

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УНИВЕРСИТЕТ БУРГУНДИИ — ФРАНШ-КОНТЕ

На правах рукописи

Кузнецов Алексей Валерьевич

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

1.3.6 – Оптика

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,
профессор Громова Ольга Васильевна

Научный консультант

доктор физических наук,
профессор Леруа Клод

Томск — Дижон — 2023

Оглавление

Введение	5
1 Основы колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии	15
1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан	15
1.2 Эффективный гамильтониан системы взаимодействующих колебательных состояний	22
1.3 Интенсивность линии и эффективный дипольный момент	26
2 Основы неприводимых тензорных операторов для исследования спектров молекул типа XY_4	33
2.1 Общие спектроскопические свойства и структура молекул типа XY_4	33
2.2 Гамильтониан тетраэдрических расщеплений	37
2.3 Тензорный формализм для задач молекулярной спектроскопии	44
2.4 Симметризованная форма эффективного гамильтониана	47
2.5 Колебательно-вращательные функции в симметризованной форме	50
2.6 Спектроскопические параметры для молекул типа XY_4 (T_d)	51
2.7 Дипольный момент молекулы в тензорном представлении	53
3 Исследование колебательно-вращательной структуры спектров молекулы германа	58
3.1 Экспериментальные условия регистрации спектров молекулы GeH_4	58
3.2 Исследование колебательно-вращательной энергетической структуры взаимодействующих полос $2\nu_1$ (A_1) и $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$	62
3.2.1 Описание спектров и идентификация переходов	62

3.2.2	Колебательно-вращательный анализ и параметры эффективного гамильтониана	65
3.3	Комплексный анализ спектра молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазонах диады и пентады	72
3.3.1	Описание спектров и идентификация переходов	72
3.3.2	Параметры эффективного гамильтониана	76
3.4	Колебательно-вращательная энергетическая структура молекулы $^{70}\text{GeH}_4$ в диапазоне диады	82
3.5	Анализ интенсивности линий в диапазоне диады ν_2/ν_4 молекулы GeH_4 . . .	88
3.5.1	Оценка содержаний изотопологов $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) в образце	88
3.5.2	Анализ экспериментальных данных и определение параметров эффективного дипольного момента	91
3.6	Всестороннее исследование триады деформационных колебаний $2\nu_2, \nu_2 + \nu_4$ и $2\nu_4$ в области пентады молекулы германа	99
3.6.1	Описание спектров и идентификация переходов для $^{70}\text{GeH}_4, ^{72}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$	99
3.6.2	Спектроскопические параметры триады деформационных полос в диапазоне пентады для изотопологов $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)	102
3.6.3	Анализ интенсивностей линий триады деформационных колебаний $2\nu_2, \nu_2 + \nu_4$ и $2\nu_4$ молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)	113
3.6.4	Анализ форм линий триады деформационных полос $2\nu_2/\nu_2 + \nu_4/2\nu_4$ в районе пентады	121
3.7	Колебательно-вращательный спектр высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в районе октады	123
4	Исследование колебательно–вращательной структуры спектров молекулы силана	129
4.1	Экспериментальные условия регистрации спектров молекулы SiD_4	129
4.2	Исследование колебательно–вращательной энергетической структуры деформационных колебательных полос молекулы SiD_4 в районе пентады	131
4.2.1	Описание спектров и идентификация переходов	131

4.2.2	Анализ колебательно-вращательной структуры колебательных состояний $(\nu_4 = 2)$, $(\nu_2 = \nu_4 = 2)$, $(\nu_2 = 2)$ и определение спектроскопических параметров молекулы $^{28}\text{SiD}_4$	133
4.2.3	Изотопозамещение $\text{H} \rightarrow \text{D}$ молекулы силана	143
4.2.4	Анализ колебательно-вращательной структуры колебательных состояний $(\nu_4 = 2)$, $(\nu_2 = \nu_4 = 2)$, $(\nu_2 = 2)$ и определение спектроскопических параметров молекул $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$	147
4.3	Исследование тетрадекады валентных полос молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$)	148
4.3.1	Оценка центров полос тетрадекады валентных полос молекулы $^{28}\text{SiD}_4$	148
4.3.2	Идентификация переходов и определение спектроскопических параметров молекулы $^{28}\text{SiD}_4$	151
4.3.3	Идентификация переходов и определение спектроскопических параметров молекул $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$	160
	Заключение	164
	Публикации по теме диссертации	167
	Благодарности	170
	Список литературы	171
	Приложение I	187

Введение

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 вышперечисленные 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 приобретет особое значение.

Удовлетворение потребностей планетологов и/или астрофизиков путем предостав-

ления 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 $\leq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), интенсивностях (с точностью 2-3%), а также, коэффициенты уширения и сдвиги.

Стоит также сказать о важности изучения не только «материнских» молекул, 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. Одними из наиболее практически значимых и интересных, с точки зрения астрофизических приложений, молекул данной симметрии являются герман GeH_4 и силан 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 мо-

лекул). 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 своевременна 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 [17–26]).

Спектроскопия и термохимия молекулы силана SiH_4 (существуют три стабильных изотополога – ^{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, 27–30]. Планетарная туманность, окружающая ИК-звезду IRC+10216, содержит изотополог $^{28}\text{SiH}_4$ [31, 32]. 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 [33]. Контроль газа силана очень важен при производстве кремния высокой чистоты [34, 35]. Вследствие этого в течение многих лет проводились многочисленные лабораторные спектроскопические исследования как «материнской» молекулы силана, так

и его различных изотопологов (см., например, [36–49]).

Все вышеперечисленные факторы и трудности спектроскопии молекул силана и германа 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 проинтерпритирован-

ны колебательно-вращательные переходы, принадлежащие данным полосам и определенны 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. Зарегистрированы ИК-спектры высокого разрешения молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) в области $3020\text{--}3260\text{ см}^{-1}$, где расположена тетрадекада валентных полос $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) и $2\nu_3$ (F_2 , E). Впервые проинтерпритированны переходы принадлежащие перечисленным полосам. В результате процедуры варьирования параметров эффективного гамильтониана были определены параметры центробежных искажений, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений.
11. Впервые зарегистрирован и теоретически исследован колебательно-вращательный

спектр молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) в диапазоне пентады ($350\text{-}2050\text{ см}^{-1}$), где локализованы 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 анализа спектров были найдены переходы, принадлежащие как «холодным», так и «горячим» полосам. Полученные переходы позволили определить колебательно-вращательные энергии верхних состояний и спектроскопические параметры эффективного гамильтониана.

Степень достоверности результатов подтверждается

1. Строгостью методов и моделей, которые использовались при проведении исследования, а также непротиворечивостью полученных результатов и выводов.
2. Согласованностью экспериментальных данных с результатами теоретических исследований. Спектроскопические данные, полученные в настоящем исследовании, позволяют восстанавливать спектры с точностями порядка эксперимента, а также предсказывать переходы, которые невозможно наблюдать 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 более точных расчетов внутримолекулярной потенциальной функции молекул германа и силана.

Основные методы исследования

Методы квантовой механики, теории групп, неприводимого тензорного формализма, колебательно-вращательной спектроскопии и Фурье-спектроскопи. Выполнение расчетов осуществлялось на основе программ, написанных на языке *FORTFAN* и *MAPLE*, а также в программе *Dijon XTDS*.

Личный вклад автора при получении результатов настоящей работы:

- 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).
- Экспериментальная часть исследований была выполнена в Техническом университете Брауншвайга (Брауншвайг, Германия) и в Институте химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, Россия).
- 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-R3 «Исследование молекул типа сферического волчка на основе непроходимых 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).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа объемом в 190 страниц состоит из

- Введения, где рассматриваются актуальность и цель исследования.
- 4 глав: главы 1 и 2 носят обзорный характер, в частности рассматриваются основы колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии и тензорного формализма; 3 и 4 главы – оригинальная часть диссертационной работы, которая посвящена исследованию колебательно–вращательной структуры спектров молекул германа и силана.
- Заключения, где сформулированы основные выводы по диссертационной работе и предложено дальнейшее развитие исследований.
- 33 таблиц, 45 рисунков, списка использованной литературы из 154 наименований и 1 приложения.

Апробация работы

Результаты данного исследования были представлены на следующих российских и международных научных семинарах, коллоквиумах и 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).

