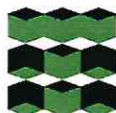


**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Кузнецов' (Kuznetsov).

Кузнецов Алексей Валерьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ ТИПА
СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ
НЕПРИВОДИМЫХ ТЕНЗОРНЫХ ОПЕРАТОРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

1.3.6 – Оптика

Томск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и «Университете Бургундии — Франш-Конте».

- Научный руководитель:** **Громова Ольга Васильевна**
доктор физико-математических наук, «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор.
- Научный консультант:** **Леруа Клод**
доктор физических наук, профессор, «Университет Бургундии — Франш-Конте», профессор.
- Официальные оппоненты:** **Лаврентьева Нина Николаевна**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярной спектроскопии, ведущий научный сотрудник.
- Соколова Ирина Владимировна**
доктор физико-математических наук, профессор, «Национальный исследовательский Томский государственный университет», физический факультет, ведущий научный сотрудник.

Защита диссертации состоится 27 марта 2023 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.02, «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, стр. 32, аудитория 11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО Национального исследовательского Томского политехнического университета или на сайтах: dis.tpu.ru и theses.fr.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.02
кандидат физико-математических наук, доцент



Фомченко Анна Леонидовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения как планет солнечной системы, так и экзопланет дает ценную информацию о свойствах их атмосфер и содержании химических элементов. На настоящий момент колебательно-вращательные спектры являются наиболее полным и надежным источником информации о характере внутримолекулярных взаимодействий, состояниях и фундаментальных свойствах молекул и, как следствие, источником наиболее точной информации, необходимой для решения многочисленных проблем астрофизики и атмосферной оптики. Требования планетологов и астрофизиков к спектроскопическому сообществу усилились за последние 35 лет и особенно резко возросли после миссии Кассини/Гюйгенса [1], которая поспособствовала моделированию атмосферы Титана и Сатурна. Тогда речь шла о точном расчете спектров различных углеводородов. Другие космические миссии (текущие и будущие) также требуют тесного сотрудничества астрофизиков со спектроскопистами. Это показывает, насколько необходимо иметь надежные молекулярные данные в широком спектральном диапазоне. Это связано с тем, что параметры спектральных линий, определяемые из эксперимента, содержат информацию о таких важнейших характеристиках молекул, как внутримолекулярное силовое поле, электрический и магнитный моменты, структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, и др. В первую очередь, все вышеперечисленные свойства и характеристики молекул определяются внутримолекулярным потенциальным полем (внутримолекулярная потенциальная функция). Знание как количественных, так и качественных характеристик потенциальной функции является определяющим для понимания протекающих в молекулах процессов. Параметры внутримолекулярного силового поля являются фундаментальными характеристиками, определяющими гамильтониан исследуемой молекулы. Именно в этом научном контексте вклад теории в молекулярную физику приобретает особое значение.

Удовлетворение потребностей планетологов и/или астрофизиков путем предоставления им точных расчетов структуры молекулярных спектров по-прежнему остается актуальной задачей, которая неизбежно включает определение характеристик высоковозбужденных молекулярных состояний. Модифицирование существующих методов исследования тонкой колебательно-вращательной структуры спектров многоатомных молекул и извлечение из них спектроскопической информации является необходимостью и представляет собой реальную проблему для фундаментальных наук, таких как теоретическая спектроскопия, для лучшего понимания различных атмосферных процессов. В частности, для изучения атмосфер холодных звезд, экзопланет, околозвездных оболочек, межзвездных веществ и других сред требуется знание о положениях спектральных линий (с точностью $\leq 10^{-3}$ см⁻¹), интенсивностях (с точностью 2-3%), а также, коэффициенты уширения и сдвиги.

Стоит также сказать о важности изучения не только «материнских» моле-

кул, но и их изотопологов. Содержание изотопологов является ценным индикатором процессов нуклеосинтеза в звездах и важным для исследования химических процессов в межзвездном и околозвездном веществе. Еще одним важным химическим вопросом является исследования именно детерированных изотопологов, так как было зафиксировано удивительно высокое содержание в плотных молекулярных облаках многократнодейтерированных различных молекул (см., например, [2–5]). Среди всего огромного многообразия молекул, особое место в колебательно-вращательной спектроскопии занимают молекулы типа сферического волчка, в частности молекулы германа GeH_4 и силана SiH_4 .

Герман в естественном изотопном составе (существуют пять стабильных изотопологов – ^{70}Ge (20,27 ат.%), ^{72}Ge (27,31 ат.%), ^{73}Ge (7,82 ат.%), ^{74}Ge (36,78 ат.%), ^{76}Ge (7,82 ат.%) имеет сложные по структуре ИК-спектры. Сложная структура спектров возникает из-за наличия очень сильного кориолисова взаимодействия между парами его фундаментальных колебаний ν_2/ν_4 и ν_1/ν_3 . Знание спектроскопических характеристик различных изотопологов GeH_4 важно во многих областях науки и техники, например, для производства монокристаллического германия высокой чистоты, который можно использовать одновременно как источник двойного бета-распада его ядер и как детектор таких процессов [6, 7], в физической химии (герман можно считать прототипом многих органических молекул). Особое внимание уделяется исследованию спектроскопических свойств молекулы германа для задач астрофизики и планетологии. Присутствие GeH_4 в атмосфере планет-гигантов известно с 1978 года, в частности данная молекула была обнаружена в атмосфере Юпитера [8]. В 2011 году космический зонд *NASA «Juno»* был запущен к газовому гиганту со спектрометром *JIRAM (Jovian InfraRed Auroral Mapper)*, охватывающим большой спектральный диапазон. С 2016 года «*Juno*» находится на орбите Юпитера, записывая данные с точностью, никогда ранее не достигавшейся [9]. Другие исследования также подтверждают присутствие молекулы германа в атмосфере Сатурна (см., например, [10–16]). По этой причине в настоящее время необходимо точное моделирование инфракрасных спектров молекулы GeH_4 , в частности, для того, чтобы обеспечить поиск других тропосферных видов. Одной из важных проблем химической физики является точное определение поверхностей внутримолекулярного многомерного потенциала и дипольного момента. Эта задача может быть решена полуэмпирическими методами или на основе *ab initio* расчетов. В обоих случаях очень важно знание высокоточной спектроскопической информации не только об «материнских» молекулах, но и обо всех возможных изотопологах. В связи с этим можно сказать, важна и своевременная высокоточная спектроскопическая информация о характеристиках спектральных линий (положения линий, интенсивности, сдвиги и полуширины) различных изотопологов молекулы германа и поэтому в течение многих лет эта молекула широко изучалась (обзор литературы по герману можно найти в полном тексте диссертационной работы).

