклад автора. При получении результатов настоящей работы автором внесен существенный вклад, который заключался в его активном участии на всех этапах работы, включая постановку задачи, разработку и реализацию методов исследования, написание программ на C/C++ и системе компьютерной алгебры MAPLE, получение и апробацию формул, доклад и обсуждение основных результатов. Большая часть работ, лежащих в основе диссертации, выполнены в соавторстве с Улениковым О.Н., Юрченко С.Н. и Кваппом В.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 110 страницах и содержит список литературы из 105 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цели работы, защищаемые положения, научная и практическая значимость работы, приведены структура и содержание диссертации.

Первая глава носит обзорный характер и содержит, необходимые для понимания оригинальной части работы, сведения из теории многоатомных молекул. Здесь рассматривается задача построения корректного гамильтониана молекулы и методы решения соответствующего стационарного уравнения Шредингера. В первом параграфе обсуждается понятие о молекулярных потенциальных поверхностях и методы их расчета, рассмотрен метод конфигурационного взаимодействия. Рассматривается схема перехода от декартовой к молекулярной системе координат, в которой колебательно-вращательный гамильтониан невырожденного электронного состояния нелинейной молекулы имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \hat{P}_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_{\alpha} - \hat{G}_{\alpha})(\hat{J}_{\beta} - \hat{G}_{\beta}) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V, \quad (1)$$

где \hat{J}_{α} и \hat{G}_{α} – операторы компонент полного и колебательного угловых моментов соответственно, $\hat{G}_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^{\alpha} Q_{\lambda} \hat{P}_{\mu}$, $\mu_{\alpha\beta}$ – элементы матрицы обратных моментов инерции, $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ – постоянные Кориолиса. Потенциальная функция может быть представлена в виде ряда,

$$V = \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\mu\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\xi} K_{\lambda\mu\nu\xi} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} Q_{\xi} + \dots; \quad (2)$$

здесь ω_λ и $K_{\lambda\mu\nu\dots}$ – гармонические частоты и ангармонические постоянные. Постоянные Кориолиса $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ зависят только от масс ядер и констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$, которые связывают декартовы координаты атомов молекулы и нормальные колебательные координаты Q_λ .

Во втором параграфе рассматривается задача решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) методом эффективных операторов, который заключается в использовании преобразования Ван-Флека в проекционной формулировке [5]. В этом случае эффективный гамильтониан записывается в следующем виде:

$$\tilde{H}^{\text{эфф}} = \sum_{v,v' \in \Omega} |v\rangle\langle v'| \langle v|\tilde{H}|v'\rangle = \sum_{v,v' \in \Omega} |v\rangle\langle v'| \tilde{H}_{vv'}, \quad (3)$$

где Ω – пространство резонирующих и вырожденных состояний. Операторы $\tilde{H}_{vv'}$ могут быть записаны в виде ряда по степеням операторов компонент углового момента \hat{J}_α ,

$$\tilde{H}_{vv'} = C^{(vv')} + \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{(vv')} \hat{J}_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}^{(vv')} \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma} C_{\alpha\beta\gamma}^{(vv')} \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} \hat{J}_{\gamma} + \dots \quad (4)$$

Коэффициенты разложения в (4) обычно называются спектроскопически постоянными. При $v = v'$ выражения (4) дают вращательные операторы диагональных блоков эффективной “матрицы” (3). Величины $C^{(vv)}$ описывают основные вклады колебательных энергий соответствующих состояний; $C_{\alpha\alpha}^{(vv)}$ называются вращательными постоянными; $C_{\alpha\beta\gamma}^{(vv)}$, $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(vv)}$ и т.д. описывают центробежные эффекты различного порядка и различного рода расщепления энергетических уровней. При $v \neq v'$ (4) дают вращательные операторы недиагональных блоков эффективной “матрицы” (3), а параметры $C_{\alpha\beta\dots}^{(vv')}$ называются резонансными.

При решении колебательно-вращательного уравнения Шредингера методом эффективных операторов, естественно, учитываются как свойства симметрии молекулы, так и вопросы связанные с редукцией гамильтониана, которым посвящена заключительная часть данного параграфа.