Глава 1

Основы колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии

Первая глава настоящей работы посвящена краткому определению фундаментальных принципов колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии [50–52]. В частности, вводятся такие понятия, как гамильтониан многоатомной молекулы в нормальных координатах, эффективный гамильтониан, операторная теория возмущения, контур спектральной линии и эффективный дипольный момент. Данные сведения необходимы для понимания и изложения оригинальной части диссертационной работы.

1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан

Для всестороннего описания молекулы как квантового объекта, а именно определение уровней энергий, частот переходов, волновых функций и т.д., необходимо решить уравнение Шредингера. Решение данного уравнения непосредственным образом зависит от того, в каком виде выбирается гамильтониан молекулы. Поэтому в данной главе будет рассмотрена задача построения молекулярного гамильтониана.

С физической точки зрения, молекула – это совокупность атомных ядер и электронов. Отсюда следует, чтобы описать ее уровни энергии, необходимо решить уравнение Шредингера с гамильтонианом, который зависит от координат и спинов всех частиц, образующих молекулу. Также необходимо учитывать все виды взаимодействия между этими частицами. Построение такого гамильтониана и решение с ним уравнения Шредингера

является непростой научной задачей. А именно, известно что, решение уравнения Шредингера для сложных молекулярных объектов (многоатомных молекул) является невозможным. Поэтому для теоретического описания молекулярных спектров необходимо использовать различного рода приближения в построении гамильтонианов молекул.

В молекулярной спектроскопии, как правило, используются нерелятивистские гамильтонианы без учета спиновых добавок, т.е. гамильтонианы следующего вида:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{1}{m_n} \Delta_n + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{n,n' \\ n>n'}} \frac{z_n z_{n'}}{r_{nn'}} - \sum_{i,n} \frac{e z_n}{r_{in}}, \quad (1.1.1)$$

где m_n и m_e – массы ядер и электронов, z_n и e – заряды ядер и электрона, r – расстояние между частицами, Δ – оператор Лапласа в декартовых координатах. Первые два слагаемых – это операторы кинетической энергии электронов и ядер, соответственно. Три последних – операторы потенциальной энергии молекулы: межэлектронное и межъядерное отталкивание и электрическое притяжения электронов к ядрам.

Более удобным и практичным способом описания состояний молекулы является такой, при котором используются функции состояний зависящие от ориентации молекулы (вращательные переменные) в пространственно-фиксированной системе координат и от относительного расположения ядер молекулы (колебательные переменные). Иначе говоря, используются координатные системы связанные с молекулой. В связи с этим возникает задача перехода от «классического» квантового гамильтониана (1.1.1), записанного в декартовой пространственно-фиксированной системе координат, к квантово-механическому гамильтониану в связанной с молекулой системе координат. Кратко рассмотрим процедуру перехода от оператора (1.1.1) к оператору, зависящему от трансляционных, вращательных и колебательных координат.

Суть перехода к гамильтониану в новых координатах заключается в следующем. Гамильтониан молекулы зависит от системы обобщенных координат x_n и их производных $\partial/\partial x_n$, и его можно преобразовать к системе новых обобщенных координат q_m , используя следующие выражения:

$$x_n = f_n(q_m), \partial/\partial x_n = \Phi(q_m, \partial/\partial q_l). \quad (1.1.2)$$

Как известно, если якобиан преобразования (1.1.2) не равен нулю, то соотношения (1.1.2)

для производных могут быть найдены, причем только единственным способом. Также стоит отметить, что в процессе перехода к новым координатам, можно получить бесконечно много окончательных выражений для гамильтониана, так как формулы перехода можно задать бесконечным числом способов. Однако все полученные гамильтонианы должны иметь совпадающие наборы собственных значений и переходящие друг в друга при преобразованиях наборы собственных функций. Таким образом, выбор преобразования координат определенного вида зависит от того, насколько будет удобен новый гамильтониан в отличие от исходного с точки зрения математики или физики.

Один из наиболее удачных методов преобразования координат, позволяющий разделять трансляционные, колебательные и вращательные движения в молекуле, является преобразование

$$x_{n\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} \kappa_{\alpha\beta} \tilde{r}_{n\beta}, \quad (1.1.3)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} \kappa_{\alpha\beta} \tilde{r}_{i\beta}, \quad (1.1.4)$$

где $x_{n\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ – компоненты векторов, описывающих положения n -го ядра и i -го электрона в в пространственно-фиксированной системе координат, R_α – компоненты вектора центра масс молекулы и $\kappa_{\alpha\beta}$ – матрица направляющих косинусов углов между осями старой и новой систем. Необходимо определить молекулярную систему координат таким образом, чтобы ее начало находилось в центре масс молекулы:

$$\sum_n m_n \tilde{r}_{n\beta} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0. \quad (1.1.5)$$

Здесь $\tilde{r}_{i\beta}$ – компоненты координат i -го электрона в молекулярной системе. Координаты n -ого ядра \tilde{r} в молекулярной системе выражаются как

$$\tilde{r}_{n\beta} = \tilde{r}_{n\beta}^{(0)} + \sum_{\zeta} m_n^{-1/2} l_{n\beta\zeta} Q_{\zeta}, \quad (1.1.6)$$

где $\tilde{r}_{n\beta}^{(0)}$ и $l_{n\beta\zeta}$ – произвольные константы, Q_{ζ} – колебательные координаты. Далее необходимо выбрать константы $\tilde{r}_{n\beta}^{(0)}$ и $l_{n\beta\zeta}$ таким образом, чтобы выполнялись следующие четыре

условия:

1. $\tilde{r}_{n\beta}$ и $\tilde{r}_{n\beta}^{(0)}$ совпадают, когда ядра находятся в положениях равновесия.
2. Оси молекулярной системы координат и главные оси инерции молекулы совпадают, когда ядра находятся в положениях равновесия.
3. Колебания являются нормальными [52, 53], т.е. в операторе, описывающем систему гармонических осцилляторов $\sum_{\zeta,\mu} \alpha_{\zeta\mu} \left(-ih \frac{\partial}{\partial Q_\zeta}\right) \times \left(ih \frac{\partial}{\partial Q_\mu}\right) + \sum_{\zeta,\mu} \beta_{\zeta\mu} Q_\zeta Q_\mu$ выполняется условие $\alpha_{\zeta\mu} = \beta_{\zeta\mu} = 0$ при $\zeta \neq \mu$.
4. Выполняются условия Эккарта [52]. Учитывая независимость колебательных координат Q , эти условия выглядят следующим образом:

$$\sum_{n,\beta,\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} m_n^{1/2} \tilde{r}_{n\beta}^{(0)} l_{n\gamma\zeta} = 0, \quad (1.1.7)$$

$$\sum_{n,\alpha} l_{n\alpha\zeta} l_{n\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad (1.1.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\zeta \partial Q_\mu} \right)_{Q=0} = 0, \zeta \neq \mu, \quad (1.1.9)$$

$$\sum_n m_n \tilde{r}_{n\alpha}^{(0)} \tilde{r}_{n\beta}^{(0)} = 0, \alpha \neq \beta, \quad (1.1.10)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\zeta} \right)_{Q=0} = 0, \quad (1.1.11)$$

где V – потенциальная функция молекулы и $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – полностью антисимметричный тензор. Добавим к соотношениям (1.1.7)-(1.1.11) условие (1.1.5), которое можно представить в виде

$$\sum_n m_n \tilde{r}_{n\beta}^{(0)} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0, \quad (1.1.12)$$

$$\sum_n m_n^{1/2} l_{n\beta\zeta} = 0. \quad (1.1.13)$$

Приведенные $3n$ условий (1.1.10)-(1.1.13) достаточно для определения $3n$ параметров $\tilde{r}_{n\beta}^{(0)}$, а $3n(3n - 6)$ соотношений (1.1.7)-(1.1.10) и (1.1.12) для определения $3n(3n - 6)$ констант форм колебаний $l_{n\beta\zeta}$. Таким образом, преобразование координат (1.1.3) и (1.1.4) задается в явном виде.