Спектроскопия и термохимия молекулы силана SiH_4 (существуют три ста-

бильных изотопологов – ^{28}Si (92,23 ат.%), ^{29}Si (4,68 ат.%), ^{30}Si (3,09 ат.%) тоже вызывают интерес по ряду причин. В частности, молекула силана и ее изотопологи имеют важное значение в ИК-астрономии. Благодаря спектроскопическим методам, молекула силана была обнаружена в атмосферах Юпитера, Сатурна и Титана [13, 14, 16, 20–23]. Планетарная туманность, окружающая ИК-звезду IRC+10216, содержит изотополог $^{28}\text{SiH}_4$ [24, 25]. В связи с этим можно сказать, что точные данные о спектральных характеристиках молекулы силана могут быть полезны для исследования звездных объектов. Другой важный момент – молекула силана является прекурсором для химического осаждения слоев кремния из паровой фазы [17]. Контроль газа силана очень важен при производстве кремния высокой чистоты [18, 19]. Вследствие этого в течение многих лет проводились многочисленные лабораторные спектроскопические исследования как «материнской» молекулы силана, так и его различных изотопологов (обзор литературы по силану можно найти в полном тексте диссертационной работы).

Все вышеперечисленные факторы и трудности молекулярной спектроскопии прекрасно описывают актуальность выбранной темы. Поэтому **целью работы** является: исследование спектров молекул типа сферического волчка на основе теории неприводимых тензорных операторов. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Регистрация спектров высокого разрешения молекул GeH_4 (в диапазоне диады, тетрадекады, пентады и октады) и SiD_4 (в диапазоне диады, тетрадекады и пентады) при различных экспериментальных условиях.
2. Модифицирование и усовершенствование алгоритма анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул XY_4 с учетом различного типа резонансных взаимодействий, учитывающих симметрию молекулы.
3. Исследование колебательно-вращательной структуры спектров молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) в диапазонах диады, тетрадекады, пентады и октады.
4. Исследование форм спектральных линий (интенсивности, сдвиги и коэффициенты ударного уширения) молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) в диапазонах диады и пентады.
5. Расчет начальных значений основных спектроскопических параметров: центров полос и главных вкладов в параметры резонансных взаимодействий на основании теории изотопозамещения для молекулы SiD_4 .
6. Исследование колебательно-вращательной структуры спектров молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) в диапазонах диады, тетрадекады и пентады.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Спектроскопические параметры взаимодействующих состояний молекулы GeH_4 , с учетом резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений, позволяют воспроизводить положения спектральных линий в диапазоне диады/тетрадекады/пентады/октады с точностью $d_{\text{rms}} \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Параметры эффективного дипольного момента позволяют воспроизводить интенсивности спектральных линий в диапазоне диады/тетрадекады с точностью $d_{\text{rms}} \sim 3 \%$.
2. Анализ формы линий полос $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ и $\nu_2 + \nu_4 (F_1)$ всех пяти изотопологов германа, а именно значений коэффициентов самоуширения γ_{self} и сдвигов линий δ_{self} с точностями $d_{\text{rms}} \sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ и $d_{\text{rms}} \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, соответственно, возможен с помощью мультиспектральной аппроксимации контуром Артмана-Тран.
3. Теоретические оценки спектроскопических параметров при исследовании спектров поглощения для анализа коротковолновых областях длин волн позволяют корректно предсказывать колебательные энергии для молекул SiH_4 и SiD_4 с точностью сопоставимой с погрешностями эксперимента.

Научная новизна работы:

1. Усовершенствована модель гамильтониана для анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул XY_4 с учетом различного типа резонансных взаимодействий, учитывающих симметрию молекулы.
2. Впервые зарегистрированы ИК-спектры высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в областях диады и пентады и проинтерпритированы колебательно-вращательные переходы, принадлежащие колебательным полосам $\nu_2 (E)$, $\nu_4 (F_2)$, $\nu_1 (A_1)$, $\nu_3 (F_2)$, $\nu_1 + \nu_3 (F_1)$, $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$, $2\nu_2 (A_1)$, $2\nu_2 (E)$, $2\nu_4 (A_1)$, $2\nu_4 (E)$ и $2\nu_4 (F_2)$ и определены спектроскопические параметры эффективного гамильтониана.
3. Впервые проведен анализ положений линий фундаментальных полос ν_2/ν_4 и определены колебательно-вращательные энергии верхних колебательных состояний молекулы $^{70}\text{GeH}_4$. Полученные переходы позволили определить набор спектроскопических параметров, которые описывают колебательно-вращательную структуру полос ν_2/ν_4 с точностью близкой к экспериментальным погрешностям.
4. Впервые измерены интегральные интенсивности линий фундаментальных полос ν_2/ν_4 молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) путем аппроксимации формы измеряемых линий контуром Артмана-Тран. Полученные данные позволили определить параметры эффективного дипольного момента полос ν_2/ν_4 .

5. Впервые зарегистрированы ИК-спектры высокого разрешения молекулы $^{73}\text{GeH}_4$ в области деформационных полос $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) и $2\nu_1$ (A_1). Были проинтерпретированы колебательно-вращательные переходы, принадлежащие данным полосам и определены спектроскопические параметры эффективного гамильтониана.
6. Впервые зарегистрированы и проанализированы ИК-спектры высокого разрешения молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) в районе $1400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, где расположены колебательные полосы $2\nu_2$, $2\nu_4$ и $\nu_2 + \nu_2$. Решена обратная спектроскопическая задача, которая позволила определить параметры центробежных искажений высоких порядков, тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий для всех пяти изотопологов.
7. Впервые измерены интегральные интенсивности линий полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$), которые определялись из аппроксимации формы линии контуром Артмана-Тран. Процедура взвешенной аппроксимации позволила определить параметры эффективного дипольного момента.
8. Впервые проведен анализ формы линий полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) всех пяти изотопологов молекулы германа с помощью мультиспектральной аппроксимации контуром Артмана-Тран. Получены значения коэффициентов самоуширения γ_{self} и сдвига линий δ_{self} .
9. Впервые выполнено исследование колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в районе октады. Проведен анализ положений линий в диапазоне десяти взаимодействующих колебательно-вращательных полос $3\nu_4$ ($1F_2, F_1, 2F_2$), $\nu_2 + \nu_4$ ($1E, F_1, F_2, 2E$) и $2\nu_2 + \nu_4$ ($1F_2, F_1, 2F_2$). Найденные переходы позволили определить спектроскопические параметры, а именно параметры центробежных искажений, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений.
10. ИК-спектры высокого разрешения изотопологов $^{28}\text{SiD}_4$, $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$ были зарегистрированы в диапазоне пентады, где расположены колебательные полосы $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_2$, $2\nu_4 - \nu_2$, $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$, $2\nu_4 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$. В результате интерпретации спектров впервые были найдены переходы, принадлежащие как «холодным», так и «горячим» полосам. Полученные переходы использовались для определения колебательно-вращательных энергий верхних состояний и спектроскопических параметров эффективного гамильтониана. В результате был получен набор параметров, который воспроизводят значения «холодных» и «горячих» начальных переходов с высокой точностью.
11. Впервые зарегистрирован и теоретически проанализирован колебательно-вращательный спектр молекулы $^{28}\text{SiD}_4$ в диапазоне тетрадекады, где

локализованны валентные полосы $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ и $2\nu_3 (F_2, E)$. Проведен специальный анализ с целью оценки центров полос $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ и $2\nu_3 (F_2, E)$ на основе известных экспериментальных данных о центрах валентных полос пентады и тетрадекадаы молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ и модели локальны мод. Проведен анализ положений линий полос $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ и $2\nu_3 (F_2, E)$. В результате процедуры варьирования параметров эффективного гамильтониана были определены параметры центробежного искажения, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений. Полученный набор параметров воспроизводит исходные экспериментальные данные с точностью близкой к экспериментальной погрешности.