В третьем параграфе приводятся основные положения теории изотопозамещения. В четвертом параграфе рассматривается сущность приближения локальных мод и его “расширения”.

Вторая глава посвящена исследованию эффекта изотопозамещения в молекулах типа $\text{XH}_2(C_{2v})$ и $\text{XH}_3(C_{3v})$ с относительно тяжелым ядром X. В первом параграфе рассматривается случай изотопозамещения типа $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$ в “расширенном” приближении локальных мод, где расширение традиционного приближения заключается в произвольности равновесного валентного угла между связями. Во втором параграфе рассматривается изотопозамещение типа $\text{XH}_3 \rightarrow \text{XH}_2\text{D}$ и $\text{XH}_3 \rightarrow \text{XHD}_2$ в приближении

локальных мод. Для всех рассмотренных случаев изотопозамещения проведен анализ структурных параметров и определены соотношения между молекулярными и спектроскопическими постоянными “материнской” и замещенными модификациями молекул (вплоть до вкладов порядка α^4). На примере молекул H_2O и PH_3 проиллюстрирована работоспособность полученных формул.

Например, для молекулы XH_2D получены следующие выражения для квадратичных центробежных постоянных:

$$\Delta'_J = \frac{2}{81} \frac{B_e^3(117\theta^2 + 4)}{\theta^2\omega'^2}, \quad \Delta'_{JK} = -\frac{2}{81} \frac{B_e^3(191\theta^2 - 108)}{\theta^2\omega'^2}, \quad (5)$$

$$\Delta'_K = \frac{4}{81} \frac{B_e^3(73\theta^2 - 52)}{\theta^2\omega'^2}, \quad \delta'_J = -\frac{1}{81} \frac{B_e^3(45\theta^2 - 4)}{\theta^2\omega'^2}, \quad (6)$$

$$\delta'_K = \frac{2}{81} \frac{B_e^3(89\theta^2 - 68)}{\theta^2\omega'^2}; \quad (7)$$

здесь используются обозначения: $\omega \equiv \omega' = (\omega_1 + \omega_3)/2$, $\omega'' = (\omega_2 + \omega_4)/2$, $\theta \equiv \omega''/\omega'$, где величины без штриха относятся к “материнской” молекуле XH_3 . Квадратичные центробежные постоянные являются параметрами симметризованного эффективного вращательного оператора (3) молекулы типа асимметричный волчок [6],

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{vv} = E_v + \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2 - \Delta_J (\hat{j}^2)^2 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \\ - \frac{1}{2} \left\{ (\delta_J \hat{J}^2 + \delta_K \hat{J}_z^2), (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \right\} + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

где B_{β}^v – эффективные вращательные постоянные,

$$B_{\beta}^v = B_{\beta}^e - \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\beta} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (9)$$

α_{λ}^{β} – колебательно-вращательные параметры.

Формулы подобные выражениям (5)–(7) позволяют проводить оценки предсказательного характера для рассматриваемых изотопомеров на основе информации о параметрах “материнских” молекул.

В третьей главе представлены результаты качественного исследования явления кластеризации колебательно-вращательных энергетических уровней [7] в молекулах XH_2 . Эксперимент и теоретические исследования показали, что для таких молекул с тяжелым атомом X ($X=\text{S}, \text{Se}$,

Те) при больших значениях углового момента J ($J > J_{\text{кр}}$) колебательно-вращательные энергетические уровни формируют группы из четырех квазивырожденных состояний, будем называть их 4-кластеры или просто кластеры. Жилинский и Павличенков [7] развили теорию этого явления, которое они назвали критическим, и показали на примере изолированного колебательного состояния, что при вырождении энергетических уровней нарушается симметрия системы, а в классическом пределе возникают бифуркации траекторий вектора углового момента. Йенсен, Османн и Козин [8] провели анализ явления формирования 4-кластеров в молекулах H_2S , H_2Se и H_2Te на основе MORBID [9] вычислений.