Однако, описанная соотношениями (1.1.3)-(1.1.13) схема введения новых координат обладает существенным недостатком: чтобы определить координаты электронов и ядер, необходимо знать в каждый момент времени не только ядерную конфигурацию, но и расположение всех электронов относительно ядер, поскольку начало новой координатной системы помещено в центр масс всей молекулы. Это приводит к усложнению задачи. Более естественным является такое определение координат, когда $\tilde{r}_{n\beta}$ и $\tilde{r}_{n\beta}$ отсчитываются от центра масс не всей молекулы, а только систем ядер. В этом случае положение координатных осей зависит не только от конфигурации ядер и, следовательно, они могут быть всегда легко определены. Тогда выражения преобразования координат [54] имеют следующий вид

$$x_{n\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta \kappa_{\alpha\beta} \left(r_{n\beta}^{(0)} + \sum_\zeta \frac{l_{n\beta\zeta}}{\sqrt{m_n}} Q_\zeta - \frac{m_e}{M} \sum_i r_{i\beta} \right), \quad (1.1.14)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta \kappa_{\alpha\beta} \left(r_{i\beta} - \frac{m_e}{M} \sum_j r_{j\beta} \right), \quad (1.1.15)$$

где $M = \sum_n m_n + \sum_i m_e$ – полная масса молекулы, $r_{n\beta}$ и $r_{i\beta}$ – положения ядер и электронов в системе, начало которых фиксировано в центре масс ядер.

Используя выражения (1.1.14) и (1.1.15) можно определить закон преобразования операторов импульса, которые входят в гамильтониан молекулы. Такие преобразования могут быть получены посредством использования полинома Лагранжа [54]:

$$L = \frac{m_e}{2} \sum_{i,\alpha} \dot{x}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} m_n \dot{x}_{n\alpha}^2 + V. \quad (1.1.16)$$

В результате сложных преобразований и ряда упрощений, а также нормировки волновых

функций в новых координатах, гамильтониан будет иметь следующий вид [52, 54]:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i,\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_n} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\zeta} P_{\zeta}^2 + \\
& \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha} - L_{\alpha}) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta} - L_{\beta}) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha} + V.
\end{aligned} \tag{1.1.17}$$

Выражение (1.1.17) является гамильтонианом многоатомной нелинейной молекулы в молекулярных координатах или просто гамильтониан Эккарта-Уотсона. Первое слагаемое отвечает за поступательное движение молекулы, второе – за кинетическую энергию электронов, третье – за эффект массового изотопического сдвига энергии, четвертое и пятое – за колебательное движение ядерного остова и его вращение в пространстве. Предпоследнее слагаемое – уотсоновская добавка к колебательной потенциальной функции, где $\tilde{\mu}_{\alpha\alpha}$ – матричные элементы обратных моментов инерции. Величины J_{α} , $G_{\alpha} = \sum_{\lambda,\mu} \xi_{\lambda\mu}^{\alpha} Q_{\lambda} P_{\mu}$, $L_{\alpha} = \sum_{\beta,\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}$ – компоненты полного, колебательного и электронного угловых моментов, соответственно, а $\xi_{\lambda,\mu}^{\alpha}$ – кориолисовы постоянные. Гамильтониан (1.1.17) справедлив лишь для нелинейных молекул.

Также следует сказать, что важную роль в физике молекул занимает приближение Борна-Оппенгеймера. Суть этого приближения заключается в решении уравнения Шредингера с учетом разделения движения электронов и ядер. Это основано на том факте, что масса ядра в тысячи раз больше массы электрона, при этом скорость движения электронов очень высока (примерно 1% от скорости света) по сравнению со скоростью ядра. По этой причине можно считать, что электроны движутся в поле покоящихся ядер. На языке квантовой механики это эквивалентно допущению, что полная волновая функция молекулы может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной функций, а полная энергия – в виде суммы электронной энергии и колебательно-вращательной энергии ядер. Первая часть этой задачи может быть решена с использованием гамильтониана, который отвечает за электронную энергию и состоит из суммы кинетической энергии электронов и потенциальной энергии (см. (1.1.17)) в стационарном уравнении Шрёдингера:

$$H^{\text{el}} \psi_n^{\text{el}}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{\text{el}}(\Delta r_{NK}) = V_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{\text{el}}(\Delta r_{NK}), \tag{1.1.18}$$

Таким образом, уравнение (1.1.18) показывает, что собственные значения и собственные

функции электронного гамильтониана зависят от расстояний между ядрами молекулы Δr_{NK} как от параметров. Фиксирование значений N для всех возможных Δr_{NK} , позволяет рассчитать $V_n(\Delta r_{NK})$, которая носит название внутримолекулярной потенциальной функции. Решение такой задачи представляется возможным только если использовать *ab initio* методы. Однако, их точность хуже экспериментальных (в видимом и ИК-диапазонах) на пять-шесть порядков. Таким образом, точностей *ab initio* методов пока что недостаточно для корректного решения задачи, поэтому приходится прибегать к полуэмпирическим методам определения внутримолекулярной потенциальной функции. Один из таких методов, решение уравнения Шредингера с эффективным гамильтонианом изолированного электронного состояния [52]:

$$H_n = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{\text{el}} | \Delta H_1 | \psi_n^{\text{el}} \rangle + \langle \psi_n^{\text{el}} | \Delta H_2 | \psi_n^{\text{el}} \rangle + \dots, \quad (1.1.19)$$

где первые два слагаемые соответствует приближению Борна–Оппенгеймера, третье слагаемое отвечает за изотопический сдвиг, появляющийся вследствие различия центра масс молекулы и центра масс системы ядер (а также за поправки, связанные с электронным угловым моментом) и последующие слагаемые отвечают за так называемые неадиабатические поправки, выражения для которых можно найти в [50]). В работе [50] отмечается, что учет вторых и последующих вкладов в гамильтониане H_n приводит к малым добавкам порядка λ^4 (где λ – порядок малости Борна–Оппенгеймера) к параметрам колебательно-вращательного гамильтониана, который определяется следующим образом:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\zeta} P_{\zeta}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta}) + V, \quad (1.1.20)$$

где теперь $\mu_{\alpha\beta}$ – это усредненные по электронным переменным элементы матрицы обратных моментов. В данном случае внутримолекулярная потенциальная функция молекулы будет одинаковой для всех изотопических модификаций. В свою очередь, это дает возможность использовать экспериментальные данные о колебательно-вращательных спектрах всех возможных изотопологов рассматриваемой молекулы.

1.2 Эффективный гамильтониан системы взаимодействующих колебательных состояний

Как упоминалось ранее, чтобы провести всестороннее описание внутренней структуры молекул, необходимо решить уравнение Шредингера, которое позволяет определить его собственные значения и собственные функции. Известно, что точное решение уравнения Шредингера возможно только для простейших квантовых систем, например, для атома водорода. При исследовании более сложных систем, таких как многоатомные молекулы, приходится прибегать к приближенным методам вычисления собственных значений и собственных функций. Одним из широко используемых методов аппроксимации в квантовой химии и физике, является операторная теория возмущения [53].

Рассмотрим классическую теорию возмущения, когда предполагаемый оператор Гамильтона молекулярной системы можно разбить на две части

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\lambda)^n, \quad (1.2.1)$$

где H_0 – гамильтониан идеализированной задачи, то есть решения уравнения с которым известны, и $H_n(\lambda)^n$ – малая добавка к этому оператору, которую принято называть оператором возмущения. При этом возмущение записывается в виде суммы отдельных слагаемых с различными порядками малости [50]. Оператор H_n является малым по сравнению с оператором H_0 , при этом порядок малости $(\lambda)^n$ будет определяться отношением массы электрона m_e к средней массе молекулы \bar{M} : $(\lambda)^n = (m_e/\bar{M})^{1/4}$. Чтобы решить уравнение Шредингера используя данный подход, оператор H_0 должен быть функцией тех же переменных, что и оператор $H_n(\lambda)^n$, однако в реальности операторы $H_n(\lambda)^n$ зависят не только от переменных оператора нулевого приближения, но также и от других переменных. В частности, рассматривая колебательно-вращательную задачу, оператор H_0 будет зависеть от чисто колебательных координат, а возмущение – как от колебательных, так и угловых координат. Как следствие, использование традиционной теории возмущения становится невозможным для решения реальных задач теории молекул.

В подавляющем большинстве случаев для решения задачи используется метод эффективных операторов (см., например, [55–57]). Его суть заключается в следующем: пред-

положим имеется некоторый гамильтониан H , решение уравнения Шредингера с которым представляется затруднительным или вовсе невозможным. Решением данной проблемы является построение некоторого другого эрмитового оператора \tilde{H} , который бы обладал следующими свойствами. Во-первых, решение уравнения Шредингера с этим новым оператором \tilde{H} можно определить в явном виде. Во-вторых, множество \tilde{B} всех решений уравнения Шредингера с оператором \tilde{H} тождественно совпадает с некоторым подмножеством B множества A решений уравнения Шредингера с оператором H . Таким образом, гамильтониан \tilde{H} , удовлетворяющий двум перечисленным условиям, называют эффективным на подмножестве B гамильтонианом. Один из способов построения эффективного вращательного оператора, который основан на использовании операторов проектирования [50, 51], был предложен в работе [52]. Представленные результаты в работе [52] позволяют построить эффективный оператор в симметризованном виде, а также выразить параметры симметризованного гамильтониана в виде аналитических функций параметров исходного колебательно-вращательного гамильтониана.