Степень достоверности результатов подтверждается

1. Строгостью методов и моделей, которые использовались при проведении исследования.
2. Непротиворечивостью полученных результатов и выводов.
3. Соответствием результатов теоретических исследований экспериментальным данным. Полученные спектроскопические параметры дают возможность восстанавливать спектры с точностями порядка эксперимента, предсказывать переходы, ненаблюдаемые в эксперименте.

Научная ценность

Информация о спектроскопических параметрах молекул $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) и $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$), полученная на основе анализа колебательно-вращательных спектров, позволяет предсказывать положения линий в ранее не исследованных спектральных диапазонах этих молекул, а также распространить результаты работы на исследование молекул типа сферического волчка (в частности XY_4). Полученная высокоточная информация об переходах, интенсивностях, коэффициентах самоуширения и сдвигов линий молекул силана и германа является существенным дополнением к банкам спектроскопической информации *HITRAN*, *GEISA* и *VAMDC*. Данные о спектральных характеристиках необходимы для верификации и коррекции *ab initio* расчётов структуры и параметров спектров молекул SiD_4 и GeH_4 . В частности, отсутствие количественных значений колебательных энергий, параметров гамильтониана (в том числе главные вклады в параметры резонансных взаимодействий) делает невозможным выполнение точных расчетов внутримолекулярной потенциальной функции молекул германа и силана.

Основные методы исследования

Для решения поставленных в рамках настоящей диссертации задач применялись основные методы квантовой механики, включающие теорию углового момента и операторную теорию возмущений, методы колебательно-вращательной спектроскопии, теория изотопозамещения, теория групп и основы неприводимых тензорных операторов. Выполнение расчетов осуществлялось на основе программ, написанных на языках программирования *FORTFAN* и *MAPLE*, а также в пакете программ *Dijon XTDS*. Для реализации экспериментальной части исследования применялись методы Фурье спектроскопии.

Личный вклад автора при получении результатов настоящей работы состоит в следующем:

- Совместно с научными руководителями, профессором О.В. Громовой и профессором К. Леруа была проведена постановка целей и задач.
- Работа связанная с модифицированием алгоритма анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул XY_4 была проведена совместно с профессором О.Н. Улениковым и профессором Е.С. Бехтеревой.
- Анализ спектров и получение информации о параметрах спектральных линий, а также обсуждение результатов, проводилась совместно с О.В. Громовой, В. Будоном, О.Н. Улениковым, К. Леруа и Н.И. Николаевой (Распоповой).
- Автором самостоятельно сформулированы защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследования.

Работа выполнялась при финансовой поддержке:

- гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) №20-32-90028/20 «Исследование спектров высокого разрешения GeH_4 и SiH_4 : энергетическая структура, интенсивности и полуширины линий колебательно-вращательных спектров» (2020-2022);
- гранта Бургонского университета *Projet ISITE-BFC thèse en cotutelle - 907.THESE.W-P3* «Исследование молекул типа сферического волчка на основе непроектируемых тензорных операторов» (2019-2021);
- гранта по программе повышения конкурентоспособности Национального Исследовательского Томского Политехнического Университета ВИУ ИШФВП-189/2020 «Развитие спектроскопии высокого разрешения для исследования атмосфер Земли, экзопланет и планет Солнечной системы» (2018-2020);

- гранта Российского научного фонда (РНФ) №18-12-00058 «Исследование фундаментальных свойств веществ методами спектроскопии высокого разрешения» (2018-2020);
- тревел-гранта имени Джона Т. Хоугена «26th HRMS Travel Grants» для поездки на международную конференцию по спектроскопии высокого разрешения «HRMS-2019» (2019).

Апробация работы

Материалы настоящего исследования представлялись на следующих российских и международных научных конференциях:

1. Международный семинар «New Developments in High Resolution Molecular Spectroscopy and outreach to modern applications» (Ле Зуш, Франция, 2022).
2. Международный коллоквиум «The 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy» (Кельн, Германия, 2021).
3. Научный семинар «Photonics Day 2021» (Безансон, Франция, 2021).
4. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук (XVIII)» (Томск, Россия, 2021).
5. Международный коллоквиум «The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy» (Дижон, Франция, 2019).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 печатных работах: 6 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus; 2 статьи в переводной версии журналов, индексируемых в Web of Science и Scopus; 4 публикации в материалах международных конференций.

Объем и структура диссертации

Настоящая диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 1 приложения общим объемом в 190 страниц, в том числе содержит 45 рисунков, 33 таблицы и список использованной литературы из 154 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована необходимость научного исследования, поставлена цель и сформулированы научные положения, выносимые на защиту, приведен

обзор литературных данных по теме исследования для молекул GeH_4 и SiD_4 , обозначена новизна полученных результатов и их практическая и теоретическая значимость.

Первая глава посвящена краткому определению фундаментальных принципов колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии. В частности, обсуждаются такие понятия, как гамильтониан многоатомной молекулы в нормальных координатах, эффективный гамильтониан системы взаимодействующих колебательных состояний, операторная теория возмущения, контур изолированной спектральной линии и эффективный дипольный момент. Данные сведения необходимы для понимания и изложения оригинальной части диссертационной работы.

Вторая глава также носит обзорный характер и посвящена введению в основы неприводимого тензорного формализма для задач молекулярной спектроскопии. При описании спектров молекул типа сферического волчка (молекул типа XY_4) возникают значительные трудности как вычислительного характера, так и связанные с пониманием физической картины их поведения. Для преодоления возникающих трудностей наиболее эффективными оказались идеи теории симметрии, в частности, аппарат неприводимых тензорных операторов. В данной главе рассматриваются простейшие приложения формализма неприводимых тензорных операторов к задачам молекулярной спектроскопии. Наибольший вклад в разработку математического аппарата неприводимых тензорных операторов для задач молекулярной спектроскопии был внесен работами Хекта [26–28], Мишло [29–32], Море-Байи [33, 34], Хоугена [35, 36], Хилико [37, 38], Шампъен [39, 40]. Эта глава включает в себя следующие разделы: общие спектроскопические свойства и структура молекул типа XY_4 , тетраэдрические расщепления колебательно-вращательных состояний молекул T_d симметрии, тензорный формализм, колебательно-вращательный гамильтониан в тензорном представлении, спектроскопические параметры для молекул типа XY_4 , эффективный дипольный момент молекулы в тензорном представлении.