В данной главе рассматривается явление кластеризации энергетических уровней в основном колебательном состоянии, а также в триаде резонирующих состояниях $\nu_1/\nu_3/2\nu_2$ в молекуле H_2S методом эффективных операторов. Здесь проводится анализ структуры энергетических уровней и колебательно-вращательных волновых функций вышеупомянутых состояний. Показано, что колебательно-вращательные волновые функции могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} \Psi_{N_{vib}Jk}^{(i)} = \sum_{\tilde{N}_{vib} \in \Omega} \sum_{N'_{vib}} C_{N'_{vib}}^{\tilde{N}_{vib}Jk} |N'_{vib}\rangle \times \left[a^{(i)} R_y^{+\beta} |J, k\rangle + b^{(i)} R_y^{+\beta} |J, -k\rangle + \right. \\ \left. + c^{(i)} R_y^{-\beta} |J, k\rangle + d^{(i)} R_y^{-\beta} |J, -k\rangle \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где $R_y^{\pm\beta}$ – оператор поворота вокруг перпендикулярной плоскости молекулы оси y на угол $\beta \simeq 45^\circ$,

$$R_y^{\pm\beta} |J, k\rangle = \sum_{k'=-J}^J D_{k'k}^J(0, \pm\beta, 0) |J, k'\rangle. \quad (11)$$

Следует заметить, что волновые функции (10) содержат на $2J$ неизвестных коэффициентов меньше, чем функции

$$\Psi_{N_{vib}Jk_a k_c}(q_1, q_2, q_3; \theta, \varphi) = \sum_{N'_{vib}} \sum_{k'=-J}^J C_{N'_{vib}k'}^{N_{vib}Jk_a k_c} |N'_{vib}\rangle |J, k'\rangle, \quad (12)$$

которые являются общим случаем, решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) и представляют суперпозицию волновых функций гармонического осциллятора и симметрического волчка.

Для того чтобы проверить эквивалентность функций (10) и (12), с использованием метода наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты функций (10), в том числе и угол поворота β , относительно коэффициентов функций (12), которые, в свою очередь, получены численным

решением колебательно-вращательного уравнения Шредингера. Расчеты показали, что для $29 \leq J \leq 33$ максимальная сумма квадратов разностей коэффициентов функций (10) и (12) не превышает 0.002, а соответствующие энергии различаются не более чем на 20 см^{-1} , из чего можно заключить, что представление молекулы как симметричного волчка с двумя осями симметрии является хорошей моделью и объясняет вырождение четырех колебательно-вращательных термов.

В работе [10] было сделано предположение о наличии связи между VRI-точками на потенциальных поверхностях и явлением кластеризации в трехатомных нелинейных молекулах. Во втором параграфе данной главы предлагается исследование потенциальных гиперповерхностей основного электронного состояния молекул H_2S и H_2Se на наличие VRI-точек. Показано, что VRI-точки рассматриваемых молекул энергетически лежат далеко за пределами явления 4-кластеризации и скорее всего играют важную роль при диссоциации $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS} + \text{H}$.

Интересным фактом является, что рассматриваемое в данной главе явление кластеризации наблюдается только для трехатомных молекул удовлетворяющих приближению локальных мод, т.е. можно сказать, что вырождение состояний в таких молекулах является свойством выбранной молекулярной модели. Во второй главе диссертации было продемонстрировано, что изотопозамещенные модификации молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод, также обладают схожими с “материнскими” молекулами свойствами. Возникает вопрос, как будет вести себя молекула ХНД в состояниях с большим значением углового момента J . Оказывается, что уже при $J \gtrsim 7$ для молекулы НДС наблюдается аналогичное явление. Молекула также ведет себя как симметричный волчок, только уже с одной осью симметрии направленной вдоль связи SD, и модельные колебательно-вращательные волновые функции могут быть записаны в следующем виде:

$$\Psi_{N_{vib}Jk}^{(i)} = \sum_{\tilde{N}_{vib} \in \Omega} \sum_{N'_{vib}} C_{N'_{vib}}^{\tilde{N}_{vib}Jk} |N'_{vib}\rangle \times \left[a^{(i)} R_y^{+\beta} |J, k\rangle + b^{(i)} R_y^{+\beta} |J, -k\rangle \right], \quad (13)$$

где β – угол между главной осью инерции z и связью SD ($\beta \simeq 45^\circ$).