Как известно из общей теории колебательно-вращательной спектроскопии [50], гамильтониан произвольной многоатомной молекулы может быть сведен к набору так называемых эффективных гамильтонианов или, в более общем случае, к набору эффективных операторных матриц вида

$$H = \sum_{x,y \in L} |x\rangle\langle y| H_{xy} \equiv \sum_{x,y \in L} |x\rangle\langle y| \langle x|H|y\rangle, \quad (1.2.2)$$

где $|x\rangle$ и $|y\rangle$ – собственные функции оператора H_0 (гамильтониан системы невзаимодействующих гармонических осцилляторов); L – пространство всех случайно взаимодействующих и/или вырожденных колебательных состояний. Причем для оператора H в правой части уравнения (1.2.2) выполняется следующее соотношение

$$H \Rightarrow \tilde{H} = G^\dagger H G, \quad (1.2.3)$$

где G – произвольный унитарный оператор. Важно отметить, что унитарное преобразование не меняет спектр собственных значений оператора. Это условие выполняется, если

оператор G имеет следующий вид

$$G = \exp \left(i \sum_{n=1}^{\infty} g_n(\lambda)^n \right), \quad (1.2.4)$$

где g_n – малые эрмитовы операторы порядка $(\lambda)^n$.

Наряду с этим, известно, что элементами диагональной матрицы \tilde{H} будут собственные значения исходного гамильтониана оператора H , а собственные функции $|\psi_\beta\rangle$ оператора H будут выражаться соотношением

$$|\psi_\beta(x, y)\rangle = \sum_{\alpha, i} G_{\beta, \alpha, i} |\alpha, i\rangle, \quad (1.2.5)$$

где $G_{\beta, \alpha, i}$ – элементы унитарной матрицы G , диагонализующие исходную матрицу H .

Согласно работам [58–60], операторы вращения H_{xy} в эффективном гамильтониане (1.2.2) должны иметь вид

$$H_{xy} = \left\langle x \left| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[-i \sum_{n=0}^{\infty} g_n, H_0 + H_n \right]^{(k)} \right| y \right\rangle. \quad (1.2.6)$$

Операторы H_{xy} определяются, если известны все значения $\langle i|g_n|j\rangle$ в уравнении (1.2.6), где $|i\rangle$ и $|j\rangle$ – собственные функции оператора H_0 , которые также могут являться функциями из пространства L , включающие в себя собственные функции $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Операторы $\langle i|g_n|j\rangle$ должны удовлетворять условиям

$$\langle \alpha | i g_n | x \rangle = (E_x - E_\alpha)^{-1} \left\langle \alpha \left| \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \left[-i \sum_{l=0}^{\infty} g_l, \sum_{k=1}^{\infty} H_k \right]^{(r)} + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{1}{p!} \left[-i \sum_{m=0}^{\infty} g_m, H_0 \right]^{(p)} \right| x \right\rangle, \quad (1.2.7)$$

где E_x и E_α – собственные значения гамильтониана H_0 , соответствующие собственным функциям $|x\rangle$ и $|\alpha\rangle$. Выражение (1.2.7) можно рассматривать как уравнение для определения значений $\langle i|i g_n|j\rangle$. В этом случае могут быть получены только операторы $\langle \alpha|i g_n|x\rangle$ и $\langle x|i g_n|\alpha\rangle$. Все остальные значения $\langle i|i g_n|j\rangle$ – неоднозначны. Это, в свою очередь, приводит к неоднозначности в эффективных операторах (1.2.2) и (1.2.6). Эта неоднозначность сводится к унитарной эквивалентности любых двух эффективных операторов H_1 и H_2 ,

которые можно легко получить на основе выражений (1.2.2)-(1.2.7):

$$H_1 = P^\dagger H_2 P, \quad (1.2.8)$$

где P – унитарный вращательный оператор

$$\begin{aligned} P &= \sum_{x,y} |x\rangle\langle y| P_{xy}, \\ P^\dagger &= \sum_{x,y} |x\rangle\langle y| P_{xy}^\dagger. \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

Следует отметить, что самый простой способ устранить эту неоднозначность – положить $\langle \alpha | g_n | \beta \rangle = 0$ и $\langle x | g_n | y \rangle = 0$ для всех значений n и всех функций $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. В таком случае эффективный оператор с учетом резонансных взаимодействий запишется в следующем виде [52, 61, 62]:

$$\tilde{H}_{xy} = H_{xy}^{(0)} + H_{xy}^{(1)} + H_{xy}^{(2)} + H_{xy}^{(3)} + \dots + H_{xy}^{(n)}, \quad (1.2.10)$$

где операторы $H_{xy}^{(n)}$ представляют собой

$$H_{xy}^{(0)} = E_x \delta_{xy}, \quad (1.2.11)$$

$$H_{xy}^{(1)} = \langle x | H_1 | y \rangle \equiv H_{xy}, \quad (1.2.12)$$

$$H_{xy}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \notin \Omega} [(E_x - E_\alpha)^{-1} + (E_y - E_\alpha)^{-1}] H_{x\alpha} H_{\alpha y}, \quad (1.2.13)$$

$$\begin{aligned} H_{xy}^{(3)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \notin \Omega} [(E_x - E_\alpha)^{-1} (E_x - E_\beta)^{-1} + (E_y - E_\alpha)^{-1} + (E_y - E_\beta)^{-1}] H_{x\alpha} H_{\alpha\beta} H_{\beta y} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\tilde{x}, \alpha \notin \Omega} [(E_y - E_\alpha)^{-1} (E_{\tilde{x}} - E_\alpha)^{-1}] H_{x\alpha} H_{\alpha\tilde{x}} H_{\tilde{x}y} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\tilde{x}, \alpha \notin \Omega} [(E_x - E_\alpha)^{-1} (E_{\tilde{x}} - E_\alpha)^{-1}] H_{x\tilde{x}} H_{\tilde{x}\alpha} H_{\alpha y}, \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

где Ω – пространство резонирующих состояний.

1.3 Интенсивность линии и эффективный дипольный момент

Еще одной важной задачей колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения является задача экспериментального и теоретического определения интенсивностей спектральных линий и их контуров, а также последующее определение параметров эффективного дипольного момента. Эти данные имеют большое значение во многих приложениях в области химической кинетики, молекулярной структуры, метеорологии и астрофизики. Поэтому в данном параграфе кратко рассмотрим основные моменты моделирования интенсивностей спектральных линий молекул (в частности для молекул типа XH_4) и введем основные понятия, такие как интенсивность линии, эффективный дипольный момент и теоретические контуры для описания изолированной спектральной линии.

В отсутствие внешних полей интенсивность колебательно-вращательного перехода из состояния $|A\rangle$ в состояние $|B\rangle$ при поглощении или излучении электрического дипольного момента, определяется выражением

$$S_{\tilde{\nu}} = \frac{8\pi^3\tilde{\nu}}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right) \right] N \frac{g_A}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \mathcal{R}_A^B, \quad (1.3.1)$$

где g_A – статистический вес ядерного спина, который может быть рассчитан исходя из соображений теории групп; $Q(T)$ – статистическая сумма, которая определяется следующим выражением [63]:

$$Q(T) = Q_v \times Q_r = \sum_r \exp\left(-\frac{hcE_v}{kT}\right) \times \left(\frac{27}{4}\right) \pi^{1/2} \left(\frac{kT}{hcB_{gr}}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{hcB_{gr}}{4kT}\right), \quad (1.3.2)$$

где B_{gr} – вращательный параметр основного колебательного состояния. Важно отметить, что данная формула справедлива для молекул типа XH_4 (T_d симметрии). Значение $\mathcal{R}_A^B = |\langle A|\mu'_Z|B\rangle|^2$ в формуле (1.3.1) – матричный элемент оператора

$$\mu'_Z = G^+ P_Z G \quad (1.3.3)$$

на функциях $|A\rangle$ и $|B\rangle$ нижнего и верхнего колебательно-вращательных состояний. Удобнее всего рассматривать Z -составляющую дипольного момента молекулы [64, 65] и, в зависимости от мгновенных расстояний между ядрами, значение P_Z может быть записано в виде

$$P_Z = \sum_{\alpha} k_{z_{\alpha}} \left(\mu_{\alpha}^e + \sum_{\lambda'} \mu_{\alpha}^{\lambda'} q_{\lambda'} + \sum_{\lambda', \nu \geq \lambda'} \mu_{\alpha}^{\lambda' \nu} q_{\lambda'} q_{\nu} + \dots \right). \quad (1.3.4)$$

Здесь $k_{z_{\alpha}}$ – элементы матрицы направляющих косинусов, μ_{α}^e – компоненты равновесного (постоянного) дипольного момента молекулы в молекулярно-неподвижной системе координат, q_{λ} – безразмерные нормальные колебательные координаты [50, 55], $\mu_{\alpha}^{\lambda'}$, $\mu_{\alpha}^{\lambda' \nu}$, ... – параметры, описывающие зависимость компонент дипольного момента μ_{α} от координат нормальных колебаний. Первые члены μ_{α}^e в уравнение (1.3.4) отвечают за чисто вращательные переходы, вторые члены (пропорциональные первому порядку колебательных координат) отвечают за появление фундаментальных полос переходов при поглощении, и т.д.