Третья глава диссертации посвящена исследованию тонкой колебательно-вращательной структуры спектров пяти изотопологов молекулы германа в районе диады, октады, пентады и тетрадекады. Получен большой массив новых экспериментальных данных, благодаря использованию современного оборудования инфракрасных Фурье-спектрометров *Bruker IFS 120HR* и *IFS 125HR*. Анализ спектров проводился как с помощью специально разработанного пакета программ *SPHETOM* (*SPHerical TOp Molecules*), так и с помощью пакета *Dijon XTDS*. Были зарегистрированы ИК-спектры высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ на Фурье-спектрометре *Bruker IFS 125HR* в областях диады и пентады и проинтерпритированны колебательно-вращательные переходы, принадлежащие шести «холодным» (6761 переходов) и девяти «горячим» (2351 переходов) полосам молекулы $^{72}\text{GeH}_4$. Найденные переходы позволили определить 3817 колебательно-вращательных энергий колебательных состояний (0100, E), (0001, F_2), (1000, A_1), (0010, F_2), (0101, F_1), (0101, F_2), (0200, A_1), (0200, E),

(0002, A_1), (0002, E) и (0002, F_2), которые были использованы в процедуре взвешенной аппроксимации определения спектроскопических параметров эффективного гамильтониана. Набор из 53 параметров, полученных в результате процедуры взвешенной аппроксимации, воспроизводит 3817 значений энергий (9112 переходов) с $d_{\text{rms}} = 2,44 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) зарегистрированы при температуре $(294,5 \pm 0,3) \text{ К}$ в диапазоне $740\text{-}960 \text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре *Bruker IFS125*. Впервые проведен анализ положения линий фундаментальных полос ν_2/ν_4 и определены колебательно-вращательные энергии верхних колебательных состояний молекулы $^{70}\text{GeH}_4$. В результате анализа были определены 487 переходов со значением квантового числа $J^{\text{max}} = 25$ для полосы ν_4 и 92 перехода со значением квантового числа $J^{\text{max}} = 14$ для полосы ν_2 . Полученные переходы были задействованы в процедуре варьирования параметров эффективного гамильтониана как для основного (0000, A_1), так и для возбужденных (0001, F_2) и (0100, E) колебательных состояний. В результате значение d_{rms} составило $2,08 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (для 579 исходных экспериментальных линий и 10 варьируемых параметров), что сравнимо с экспериментальными погрешностями в определении положений линий.

Этот же спектр использовался для анализа абсолютных интенсивностей линий всех пяти изотопологов германа. Как показал предварительный анализ, содержание изотопологов в исследуемом спектре, хотя и незначительно, но отличается от его естественного содержания. Этот вывод был сделан на основании известного факта из теории изотопозамещения, что для молекул с малым значением отношения $\left| \frac{M'-M}{M'} \right| \ll 1$, любой спектроскопический параметр изменяется практически линейно в зависимости от изменения массы замещенных ядер. В данном же случае предположение о естественном содержании изотопологов в используемом образце приводит к нелинейной зависимости. По этой причине в качестве первого шага исследования интенсивностей линий был проведен анализ содержания различных изотопологов германа в образце. Оценка проводилась на основе уравнения

$$1 = \sum_{\tilde{M}=70,\dots}^{76} \left\{ \sum_{M=70,\dots}^{76} \frac{(\text{prob}) S_{\nu}^N(\tilde{M})}{(\text{calc}) S_{\nu}^N(\tilde{M})} \left[1 + 2(\tilde{M} - M) \frac{\Delta}{\mu} \right] \right\}^{-1} \quad (1.1)$$

и привела к следующим значениям содержания отдельных изотопологов: $(20,52 \pm 0,31)$, $(27,28 \pm 0,36)$, $(8,36 \pm 0,72)$, $(35,56 \pm 0,41)$ и $(8,36 \pm 0,76)$ в % (или парциальные давления $(30,78 \pm 0,46)$, $(40,92 \pm 0,54)$, $(12,54 \pm 1,08)$, $(53,34 \pm 0,61)$ и $(12,54 \pm 1,14)$ в Па) для $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$, соответственно. Именно это содержание изотопологов в исследуемом образце затем использовалось при анализе интенсивностей линий. Интегральные интенсивности 1079 изолированных (несмешанных), не слишком насыщенных и не слабых линий (243, 270, 152, 262 и 152 линий изотпологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$,

$^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$, соответственно) были получены путем аппроксимации формы измеряемых линий из спектра со значением квантового числа $J^{\max} \leq 19$. Для варьирования форм линий были использованы контур Артмана-Тран [41, 42] и функция прямоугольной аподизации (*Boxcar*). В результате процедуры взвешенной аппроксимации определены параметры эффективного дипольного момента полос ν_2/ν_4 . Полученные наборы параметров позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные с $d_{\text{rms}} = 3,46/3,12/3,21/3,38/3,45$ % для $^{70}\text{GeH}_4/^{72}\text{GeH}_4/^{73}\text{GeH}_4/^{74}\text{GeH}_4/^{76}\text{GeH}_4$, соответственно. В результате был сформирован лист около 100000 переходов (область $600\text{--}1190\text{ см}^{-1}$, минимальное значение интенсивности линии $1,00 \times 10^{-26}\text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$, $J^{\max} = 40$).

В качестве следующего шага исследования ИК-спектры высокого разрешения изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$, которые были обогащены до содержания 99,9% (каждый в двух разных исследуемых образцах), зарегистрированы на Фурье-спектрометре *Bruker IFS 125HR* в области тетрадекады. Проинтерпретированы колебательно-вращательные переходы, принадлежащие валентным полосам $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) и $2\nu_1$ (A_1). В результате анализа было определено 2025 и 1774 переходов с максимальным значением квантового числа $J^{\max} = 21$ для полос $\nu_1 + \nu_3$ (F_2)/ $2\nu_1$ (A_1) изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$. Полученные данные были использованы в процедуре взвешенной аппроксимации для определения спектроскопических параметров эффективного гамильтониана. Набор из 13/13 параметров, полученных в результате аппроксимации, воспроизводит 2025/1774 положений экспериментальных линий с точностью $d_{\text{rms}} = 2,9 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ и $d_{\text{rms}} = 2,7 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ для $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$, соответственно.