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты проведенного анализа спектра испускания молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ в области переходов между сильновозбужденными деформационными колебательными состояниями. В первом параграфе приведены формулы для матричных элементов колебательно-вращательного гамильтониана вплоть до вкладов $\propto 6$. Во втором параграфе данной главы рассмотрены вопросы интерпретации спектральных линий и описаны этапы фитинга молекулярных и спектроскопических постоянных.

Спектр испускания молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ весьма насыщен, поэтому, при

его интерпретации необходимо иметь возможность тщательной проверки найденных переходов. Для проверки некоторых проинтерпретированных линий были использованы ранее полученные спектроскопические постоянные, а также постоянные полученные при предварительном фитинге. Из-за плотности исследуемого спектра нередко возникала ситуация, когда, независимо от точности предсказания, в спектре всегда находилась “подходящая” линия. Поэтому для контроля интерпретации использовались следующие критерии: интенсивность, расщепление уровней из-за l -резонанса, среднее квадратическое отклонение при фитинге и “плавное” изменение колебательно-вращательных постоянных для разных колебательных квантовых чисел. Из характера интенсивностей примерно известно насколько сильны должны быть те или иные переходы. Если рассматриваемый переход слишком сильный, то это может быть результатом наложения с другим переходом, но если переход слишком слаб или совершенно отсутствует, то можно заключить, что вся рассматриваемая полоса проинтерпретирована ложно. В некоторых случаях правильность интерпретации можно было проверить наличием расщепления e и f уровней (принято делить вырожденные колебательные состояния линейных молекул на e и f уровни, где символы e и f обозначают четность состояния), так называемое l -удвоение, которое возникает при довольно больших значениях J . Даже при грубой оценке величины константы l -резонанса, значение J , при котором уровни с $l > 1$ начинают расщепляться, получается достаточно точно.

Экспериментальные значения для волновых чисел переходов

$$\nu_{\text{экс}} = T(v, l, J)' - T(v, l, J)'', \quad (14)$$

были рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов. Значениями термов $T(v, l, J)$ являются соответствующие собственные значения гамильтониана молекулы. Как правило большинство найденных переходов, которые были использованы в фитинге, имеют среднее квадратическое отклонение 0.0004 см^{-1} или меньше. Среднее квадратическое отклонение для слабых переходов обычно немного больше этой величины. Линии у которых среднее квадратическое отклонение было больше чем $\pm 0.0012 \text{ см}^{-1}$ были исключены из фитинга.

Исследуемый спектр молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ содержит 10150 линий, из которых 8669 были использованы в фитинге. В итоге было найдено 339 спектроскопических постоянных 46-ти проинтерпретированных колебательно-вращательных полос. Значения для рассчитанных параметров приведены в семи таблицах.

В заключительной части второго параграфа, в качестве иллюстрации эффекта изотопозамещения в молекуле HCN , проводится сравнение

некоторых молекулярных постоянных для “материнской” молекулы и изотопомеров $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, $\text{D}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ и DCN .

Пятая глава содержит результаты впервые выполненного теоретического исследования колебательно-вращательных состояний основного электронного состояния, а также структуры нескольких возбужденных электронных состояний молекулы CNN . Глава разбита на параграфы согласно этапам проведенного исследования. Сначала, MRD-CI методом в рамках приближения Борна-Оппенгеймера, рассчитываются и анализируются электронные энергии и матричные элементы электрического дипольного момента для различных конфигураций ядер молекулы. Далее полученные значения энергий используются в фитинге потенциальной функции следующего вида:

$$V(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta\alpha) = F_0 + \sum_{i,j} F_{\underbrace{11..1}_i \underbrace{22..2}_j} y_1^i y_2^j, \quad (15)$$

где

$$F_{11..1 \ 22..2} = \sum_n f_{11..1 \ 22..2}^{(n)} (1 - \cos \Delta\alpha)^n, \quad y_k = 1 - \exp(-\alpha_k \Delta r_k); \quad (16)$$

матричные элементы компонент электрического дипольного момента на электронных волновых функциях были выбраны в следующем виде:

$$\mu_p(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta\alpha) = \sum_{i,j,k} \mu_{ijk}^{(p)} \Delta r_1^i \Delta r_2^j (1 - \cos \Delta\alpha)^k, \quad (17)$$

$$\mu_q(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta\alpha) = \sin \Delta\alpha \sum_{i,j,k} \mu_{ijk}^{(q)} \Delta r_1^i \Delta r_2^j (1 - \cos \Delta\alpha)^k. \quad (18)$$