Оператор G , представленный в уравнении (1.3.3), – унитарный оператор, известный из теории эффективных операторов [50, 55, 57, 66], который был рассмотрен в Разделе 1.2. Так как G -операторы являются колебательно-вращательными, то оператор μ'_Z , в отличие от P_Z , будет сложной функцией колебательных Q_{λ} , P_{μ} и вращательных $\lambda_{z\alpha}$, J_{β} операторов. В общем случае

$$\tilde{P}_Z = \sum_i r_i R_i(\lambda_{z\alpha}, J_{\beta}) V_i(Q_{\lambda}, P_{\mu}), \quad (1.3.5)$$

где r_i – параметры разложения в ряд. Если принять во внимание результаты упомянутых работ, то можно показать, что для произвольной многоатомной молекулы, выражение (1.3.4) можно преобразовать к следующему виду

$$\mu'_Z = \sum_{\nu} |0\rangle^{\nu} \mu_Z \langle \nu|, \quad (1.3.6)$$

где значения ${}^{\nu} \mu_Z$ зависят только от операторов $k_{z_{\alpha}}$ и J_{α} и не зависят от колебательных операторов; $|0\rangle$ и $\langle \nu|$ являются колебательными функциями нижних и верхних колебательных

состояний. В этом случае операторы ${}^v\mu_Z$ имеют следующий вид:

$${}^v\mu_Z = \sum_j {}^v\mu_j {}^vA_j. \quad (1.3.7)$$

Величины ${}^v\mu_j$ называются параметрами эффективного дипольного момента определенной колебательной полосы $\langle v | \leftarrow | 0 \rangle$ и vA_j – симметричные вращательные операторы.

Определение параметров эффективного дипольного момента возможно посредством измерения экспериментальных интенсивностей линий колебательно-вращательных спектров. Для этого спектральная линия должна быть аппроксимирована некоторым «теоретическим» контуром. Контур (или профиль) изолированной спектральной линии определяется как нормированная на единицу площади величина и может быть объяснен следующими физическими факторами:

1. Принцип неопределенности Гейзенберга или спонтанное излучение, отвечающие за естественное уширение линии. Наименьшая возможная ширина линии определяется вероятностью спонтанного перехода. В данном случае компонент общей формы линии описывается лоренцевским профилем, который, однако, достаточно узок, чтобы им можно было безопасно пренебречь в пользу следующих двух вкладов.
2. Тепловое поступательное движение молекулы со скоростью v_a приводит падающее излучение частоты ν_0 к частотному смещению $\Delta\nu = \pm(v_a/c)\nu_0$ в молекулярной системе отсчета. Это явление хорошо известно как эффект Доплера, который приводит к уширению спектральных линий, вызванного распределением скоростей молекул. Соответствующий доплеровский профиль выражается через доплеровскую полуширину Γ_D функцией Гаусса:

$$F_D(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_D} \exp\left(-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_D}\right)^2\right). \quad (1.3.8)$$

3. Индивидуальные столкновения молекул приводят к обмену энергией между излучателями и возмущающими элементами. Эти обмены сокращают время жизни начального и конечного состояний оптического перехода и приводят к тому, что называется уширением давлением. Эти столкновения также вызывают, зависящие от давления, сдвиги центров спектральных линий. Предполагая независимость уширенной давле-

нием полуширины линии на полувысоте Γ и сдвига Δ , также вызванного давлением, от молекулярных скоростей (приближение средней тепловой скорости), получаем для связанного профиля однородную функцию Лоренца:

$$F_L(\nu - \nu_0) = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{\Gamma}{(\nu - \nu_0 - \Delta)^2 + \Gamma^2}. \quad (1.3.9)$$

При низких давлениях преобладает эффект Доплера, а по мере его увеличения, все большее значение приобретают эффекты столкновений. В качестве первого приближения для получения результирующей формы линии обычно используется свертка неоднородного Доплеровского профиля с однородным Лоренцевским профилем. Она определяет так называемый профиль Фойгта, который содержит формы Доплера и Лоренца и включает в себя три параметра Γ_D , Γ , Δ . Параметр Γ_D не зависит от состава газовой смеси и имеет известную зависимость от температуры

$$\Gamma_D = \sqrt{\frac{2 \ln(2) kT}{mc^2}} \nu_0, \quad (1.3.10)$$

где T – температура, m – масса молекулы.

В настоящее время общепризнано, что профиль Фойгта не дает вполне точного представления о форме спектральной линии и его использование может привести, например, к систематической недооценке экспериментальных интенсивностей линий [67–69]. Существует много предложенных моделей для описания профиля линии. В Таблице 1.3.1 перечислены некоторые из разработанных ключевых моделей профиля линии и упорядочены по количеству параметров, необходимых для характеристики одного спектрального перехода. Более подробно о недостатках и преимуществах других контуров описано в работе [70].

На сегодняшний день рекомендуемым [70] к использованию (в том числе, для представления результатов в базы *HITRAN*) является так называемый контур Артмана-Тран [71, 72]. В этом контуре учтены не только лоренцевское и доплеровское уширения спектральных линий, но также и влияние изменения скорости молекул при столкновениях. Профильная функция Артмана-Тран основана на модели бинарных столкновений и име-

ет следующий вид [70]:

$$F_{\text{НТР}}(\nu) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \frac{A(\nu)}{1 - [\nu_{\text{vc}} - \eta(C_0 - 3C_2/2)]A(\nu) + \left(\frac{\eta C_2}{v_{a0}^2}\right) B(\nu)} \right\}, \quad (1.3.11)$$

где

$$A(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}c}{\nu_0 v_{a0}} [\omega(iZ_-) - \omega(iZ_+)], \quad (1.3.12)$$

$$B(\nu) = \frac{v_{a0}^2}{\tilde{C}_2} \left[-1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_-^2) \omega(iZ_-) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_+^2) \omega(iZ_+) \right], \quad (1.3.13)$$

$$\omega(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz), \quad (1.3.14)$$

где «erfc» – функция ошибки Гаусса [73, 74], v_{a0} – наиболее вероятная скорость, выраженная через доплеровскую полуширину. В приведенных выше выражениях

$$Z_{\pm} = \sqrt{X + Y} \pm \sqrt{Y}, \quad (1.3.15)$$

$$X = \frac{-i(\nu_0 - \nu) + \tilde{C}_0}{\tilde{C}_2}, Y = \left(\frac{\nu_0 \nu_{a0}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2, \quad (1.3.16)$$

$$\tilde{C}_0 = (1 - \eta) \left(C_0 - \frac{3C_2}{2} \right) + \nu_{\text{vc}}, \quad (1.3.17)$$

и

$$\tilde{C}_2 = (1 - \eta)C_2, \quad (1.3.18)$$

где

$$C_n = \Gamma_n + i\Delta_n (n = 0, 2). \quad (1.3.19)$$

Функция (1.3.11) обобщает многие модели-предвестники для описания профилей линий, например, контур Фойгта [75–77], Раутиана [78] и др. Будучи одной из моделей, зависящих от скорости, профиль Артмана–Тран учитывает столкновительное сужение для изолированных спектральных линий, так называемый эффект Дикке. Для описания формы линии контуром Артмана–Тран всего необходимо семь параметров. Параметры $\Gamma_0, \Gamma_2, \Delta_0$ и Δ_2 , отвечающие за описание зависимости формы контура от скорости релаксации и параметр η , отвечающий за корреляцию между скоростью и изменением вращательного состояния вследствие столкновений, а также Γ_D и ν_{vc} , описанные выше.