ИК-спектры высокого разрешения GeH_4 в его естественном содержании были зарегистрированы с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье *Bruker IFS125 HR* с оптическим разрешением $0,003\text{ см}^{-1}$ и впервые проанализированы в районе $1400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, где расположены два деформационные полосы $2\nu_2$, $2\nu_4$ и комбинационная полоса $\nu_2 + \nu_4$. В качестве первого шага была выполнена интерпретация спектров изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$. Полученные ранее параметры основного состояния и полос ν_2/ν_4 позволили предсказать колебательно-вращательную энергетическую структуру полос $2\nu_2$, $2\nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4$ и на этой основе проинтерпретировать 3007 переходов со значением $J^{\max} = 22$ для $^{74}\text{GeH}_4$, 2406 переходов со значением $J^{\max} = 23$ для $^{72}\text{GeH}_4$ и 2316 переходов со значением $J^{\max} = 21$ для $^{70}\text{GeH}_4$. Полученная информация была дополнена данными о триаде деформационных полос в диапазоне пентады для $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$. Значения всех 16422 переходов (включая «горячие» переходы) использовались в качестве исходных экспериментальных данных в процедуре варьирования. В результате было определено 129 спектроскопических параметров, которые воспроизводят исходные экспериментальные данные с точностью $d_{\text{rms}} = 3,26 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$.

Для анализа интенсивностей линий полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) было выбрано 1697 несмешанных, ненасыщенных и не слишком слабых колебательно-вращательных линий: 382, 511, 116, 556 и 132 для изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$,

$^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$, соответственно. Значения абсолютных интенсивностей выбранных переходов определялись из аппроксимации формы линии контуром Артмана-Тран. При этом учитывалось, что исследуемый образец содержал примеси - 0,001 % CO_2 , 0,17 % N_2O и 0,49 % H_2O . Для взвешенной аппроксимации параметров эффективного дипольного момента были использованы 556 экспериментальных интенсивностей линий изотополога $^{74}\text{GeH}_4$, и были получены семь параметров эффективного дипольного момента. Эти семь параметров воспроизводят 556 исходных экспериментальных значений интенсивностей линий изотополога $^{74}\text{GeH}_4$, использованных в анализе, с $d_{\text{rms}} = 3,42$ %. Далее была проведена взвешенная аппроксимация параметров эффективного дипольного момента для четырех других изотопологов. При этом большая часть параметров изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ фиксировалась значениям соответствующих параметров изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ и не варьировалась. Значения параметров $P_{(0000,A_1)(0002,F_2)}^{(00A_1)}$ изотопологов $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ оценены путем интерполяции/экстраполяции значений параметров $P_{(0000,A_1)(0002,F_2)}^{(00A_1)}$ для трех других изотопологов. Эти два значения также не менялись при варьировании. Параметры, полученные в результате процедуры взвешенной аппроксимации, воспроизводят экспериментальные интенсивности 382, 511, 116 и 132 линий для $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ с $d_{\text{rms}} = 3,46$ %, 3,49 %, 3,34 % и 3,36 %, соответственно.

Для анализа полуширин линий (ширина на уровне половины высоты) использовались спектры, зарегистрированные при различных давлениях от 20 мбар до 150 мбар. Линии полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) всех пяти изотопологов анализировались с помощью мультиспектральной аппроксимации контуром Артмана-Тран. Получены значения коэффициентов самоуширения γ_{self} (для 993 линий) и сдвигов δ_{self} (для 676 линий).

Впервые выполнено исследование колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в районе октады. Проведен анализ положения линий в диапазоне 2350-2750 cm^{-1} для десяти взаимодействующих колебательно-вращательных полос: $3\nu_4$ ($1F_2$, F_1 , $2F_2$), $\nu_2 + \nu_4$ ($1E$, F_1 , F_2 , $2E$) и $2\nu_2 + \nu_4$ ($1F_2$, F_1 , $2F_2$). В результате анализа идентифицированы 1726 переходов с максимальным значением квантового числа J верхних колебательно-вращательных состояний $J^{\text{max}} = 17$ для десяти колебательных состояний. Полученные переходы были задействованы в процедуре варьирования с эффективным гамильтонианом, что позволило определить спектроскопические параметры, а именно параметры центробежного искажения, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений. Полученный набор из 35 спектроскопических параметров позволяет воспроизвести 1726 исходных экспериментальных положений линий с погрешностью $d_{\text{rms}} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию тонкой колебательно-вращательной структуры спектров дейтерированной молекулы силана. Получен большой массив новых экспериментальных данных, благодаря исполь-

зованию современного инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (прототип *Zürich ZP2001*). Анализ спектров проводился как с помощью специально разработанного пакета программ *SPHETOM* (*SPHerical Top Molecules*), так и с помощью программного пакета *Dijon XTDS*.

ИК-спектры высокого разрешения изотопологов SiD_4 (с содержанием $^{28}\text{SiD}_4$ (92,23 %), $^{29}\text{SiD}_4$ (4,68 %) и $^{30}\text{SiD}_4$ (3,09 %)) были зарегистрированы на Фурье-спектрометре *Bruker IFS 120HR* в диапазоне пентады, где расположены колебательные полосы $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_2$, $2\nu_4 - \nu_2$, $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$, $2\nu_4 - \nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$. В результате интерпретации спектров впервые было найдено 12035 переходов (6490 «холодных» и 5545 «горячих») с максимальным значением квантового числа с $J^{\max} = 33$. Полученные переходы использовались для определения колебательно-вращательных энергий верхних состояний и спектроскопических параметров эффективного гамильтониана. В результате был получен набор из 69 параметров, которые воспроизводят значения 6490 «холодных» и 5545 «горячих» переходов с $d_{\text{rms}} = 3,12 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $d_{\text{rms}} = 2,33 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, соответственно. Соответствующие 547 и 235 переходов (403/136 «холодные» и 171/99 «горячие») были идентифицированы из спектров изотопологов $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$. Все три полученных набора эффективных параметров хорошо коррелируют друг с другом. Далее был проведен специальный анализ теоретических оценок основных спектроскопических параметров и смещений центров полос на основе теории изотопозамещения и наличия информации о колебательной структуре молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ [43] в диапазоне пентады. Этот анализ необходим для корректного описания резонансного взаимодействия в молекулах. Оценка различных спектроскопических параметров при изотопическом замещении ядер возможна на основе использования соотношений [44], которые справедливы для произвольного изотопозамещения в любой многоатомной молекуле. Если принять во внимание известные формулы из работы [26] для различных колебательных спектроскопических параметров, можно показать, что выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{x'_{22}}{x_{22}} \right) &\approx \left(\frac{x'_{24}}{x_{24}} \right) \approx \left(\frac{x'_{44}}{x_{44}} \right) \approx \left(\frac{G'_{22}}{G_{22}} \right) \approx \left(\frac{G'_{44}}{G_{44}} \right) \\ &\approx \left(\frac{T'_{24}}{T_{24}} \right) \approx \left(\frac{T'_{44}}{T_{44}} \right) \approx \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Учитывая наличие известных экспериментальных значений центров полос диады и пентады молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ [45, 46] и общие результаты работы [26], нетрудно оценить «экспериментальные» значения всех семи параметров, представленных в уравнении (1.2) для $^{28}\text{SiH}_4$. Результат проведенной оценки представлен в Таблице 1.1.