Затем, с помощью метода MORVID, рассчитанные силовые постоянные $f_{11..1 \ 22..2}^{(n)}$, параметры α_1 и α_2 , равновесные длины связей r_1^e и r_2^e , и параметры компонент дипольного момента используются для моделирования колебательно-вращательного спектра.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Основные результаты работы

В диссертационной работе рассмотрен ряд вопросов, связанных с исследованием некоторых явлений в молекулах XH_mD_n ($m+n=2,3$), HCN и CNN . Получены следующие результаты:

1. Усовершенствован и реализован аналитический метод исследования эффекта изотопозамещения в молекулах типа XH_2 и XH_3 с относительно тяжелым ядром X ($X=O, P, S, \dots$). Развиваемый метод основан на использовании “расширенного” приближения локальных мод в сочетании с теорией изотопозамещения и позволяет существенно расширить границы применимости приближения локальных мод. Показано, что между молекулярными и спектроскопическими параметрами молекул рассматриваемых классов и их изотопомеров существуют простые соотношения, которые позволяют предсказывать значения таких постоянных для изотопозамещенных модификаций молекул даже при полном отсутствии экспериментальной информации об этих модификациях. Таким образом, знание полученных соотношений может существенно упростить решение спектральной задачи.

2. Выполнено качественное исследование явления кластеризации колебательно-вращательных энергетических уровней при больших значениях углового момента J ($J > J_{кр}$) основного колебательного состояния и триады состояний $\nu_1/\nu_3/2\nu_2$ в молекуле H_2S . Рассчитана энергетическая структура и проведено преобразование колебательно-вращательных волновых функций для вырожденных состояний. Редуцированные волновые функции (10), полученные интерпретацией классической модели, с хорошей точностью совпадают с общими колебательно-вращательными функциями (12). Таким образом, можно заключить, что при $J > J_{кр}$ четырехкратно вырожденные состояния молекулы представляют собой суперпозицию двух одинаковых симметрических волчков, оси которых расположены под углом β к главной оси инерции z . В рамках исследования явления кластеризации, найдены VRI-кривые на потенциальных поверхностях молекул H_2S и H_2Se . Обсуждена связь между явлением кластеризации, изотопическим эффектом и приближением локальных мод. Результаты проведенного анализа позволяют представить природу “гиродинамики” молекулы и расширить понимание явления кластеризации колебательно-вращательных энергетических уровней в молекулах XH_2 .

3. Впервые проведен анализ спектра высокого разрешения молекулы $H^{13}C^{15}N$ в области переходов между сильновозбужденными деформационными колебательными состояниями ($400 \div 850 \text{ см}^{-1}$). Рассчитаны значения для 339 молекулярных и спектроскопических постоянных, знание которых позволяет воспроизвести спектр молекулы в рассматриваемом диапазоне длин волн со сравнимой с погрешностью эксперимента точностью.

4. Для молекулы CNN в основном электронном состоянии рассчитаны силовые постоянные, параметры электрического дипольного момента и ряд других структурных параметров. Впервые получен синтетический колебательно-вращательный спектр и предсказаны спектроскопические

постоянные. Исследованы ранее неизвестные свойства электронной структуры молекулы. Рассчитанные значения структурных и энергетических параметров имеют важное значение при изучении физико-химических процессов в межзвездном пространстве и земной атмосфере.