Также отметим влияние изменений скорости, вызванных столкновениями, на форму спектральной линии (сужение Дике). В этом случае становится важной сила соударений, т.е. их эффективность при изменении скорости. Модели жестких столкновений предполагают, что скорости молекул до и после каждого столкновения полностью декоррелированы, то есть каждое столкновение настолько сильное, что молекула полностью теряет «память» о своей предыдущей скорости, а ее новая скорость просто следует распределению Максвелла. Соответствующий линейный профиль называется профилем Раутиан или, что то же самое, профилем Нелкина–Гатака. Гипотеза мягких столкновений, при которых необходимо много столкновений, чтобы существенно изменить скорость молекул, приводит к профилю Галатри [71, 72]. Обе модели жестких и мягких столкновений вводят один дополнительный параметр ν_{vc} , для количественной оценки изменения частоты от скорости из-за столкновений. В таблице 1.3.1 указаны механизмы столкновений для каждого контура.

Таблица 1.3.1. Краткое изложение основных контуров для описания изолированной спектральной линии.

Название профиля ^a	Параметры	Механизм
		СЗ/СС ^b
Доплер	Γ_D	Нет/Нет
Лоренц	Γ_D, Δ	Нет/Нет
Фойгт	Γ_D, Γ, Δ	Нет/Нет
Галатри	$\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{vc}$	Да/Мягкая
Раутиан	$\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{vc}$	Нет/Жесткая
Нелкин–Гатак	$\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{vc}$	Нет/Жесткая
Фойгт ^c	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$	Да/Нет
Галатри ^c	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}$	Да/Мягкая
Нелкин–Гатак ^c	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}$	Да/Жесткая
Раутиан ^c	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}$	Да/ Жесткая
Артман–Тран	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}, \eta$	Да/ Жесткая
Раутиан–Собельман	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}, \eta, \chi$	Да/Комбинация
Кейлсон–Сторер	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}, \eta, \gamma_{ks}$	Да/Комбинация

^a Все профили, кроме простого профиля Лоренца, включают эффект доплеровского уширения.

^b СЗ = Зависящие от скорости/ СС = изменения скорости из-за столкновений.

^c Профили линий, зависящие от скорости.

Глава 2

Основы неприводимых тензорных операторов для исследования спектров молекул типа XU_4

При описании молекул типа сферического волчка (молекул типа XU_4) возникают значительные трудности как вычислительного характера, так и связанные с пониманием физической картины их поведения. Для преодоления этих 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 [81–83], Мишло [84–87], Море-Бейи [88, 89], Хоугена [90, 91], Хилико [92, 93], Шампъен [94, 95] и др.

2.1 Общие спектроскопические свойства и структура молекул типа XU_4

Рассматриваемые в данной диссертационной работе молекулы силана и германа относятся к группе молекул типа XU_4 . Молекулы такого типа обладают сферической симметрией, которая изоморфна точечной группе T_d . Данная группа симметрии включает в себя двенадцать элементов группы T (все повороты, совмещающие тетраэдр сам с собой,

четыре оси третьего порядка C_3 , проходящие через вершину тетраэдра, и три оси второго порядка C_2 , соединяющие середины непересекающихся ребер) шесть плоскостей симметрии σ , проходящих через две вершины тетраэдра и середину противоположного ребра, и шесть зеркально-поворотных осей четвертого порядка S_4 . Равновесная конфигурация молекулы изображена на Рисунке 2.1.1.

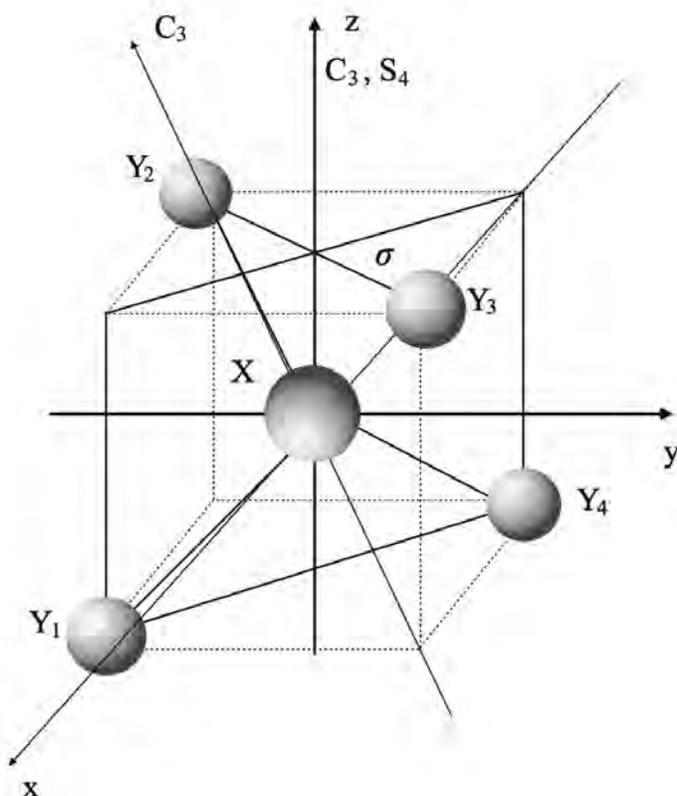


Рисунок 2.1.1. Равновесная конфигурация молекул типа XY_4 .

Как известно, нелинейные молекулы имеют $3n - 6$ колебательных степеней свободы (n – число атомов) и каждой из которых соответствует своя фундаментальная частота. Однако, высокая симметрия у молекул типа XY_4 приводит к тому, что девяти колебательным степеням свободы соответствует четыре нормальных колебания: невырожденное колебание $\nu_1 (A_1)$, дважды вырожденное $\nu_2 (E)$ и два трижды вырожденных $\nu_3 (F_2)$ и $\nu_4 (F_2)$. Общей чертой для большинства тетраэдрических молекул (однако существуют исключения, например, молекулы CF_4 и SiF_4) является близкое расположение деформационных колебаний $(0100, E)/(0001, F_2)$ и валентных $(1000, A_1)/(0010, F_2)$, другими словами можно

сказать, что их частоты удовлетворяют приближенному соотношению

$$\nu_1 \simeq \nu_3 \simeq 2\nu_2 \simeq 2\nu_4. \quad (2.1.1)$$

Благодаря соотношению (2.1.1), колебательные уровни молекул тетраэдрической симметрии могут быть сгруппированы в полиады взаимодействующих состояний, которые характеризуются целым квантовым числом P :

$$P = k_1\nu_1 + k_2\nu_2 + k_3\nu_3 + k_4\nu_4, \quad (2.1.2)$$

или же более частный случай для молекул GeH_4 и SiH_4 :

$$P = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4, \quad (2.1.3)$$

где ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 – колебательные квантовые числа для четырех нормальных мод молекулы типа XY_4 ; k_1, k_2, k_3 и k_4 – целые числа, выбранные для разбиения колебательных уровней на полиады в соответствии с их волновыми числами. Например, полиады молекулы германа будут выглядеть следующим образом: P_0 – основное состояние, P_1 – диада, включающая два уровня (ν_2 и ν_4), P_2 – пентада, включающая пять уровней ($\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, 2\nu_4, \nu_2 + \nu_4$) и т.д. На Рисунке 2.1.2 схематично представлены полиады для молекулы GeH_4 до полиадного числа P_8 . О том, как рассчитывается число колебательных подуровней, можно найти в работе [96].

Молекулы типа симметричного волчка имеют одну главную ось симметрии и поэтому квантовое число K углового момента J относительно этой оси является удобоваримым для обозначения квантовых состояний и переходов. В случае молекул асимметричного волчка, пара (K_a, K_c) используется как псевдоквантовое число, которое позволяет идентифицировать серии линий в спектре. Однако в случае сферических волчков такой способ «маркировки» линий является неудобоваримым и единственное решение это использовать метки симметрии. В группе симметрии тетраэдра насчитывается пять неприводимых представлений: A_1, A_2, E, F_1 и F_2 . Все неприводимые представления группы принято записывать в виде таблицы характеров, строки которой состоят из сумм диагональных элементов матриц неприводимых представлений, а столбцы нумеруются элементами группы

(см. Таблицу 2.1.1).