Таблица 1.1. Спектроскопические параметры молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ и $^{28}\text{SiD}_4$ (в см^{-1}).

Параметр	$^{28}\text{SiH}_4^{\text{a}}$	$^{28}\text{SiD}_4^{\text{b}}$
x_{22}	0,448	0,224
x_{24}	0,129	0,065
x_{44}	-2,955	-1,477
G_{22}	2,634	1,317
T_{24}	-0,321	-0,161
G_{44}	2,307	1,153
T_{44}	0,181	0,091

^a Получены на основе экспериментальных центров полос диады и пентады молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ [45, 46].

^b Оценены на основе уравнения (1.2) и значений параметров из настоящей Таблицы (колонка 2).

В третьем столбце приведены значения соответствующих параметров молекулы $^{28}\text{SiD}_4$, полученные с помощью изотопических соотношений (1.2). В свою очередь, использование параметров из столбца 3 и экспериментально полученных центров полос $\nu_2 = 689,87321 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 674,53135 \text{ см}^{-1}$ позволяет предсказать значения колебательных энергий в диапазоне пентады молекулы $^{28}\text{SiD}_4$. Результат такого предсказания представлен в Таблице 1.2, где в третьем столбце приведены значения соответствующих колебательных энергий, полученных в настоящей работе из анализа экспериментальных данных. Видна хорошая корреляция между обоими наборами значений в столбцах 2 и 3. Это можно рассматривать как веский аргумент в пользу применимости обсуждаемого подхода для корректного предсказания колебательных энергий для молекул SiH_4 и SiD_4 в более коротковолновой области.

Таблица 1.2. Предсказанные и экспериментальные колебательные энергии пентады $^{28}\text{SiD}_4$ (в см^{-1}).

Состояние	Энергия (пред.)	Энергия (эксп.)
(0200, A_1)	1377,560	1377,7367
(0200, E)	1380,194	1380,2607
(0101, F_1)	1365,758	1365,8505
(0101, F_2)	1363,182	1363,4160
(0002, A_1)	1341,497	1340,4780
(0002, E)	1349,507	1349,3385
(0002, F_2)	1347,687	1347,1689

Впервые зарегистрирован и теоретически проанализирован колебательно-вращательный спектр молекулы $^{28}\text{SiD}_4$ в диапазоне тетрадекады, где локализованы валентные полосы $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) и $2\nu_3$ (F_2, E). Как оказалось, эффективность

исследования значительно повышается при наличии адекватной исходной информации о центрах изучаемых полос. По этой причине был проведен специальный анализ с целью оценки центров полос $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) и $2\nu_3$ (F_2, E) на основе известных экспериментальных данных о центрах валентных полос пентады и тетрадекадады молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ и модели локальны мод. Впервые было найдено 1264/199/169 переходов с максимимальным значением квантового числа $J^{\max} = 36/29/26$ для полосы $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) для $^{28}\text{SiD}_4$, $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$, соответственно. Затем были идентифицированы 139 и 70 переходов (с $J^{\max} = 21$ и 27) для слабых полос $2\nu_3$ (F_2) и $2\nu_3$ (E) для изотополога $^{28}\text{SiD}_4$. В результате процедуры варьирования параметров эффективного гамильтониана были определены параметры центробежного искажения, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений. Полученный набор из 31 параметра воспроизводит исходные экспериментальные данные с точностью близкой к экспериментальной погрешности ($d_{\text{rms}} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

В заключении сформулированы основные выводы и результаты проведенных исследований.

Цитируемая литература:

1. Cassini/Huygens missions. NASA. Off. link:
<https://solarsystem.nasa.gov/missions/cassini/overview/>
2. Roueff E. Detection of doubly deuterated ammonia in L134N / E. Roueff, S. Tiné, L.H. Coudert, et al. // *Astro. Astrophys.* — 2000. — Vol. 35. — P. L63-L66.
3. Lis D.C. Detection of Triply Deuterated Ammonia in the Barnard 1 Cloud / D.C. Lis, E. Roueff, M. Gerin, et al. // *Astrophys. J.* — 2002. — Vol. 571. — P. L55-L58.
4. Parise B. Detection of doubly-deuterated methanol in the solar-type protostar IRAS 16293-2422 / B. Parise, C. Ceccarelli, A.G.G.M. Tielens, et al. // *Astro. Astrophys.* — 2002. — Vol. 393. — P. L49-L53.
5. Vastel C. First Detection of Doubly Deuterated Hydrogen Sulfide / C. Vastel, T.G. Phillips, C. Ceccarelli, J. Pearson // *Astrophys. J.* — 2003. — Vol. 593. — P. L97-L100.
6. Agostini M. The background in the $0\nu\beta\beta$ experiment GERDA / M. Agostini, M. Allardt, E. Andreotti, A.M. Bakalyarov, M. Balata, I. Barabanov, et al. // *Eur. Phys. J.* — 2014. — Vol. 74. — P. 1-25.
7. Haller E.E. Germanium: from its discovery to SiGe devices / E.E. Haller // *Mater. Sci. Semicond. Process.* — 2006. — Vol. 9. — P. 408-422.
8. Fink U. Germane in the atmosphere of Jupiter / U. Fink, H.P. Larson, R.R. Treffers // *Icarus.* — 1978. — Vol. 34. — P. 344-354.