Список цитируемой литературы

- [1] Jensen P. An introduction of the theory of local mode vibrations // *Molec. Phys.* – 2000. – Vol. 98. – P. 1253-1285.
- [2] Ulenikov O.N., Tolchenov R.N. and Qing-shi Zhu. “Expanded” local mode approach for XY_2 (C_{2v}) molecules // *Spectrochim. Acta.* – 1996. – Part A. – Vol. 52. – P. 1829-1841.
- [3] Ramquet M.-N., Dive G., and Dehareng D. Critical points and reaction paths characterization on a potential energy hypersurface // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 112. – P. 4923-4934.
- [4] Krebs S., Buenker R.J. A new table-direct configuration interaction method for the evaluation of hamiltonian matrix elements in a basis of linear combinations of spin-adapted functions // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 103(13). – P. 5613-5629.
- [5] Jorgensen F., Pedersen T. Projector formulation for Van Vleck transformation // *Mol. Phys.* – 1974. – Vol. 27(1). – P. 33-47.
- [6] Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric top molecules. // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46(5). – P. 1935-1949.
- [7] Жилинский Б.И., Павличенков И.М. Критические явления во вращательных спектрах // *ЖЭТФ.* – 1987. – № 92. – С. 387-403.
- [8] Jensen P., Osmann G., Kozin I.N. The formation of four-fold rovibrational energy clusters in H_2S , H_2Se , and H_2Te // *Vibration-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics*, Vol. 9 / Ed. by D. Papousek. – World Scientific, Singapore, 1997. P. 298-351.
- [9] Jensen P. A New Morse Oscillator-Rigid Bender Internal Dynamics (MORBID) Hamiltonian for Triatomic Molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 1988. – Vol. 128. – P. 478-501.
- [10] Hirsch M., Quapp W. and Heidrich D. The set of valley-ridge inflection points on the potential energy surface of water // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 1. – P. 5291-5300.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Ulenikov O.N., Yurchenko S.N., Melnikov V.V. and Sinitsin E.S. On isotope effect in the $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$ molecules with an arbitrary value of equilibrium interbond angle // Abst. Sixteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon. – 1999.
2. Мельников В.В. Использование расширенного метода локальных мод при решении спектроскопических задач для молекул типа ZXY_2 (C_{2v}) // Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых, Томск. – 2000.
3. Ulenikov O.N., Yurchenko S.N., Melnikov V.V. and Sinitsin E. On the isotopic substitution in Local Mode $\text{XY}_3(C_{3v})$ molecules // Abst. The Sixteenth International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. – 2000.
4. Melnikov V.V., Sinitsin E., Bekhtereva E.S., Ulenikov O.N. and Yurchenko S.N. On isotope effect in $\text{XH}_3 \rightarrow \text{XH}_2\text{D}$ molecules with an arbitrary value of the equilibrium interbond angle // Abst. Seventeenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy, University of Nijmegen, Papendal. – 2001.
5. Онопенко Г.А., Сеницын Е.А., Юрченко С.Н., Мельников В.В., Бехтерева Е.С., Улеников О.Н. О некоторых проявлениях эффекта изотопозамещения в аксиальносимметричных XH_3 (C_{3v}) молекулах: $\text{XH}_3 \rightarrow \text{XH}_2\text{D}$ // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14(2). – Р. 134-136.
6. Онопенко Г.А., Бехтерева Е.С., Мельников В.В., Сеницын Е.А., Юрченко С.Н., Улеников О.Н. Об изотопическом эффекте в XH_2 (C_{2v}) молекулах с произвольной величиной равновесного угла α_e : $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$ // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14(3). – Р. 215-217.
7. Melnikov V., Quapp W. The set of valley ridge inflection points on the potential energy surface of H_2CO // Abst. Seventeenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy, University of Nijmegen, Papendal. – 2001.
8. Quapp W., Melnikov V. and Mellau G.Ch. The bending vibration ladder of $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ by hot gas emission spectroscopy // Abst. Seventeenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy, University of Nijmegen, Papendal. – 2001.
9. Quapp W. and Melnikov V. Valley ridge inflection points on the potential energy surfaces of H_2S , H_2Se and H_2CO // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 3. – P. 2735-2741.

10. Quapp W., Melnikov V. and Mellau G.Ch. The Bending Vibrational Ladder of $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ by Hot Gas Emission Spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. – 2002. – Vol. 211. – P. 189-197.
11. Melnikov V., Ulenikov O., Yurchenko S., and Jensen P. On the study of fourfold clusterization of rovibrational energies in H_2X molecules // Abst. The 17th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abst. – Prague, Czech Republic. – 2002.
12. Melnikov V., Odaka T., Buenker R.J. and Jensen P. A theoretical study of the rovibrational energy level structure in the ground electronic state of diazocarbene [CNN] // Abst. Seventeenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon. – 2003.