Таблица 2.1.1. Характеристики неприводимых представлений группы T_d .

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	-1	1
F_2	3	0	-1	1	-1

Другая особенность молекул типа сферического волчка проиллюстрирована на энергетической диаграмме (см. Рисунок 2.1.2). Валентные состояния, $(1000, A_1)/(0010, F_2)$, входящие в полиаду P_1 , кажутся особенно близкими друг к другу и одновременно довольно изолированными от соседних состояний.

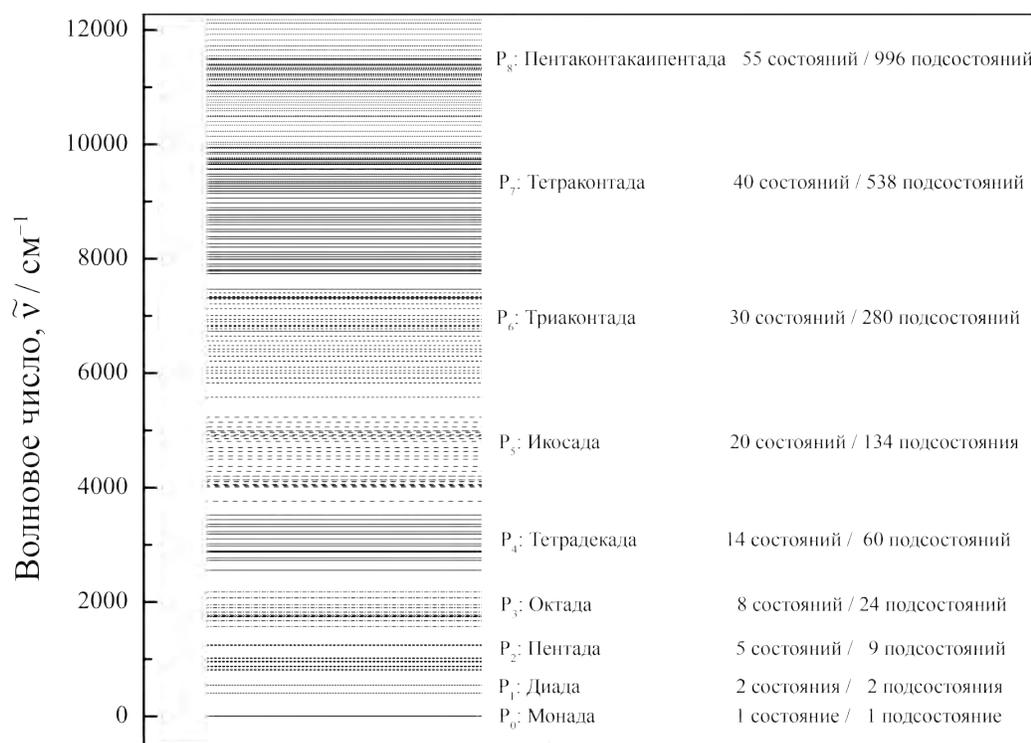


Рисунок 2.1.2. Полиадная схема молекулы германа до полиадного числа P_8 .

Особенно такая структура прослеживается в спектрах молекул SiH_4 и GeH_4 . Это характеризует так называемую картину локальных мод [97]. Основная идея состоит в том, что валентные состояния X-H могут быть адекватно описаны локальной ангармонической

потенциальной функцией связи, например, функцией Морзе, даже если всеми потенциальными связями обычно пренебрегают. При соответствующих физических допущениях и без учета вырождения, вращательные уровни диады ν_1/ν_3 оказываются идентичными тем, которые встречаются в симметричных волчках.

2.2 Гамильтониан тетраэдрических расщеплений

В виду того, что молекулы тетраэдрической симметрии в настоящее время не имеют общепринятой классификации колебательно-вращательных состояний, как следствие отсутствуют общепринятые правила отбора для колебательно-вращательных спектров. Основными подходами к классификации состояний молекул T_d симметрии являются подход Яна [98], Хоугена [91], Море-Бейи [99] и Берже [100]. Эта неоднозначность вызвана определенными затруднениями, а именно классификацией вращательных волновых функций $|Jkm\rangle$ по типам неприводимых представлений $D^{(J\alpha)}$ полной ортогональной группы $O(3)$. Функции $|Jkm\rangle$ имеет следующий вид

$$|Jkm\rangle = (-1)^{(|m-k|+m-k)/2} N_{Jkm} \theta_{Jkm}(\beta) e^{ik\gamma} e^{im\alpha}, \quad (2.2.1)$$

где α, β, γ – углы Эйлера, N_{Jkm} – нормировочный множитель и θ_{Jkm} – функция, выражающаяся через полином Якоби. Собственные функции $|Jkm\rangle$ оператора жесткого сферического волчка образуют базис неприводимых представлений $D^{(J)}$ группы чистых поворотов $SO(3)$. При классификации колебательно-вращательных волновых функций возникает необходимость классификации $|Jkm\rangle$ относительно неприводимых представлений относительно группы $O(3)$, так как именно эта, а не группа $SO(3)$ содержит точечную группу молекулы в качестве подгруппы. В данном месте возникает проблема, связанная с определением действия операции инверсии на углы Эйлера, от которых зависят функции $|Jkm\rangle$.

Предположим, что под действием операции инверсии функции $|Jkm\rangle$ не меняются, то есть преобразуются по неприводимым представлениям $D^{(J_g)}$ группы $O(3)$. При этом действие инверсии на углы Эйлера и на саму молекулярную систему координат будем считать таким, чтобы функции $|Jkm\rangle$ преобразовывались по четным представлениям $D^{(J_g)}$ группы $O(3)$. Этот «трюк» можно провести благодаря неоднозначности условий Экарта

(1.1.7) - (1.1.11). Данный способ классификации был предложен Хоугеном [91]. В свою очередь, Ян предполагал [98], что функции $|Jkm\rangle$ при четных значениях квантового числа J преобразуются по четным представлениям $D^{(J_g)}$, а при нечетных значениях J – по нечетным представлениям $D^{(J_u)}$ полной ортогональной группы $O(3)$. Данное различие в классификации приводит к различным правилам отбора.

Если установить свойства симметрии функций $|Jkm\rangle$, можно построить редуцированный относительно точечной симметрии G молекулы базис $|J, n\Gamma\sigma\rangle$, который затем использовать для построения колебательно-вращательных волновых функций. В частности, для разложения неприводимых представлений группы $O(3)$ на неприводимые представления группы T_d задается Таблицей 2.2.1. В соответствии с этим разложением пространство функций $|Jkm\rangle$, образующих базис неприводимых представлений $D^{(J_g)}$ группы $O(3)$, разбивается на сумму инвариантных относительно операций группы T_d подпространства функций $|J, n\Gamma\sigma\rangle$. Собственные функции $|J, n\Gamma\sigma\rangle$, преобразующиеся по данному n -ому неприводимому представлению Γ , соответствуют одному и тому же уровню энергии. Следовательно, вращательный уровень энергии $E^{(J)}$, вырожденный $(2J+1)$ -кратно, и которому соответствует функция $|JKM\rangle$, будет расщепляться на вращательные подуровни $E^{(J, n\Gamma)}$ с соответствующими функциями $|J, n\Gamma\sigma\rangle$. Такое расщепление называется тетраэдрическим. Тетраэдрическое расщепление не полностью устраняет вырождение с вращательных уровней $E^{(J)}$. Степень вырождения каждого вращательного подуровня $E^{(J, n\Gamma)}$ равна размерности $[\Gamma]$ представления Γ .

Таблица 2.2.1. Таблица характеров матриц Вигнера и разложение группы $D^{(J)}$ на неприводимые представления Γ_d .