9. Adriani A. Two-year observations of the Jupiter polar regions by JIRAM on board Juno / A. Adriani, A. Bracco, D. Grassi, M.L. Moriconi, A. Mura, G. Orton, et al. // *J. Geophys. Res.: Planets.* — 2020. — Vol. 125 (6). — P. 1-25.
10. Kunde V. The tropospheric gas composition of the north equatorial belt (NH_3 , PH_3 , CH_3D , GeH_4 , H_2O) and the Jovian D/H isotopic ratio / V. Kunde, R. Hanel, W. Maguire, D. Gautier, J.P. Baluteau, A. Marten, A. Chédin, N. Husson, N. Scott // *Astrophys. J.* — 1982. — Vol. 263. — P. 443-467.
11. Drossart P. An estimate of the PH_3 , NH_3 , CH_3D and GeH_4 abundances on Jupiter from the Voyager IRIS data at $4.5 \mu\text{m}$ / P. Drossart, T. Encrenaz, V. Kunde, R. Hanel, M. Combes // *Icarus.* — 1982. — Vol. 49. — P. 416-426.
12. Chen F. High-resolution, low-temperature photoabsorption cross sections of C_2H_2 , C_2H_2 , PH_3 , AsH_3 , and GeH_4 , with application to Saturn's atmosphere / F. Chen, D.L. Judge, C.Y.R. Wu, J. Caldwell, H.P. White, R. Wagener // *J. Geophys. Res.* — 1991. — Vol. 96. — P. 17519-17527.
13. Atreya S.K. Composition and origin of the atmosphere of Jupiter – an update, and implications for the extrasolar giant planets / Atreya S.K., P.R. Mahaffy, H.B. Niemann, M.H. Wong, T.C. Owen // *Planet Space. Sci.* — 2003. — Vol. 51. — P. 105-112.
14. Lodders K. Jupiter formed with more tar than ice / K. Lodders // *Astrophys. J.* — 2004 — Vol. 611. — P. 587-597.
15. Asplund M. The chemical composition of the sun / M. Asplund, N. Grevesse, J. Sauval, P. Scott // *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* — 2009. — Vol. 47. — P. 451-522.
16. Lodders K. Atmospheric chemistry of the gas giant planets. / K. Lodders // *Geochem. Soc.* — 2010.
17. Allen W.D. Geometrical structures, force constants, and vibrational spectra of SiH , SiH_2 , SiH_3 and SiH_4 / W.D. Allen, H.F. Schaefer III // *Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 108. — P. 243-274.
18. Chuprov L.A. High-resolution Fourier-transform IR spectroscopic determination of impurities in silicon tetrafluoride and silane prepared from it / L.A. Chuprov, P.G. Sennikov, K.G. Tokhadze, S.K. Ignatov, O. Schrems // *Inorg. Mater.* — 2006. — Vol. 42. — P. 924-931.
19. Bartlome R. Infrared laser-based monitoring of the silane dissociation during deposition of silicon thin films / R. Bartlome, A. Feltrin, C. Ballif // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94. — P. 2015011-2015013.
20. Treffers R.R. Upper limits to trace constituents in Jupiter's atmosphere from an analysis of its $5 \mu\text{m}$ spectrum / R.R. Treffers, H.P. Larson, U. Fink, T.N. Gautier // *Icarus.* — 1978. — Vol. 34. — P. 331-343.

21. Larson H.P. The middle-infrared spectrum of Saturn – evidence for phosphine and upper limits to other trace atmospheric constituents / H.P. Larson, U. Fink, H.A. Smith, D.S. Davis // *J. Astrophys.* — 240. — Vol. 240. — 1980. — P. 327–337.
22. Fegley Jr. B. Chemical models of the deep atmospheres of Jupiter and Saturn / Jr. B. Fegley, Lodders K. // *Icarus.* — 1994. — Vol. 110. — P. 117-154.
23. Cochran A.L. Solar system science enabled with the next generation space telescope / A.L. Cochran // *Sci. NGST ASP Conf Ser.* — 1998. — Vol. 133. — P. 188-197.
24. Goldhaber D.M. Silane in IRC + 10216 / D.M. Goldhaber, A.L. Betz // *Astrophys. J. Lett.* — 1984. — Vol. 279. — P. L55-L58.
25. Monnier J.D. Mid-infrared interferometry on spectral lines. III. Ammonia and silane around IRC +10216 and VY canis majoris / J.D. Monnier, W.C. Danchi, D.S. Hale, P.G. Tuthill, C.H. Townes // *Astrophys. J.* — 2000. — Vol. 543. — P. 868-879.
26. Hecht K.T. The vibration-rotation energy of tetrahedral XY_4 molecules / K.T. Hecht // *J. Mol. Spectr.* — Vol. 5 (2) — 1960. — P. 355-389.
27. Hecht K.T. The vibration-rotation energy of tetrahedral XY_4 molecules II / K.T. Hecht // *J. Mol. Spectr.* — 1960. — Vol. 5 (2). — P. 390-404.
28. Hecht K.T. The ground vibronic state of tetrahydrides / K.T. Hecht, G. Pierre // *J. Mol. Spectr.* — 1976. — Vol. 60 (3). — P. 422-425.
29. Michelot F. Double degenerate vibrational levels of spherical top molecules / F. Michelot // *J. Mol. Spectr.* — 1976. — Vol. 63 (2). — P. 227-240.
30. Michelot F. Hamiltonien effective des molécules semi-rigides non linéaires dans un état électronique non dégénéré. Application au calcul des énergies hyperfines des toupies sphériques: Thèse / F. Michelot // Université de Dijon U.E.R.M.I.P.C. Anne. — 1979. — P. 405.
31. Michelot F. Nuclear hyperfine interaction in spherical tops in their ground electronic and vibronic states / F. Michelot, B. Bobin, J. Moret-Bailly // *J. Mol. Spectr.* — 1979. — Vol. 76 (1-3). — P. 374-411.
32. Michelot F. Computation of matrix elements for vibration-rotation operators of spherical top molecules / F. Michelot // *J. Mol. Spectr.* — 1977. — Vol. 76 (1). — P. 62-92.
33. Moret-Bailly J. Introduction au calcul de l'énergie de vibration-rotation des molécules à symétrie sphérique / J. Moret-Bailly // *Cah. Phys.* — 1959. — Vol. 13 (112). — P. 476-494.
34. Moret-Bailly J. Calculation of the frequencies of the lines in a threefold degenerate fundamental band of a spherical top molecule / J. Moret-Bailly // *J. Mol. Spectr.* — 1965. — Vol. 15 (2). — P. 344-354.

35. Hougen J.T. Classification of rotational energy levels for symmetric top molecules / J.T. Hougen // J. Chem. Phys. — 1962. — Vol. 37 (7). — P. 1433-1441.
36. Hougen J.T. Methane symmetry operations. MTP International reviews of science / J.T. Hougen // Phys. Chem. — 1976. — Vol. 3 (2). — P. 5-94.
37. Hilico J.C. Coefficients de couplage relatifs à la structure fine de rotation-vibration des molécules tétraédriques / J.C. Hilico, N.M. Dang // J. Phys. Paris. — 1974. — Vol. 35. (7-8). — P. 527-532.
38. Hilico J.C. Expression tensorielle de l'hamiltonien de vibration-rotation des molécules à symétrie tétraédrique / J.C. Hilico // J. Phys. Paris. — 1974. — Vol. 31 (1). — P. 15-20.
39. Champion J.P. Composantes cubiques normales des tenseurs sphériques / J.P.Champion, G. Pierre, F. Michelot, J. Moret-Bailly // Can. J. Phys. — 1977. — Vol. 55. — P. 512-520.
40. Champion J.P. Développement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapté à l'étude des interactions dans les molécules toupies sphériques. Application aux bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ / J.P. Champion // Can. J. Phys. — 1977. — Vol. 55. — P. 1802-1828 pp.
41. Tran H. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles / H. Tran, N.H. Ngo, J.M. Hartmann // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2013. — Vol. 129. — P. 199-203.
42. Tran H. Velocity effects on the shape of pure H_2O isolated lines: complementary tests of the partially correlated speed-dependent Keilson-Storer model / H. Tran, N.H. Ngo, J.M. Hartmann, R.R. Gamache, D. Mondelain, et al. // J. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 138. — P. 034302.
43. Ulenikov O.N. High-resolution study of the pentad bending triad region of silane: the $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ and $2\nu_4$ bands of $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ and $^{30}\text{SiH}_4$ / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, K.B. Berezkin, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2021. — Vol. 259. — P. 107406.
44. Bykov A.D. On the displacements of centers of vibration-rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules / A.D. Bykov, Yu.S. Makushkin, O.N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. — 1982. — Vol. 93. — P. 46-54.
45. Ulenikov O.N. High-resolution study of the pentad bending triad region of silane: the $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ and $2\nu_4$ bands of $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ and $^{30}\text{SiH}_4$ / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, K.B. Berezkin, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2021. — Vol. 259. — P. 107406.

46. Ulenikov O.N. High resolution study of $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) in the dyad region: analysis of line positions, intensities and half-widths / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, N.V. Kashirina, A.L. Fomchenko, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2017. — Vol. 203. — P. 496-510.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1. **Кузнецов А.В.** Колебательно-вращательный спектр высокого разрешения в районе полос $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$, и $2\nu_2 + \nu_4$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ / А.В. Кузнецов, Н.И. Распопова, О.В. Громова, Е.С. Бехтерева, М.А. Кошелев, И.А. Вельмузова // Опт. Спектро. — 2022. — Т. 3. — С. 345-352. — DOI: 10.21883/OS.2022.03.52160.2775-21. — 0.67/0.27 а.л.

В переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

- Kuznetsov A.V.** The vibrational-rotational high-resolution spectrum in the region of $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$, and $2\nu_2 + \nu_4$ bands of the $^{72}\text{GeH}_4$ molecule / A.V. Kuznetsov, N.I. Raspopova, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhov // Opt. Spectrosc. — 2022. — Vol. 130 (3). — P. 307-314. — DOI: 10.21883/EOS.2022.03.53554.2775-21.
2. Ulenikov O.N. Comprehensive study of the pentad bending triad region of germane: Positions, strengths, widths and shifts of lines in the $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ and $2\nu_4$ bands of $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, **A.V. Kuznetsov**, V. Boudon, C. Sydow, K. Berezkin, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2021. — Vol. 262. — P. 107526. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107526. — 1.42/0.65 а.л.
 3. Ulenikov O.N. First high resolution study of the pentad bending bands of deuterated silane: Energy structure of the (0200), (0101) and (0002) vibrational states of $^{28}\text{SiD}_4$, $^{29}\text{SiD}_4$ and $^{30}\text{SiD}_4$ / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, **A.V. Kuznetsov**, C. Leroy, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2021. — Vol. 273. — P. 107856. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107856. — 1.08/0.40 а.л.

4. **Кузнецов А.В.** Спектр высокого разрешения полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_1 , F_2) и $2\nu_2$ (F_2) дейтерированного силана $^{28}\text{SiD}_4$ / А.В. Кузнецов, Н.И. Распопова, Е.С. Бехтерева, О.В. Громова // Опт. Спектро. — 2021. — Т. 9. — С. 1122-1128. — DOI: 10.21883/OS.2021.09.51336.2075-21. — 0.58/0.25 а.л.

В переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Kuznetsov A.V. High-Resolution Spectra of the $\nu_2 + \nu_4$ (F_1 , F_2) and $2\nu_2$

- (F_2) Bands of Deuterated Silane $^{28}\text{SiD}_4$ / A.V. Kuznetsov, N.I. Raspopova, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova // Opt. Spectrosc. — 2021. — Vol. 129. — P. 1240-1246. — DOI: 10.1134/S0030400X21090125.
5. Ulenikov O.N. First high-resolution comprehensive analysis of $^{72}\text{GeH}_4$ spectra in the Dyad and Pentad regions / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, **A.V. Kuznetsov**, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, P.G. Sennikov // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2019. — Vol. 225. — P. 206-213. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.12.036. — 0.67/0.25 а.л.
 6. Ulenikov O.N. First high-resolution analysis of the $2\nu_1(A_1)$ and $\nu_1+\nu_3$ (F_2) interacting states of $^{72}\text{GeH}_4$ and $^{73}\text{GeH}_4$ / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, P.G. Sennikov, A.D. Bulanov, **A.V. Kuznetsov**, C. Leroy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2019. — Vol. 236. — P. 106593. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106593. — 0.83/0.37 а.л.
 7. Ulenikov O.N. High-resolution study of the tetradecad stretching vibrational bands of $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, **A.V. Kuznetsov**, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2019. — Vol. 236. — P. 106606. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106606.— 0.75/0.30 а.л.
 8. Ulenikov O.N. High resolution analysis of GeH_4 in the dyad region: Ro-vibration energy structure of $^{70}\text{GeH}_4$ and line strengths of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, **A.V. Kuznetsov**, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2019. — Vol. 236. — P. — DOI: 106581. 10.1016/j.jqsrt.2019.106581. — 1.20/0.55 а.л.

Публикации в сборниках материалов конференций:

9. **Kuznetsov A.V.** High-resolution vibrational-rotational spectra in the region of the $3\nu_4+\nu_4$, $\nu_2+2\nu_4$, and $2\nu_2+\nu_4$ bands of the $^{72}\text{GeH}_4$ and $^{74}\text{GeH}_4$ molecules / A.V. Kuznetsov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, C. Leroy, V. Boudon, S. Bauerecker, O.N. Ulenikov // International workshop: New Developments in High Resolution Molecular Spectroscopy and outreach to modern applications. — Les Houches school of physics, Haute Savoie, France. — Book of Abstracts. — 2022. — P. 45-46 (May 29th – June 3rd, 2022).— 0.07/0.02 а.л.
10. **Кузнецов А.В.** Колебательно-вращательная структура молекулы силана в районе полосы $\nu_2+\nu_4$ (F_2) / А.В. Кузнецов, О.В. Громова // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVIII

Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, ТПУ Томск, Россия. — Сборники трудов: Изд-во ТПУ. — 2021. — Т.1: Физика. — С. 190-192. (27 – 30 апреля, 2021). — 0.08/0.06 а.л.

11. **Kuznetsov A.V.** High Resolution Rotation-Vibration Spectra of $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) in the pentad region / A.V. Kuznetsov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, C. Leroy, K. Berezkin, S. Bauerecker, C. Sydow, S. Bauerecker, O.N. Ulenikov // The 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS). — Cologne, Germany. — Book of Abstracts. — 2021. — P. A46. (August 29th – September 3rd, 2021). — 0.05/0.01 а.л.
12. **Kuznetsov A.V.** High resolution study of $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) in the tetradecade region / A.V. Kuznetsov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, O.N. Ulenikov, S. Bauerecker // The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS). — UBFC, Dijon, France. — Book of Abstracts. — 2019. — O1, P. 365. (August 26th – 30th, 2019).— 0.05/0.01 а.л.