Таблица характеров точечной группы Γ_d в $(2J + 1)$ -мерном представлении $D^{(J)}$ группы $O(3)$					Разложение $D^{(J_u)}$	
J	E	C_3	C_2	S_4	σ_d	Разложение $D^{(J_g)}$
0	1	1	1	1	1	A_2
1	3	0	-1	1	-1	F_2
2	5	-1	1	-1	1	$E \oplus F_1$
3	7	1	-1	-1	-1	$A_1 \oplus F_1 \oplus F_2$
4	9	0	1	1	1	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$
5	11	-1	-1	1	-1	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$
6	13	1	1	-1	1	$E \oplus F_1 \oplus 2F_2$
						$A_1 \oplus E \oplus 2F_1 \oplus 2F_2$
						$A_1 \oplus E \oplus 2F_1 \oplus 2F_2$
						$A_1 \oplus E \oplus 2F_1 \oplus 2F_2$
12	25	1	1	1	1	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 3F_1 \oplus 3F_2$
						$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2E \oplus 3F_1 \oplus 3F_2$

Симметрия колебательного состояния $\Gamma(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n)$, в котором каждое нормальное колебание $Q_i^{(\Gamma_i)}$ возбужденно ν_i раз, определяется по формуле

$$\Gamma(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n) = [\Gamma_1]^{\nu_1} \times [\Gamma_2]^{\nu_2} \times \dots \times [\Gamma_n]^{\nu_n}. \quad (2.2.2)$$

Представление в общем случае приводимо и может быть разбито на приводимые части. В соответствии с этим разбиением колебательное состояние $(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n)$ может быть разбито на ряд подсостояний (колебательных подуровней). В частности молекулы тетраэдрической симметрии типа XY_4 имеют четыре нормальных колебания (описанные в Разделе 2.1). Если молекула находится в возбужденном колебательном состоянии $(\nu_1 = 1, \nu_2 = 2, \nu_3 = 3, \nu_4 = 1)$, то согласно выражению (2.2.2) в этом состоянии у молекулы имеются колебательные подуровни следующих типов симметрии:

$$A_1 \times [E]^2 \times [F_2]^3 \times F_2 = 5A_1 + 4A_2 + 6E + 10F_1 + 11F_2. \quad (2.2.3)$$

Таким образом, колебательное состояние (1231) молекулы типа XY_4 симметрии T_d распадается на 36 подсостояний.

Прямое произведение типов симметрии вращательных подуровней $E^{(J,n\Gamma)}$ на тип симметрии Γ_ν колебательного состояния определяет симметрии колебательно-вращательных волновых функций (уровней энергии). На Рисунке 2.2.1 приведен пример симметрии некоторых колебательно-вращательных уровней энергии молекулы XY_4 .

Колебательно-вращательные волновые функции трижды вырожденного колебательного состояния преобразуются по произведению представлений

$$D^{(1_u)} \times D^{(J_g)} = D^{(J-1)_u} + D^{(J_u)} + D^{(J+1)_u}. \quad (2.2.4)$$

Из разложения (2.2.4) следует, что каждый вращательный уровень энергии с заданным квантовым числом J в колебательном состоянии симметрии F_2 распадается на три компоненты R : $R = J - 1, J, J + 1$. Такого рода расщепление называется кориолисовым расщеплением уровней. Помимо кориолисового расщепления колебательно-вращательные уровни также испытывает и тетраэдрические расщепления. Каждое из неприводимых представ-

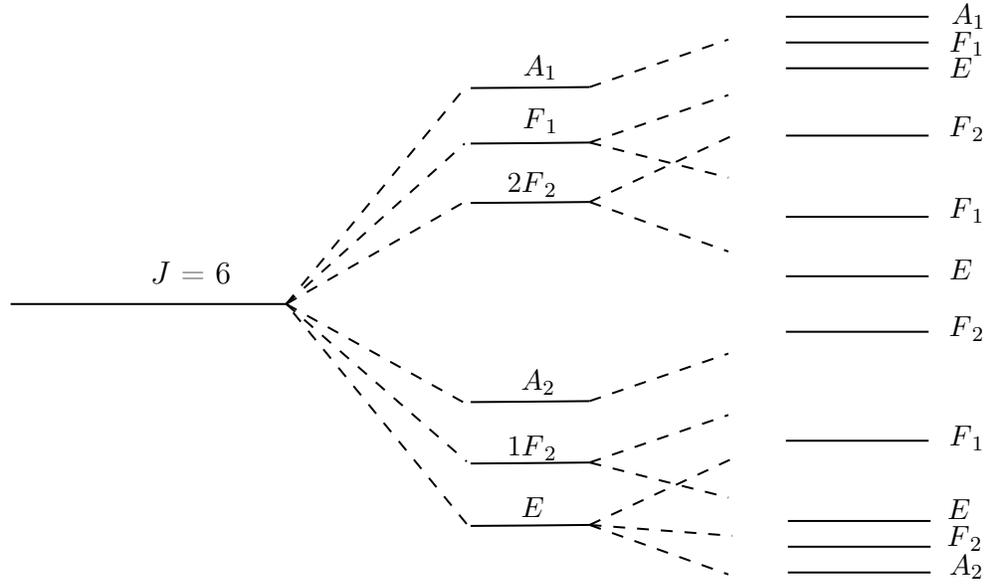


Рисунок 2.2.1. Схема тетраэдрического расщепления колебательно-вращательного уровня энергии со значением вращательного квантового числа $J = 6$ в основном колебательном состоянии $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)^\Gamma = (0000)^{A_1}$ и в колебательном состоянии симметрии E $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)^\Gamma = (0100)^E$.

лений $D^{(J-1)u}$, $D^{(J)u}$ и $D^{(J+1)u}$ группы $O(3)$, рассмотренное на элементах группы T_d , становится приводимым. Следовательно, каждое из колебательно-вращательных состояний, преобразующихся по представлениям $D^{(J-1)u}$, $D^{(J)u}$ и $D^{(J+1)u}$, распадается на ряд подсостояний, преобразующихся по неприводимым представлениям Γ группы T_d согласно редукции нечетных представлений $O(3)$ на неприводимые представления группы T_d .

Схема возможных тетраэдрических расщеплений колебательно-вращательных состояний молекул тетраэдрической симметрии приведена на Рисунке 2.2.2 (для $J = 3$ и $\nu_3 = 2$). Стоит сказать, что данная схема отражает лишь принципиальную возможность возникновения таких расщеплений, происходят ли они на самом деле в молекулах или нет, зависит от конкретных значений физических величин, например от масс ядер, равновесных межъядерных расстояний, параметров внутримолекулярного силового поля. Все перечисленные величины входят как параметры в выражении для гамильтониана (1.1.17), который можно переписать в упрощенной форме

$$H = H^{\text{cor}} + H^{\text{harm}} + V^{\text{anh}}, \quad (2.2.5)$$

где V^{anh} и H^{harm} – операторы потенциальной энергии, отвечающие за ангармоническую и гармоническую части, соответственно; H^{cor} – оператор отвечающий за кориолисово взаимодействие, который для молекул типа XY_4 имеет вид

$$H^{\text{cor}} = -2B_e(\xi_{33}Q_3P_3 + \xi_{44}Q_4P_4). \quad (2.2.6)$$

Численное решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (2.2.5) будет зависеть от выбора конкретных значений параметров гамильтониана, в частности кориолисовых постоянных ξ_{33} и ξ_{44} . Гармоническая часть гамильтониана запишется следующим образом

$$H^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2, \quad (2.2.7)$$

и ангармоническая часть внутримолекулярной потенциальной функции

$$V^{\text{anh}} = \sum_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\mu\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\rho} K_{\lambda\mu\nu\rho} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} Q_{\rho} + \dots \quad (2.2.8)$$

Исходя из вышесказанного, члены, отвечающие за ангармоническую часть V^{anh} и за кориолисово взаимодействие H^{cor} , оказывают влияние на расщепление энергетических уровней. Значительное по величине кориолисово расщепление уровней на R -компоненты происходит в случае если $H^{\text{cor}} \ll V^{\text{anh}}$, причем R -компоненты подвергаются меньшему по величине тетраэдрическому расщеплению, обусловленному V^{anh} и H^{harm} . В случае же когда $V^{\text{anh}} \ll H^{\text{cor}}$, наблюдается значительное по величине расщепление колебательного состояния, которое затем может испытывать дальнейшее небольшое расщепление (как тетраэдрическое, так и кориолисово).

Для корректного описания тетраэдрических расщеплений достаточно следующих параметров: $G_{22}, G_{33}, G_{34}, G_{44}, S_{34}, T_{33}, T_{34}, T_{44}, T_{23}$ и T_{24} . Операторы, включающие данный тип расщеплений, имеют следующий вид:

1. Операторы, описывающие расщепления G_{22}, G_{33}, G_{34} -типов

$$H_1^{G_{33}/G_{34}} = B\zeta_{\lambda}^2 \sum_{\mu\nu} \epsilon_{\lambda\mu\nu} (Q_{\mu}P_{\nu} + Q_{\nu}P_{\mu}) + d_{\lambda\lambda\lambda_x} (Q_{\lambda_x}^2 + Q_{\lambda_y}^2 + Q_{\lambda_z}^2) + V_3, \quad (2.2.9)$$

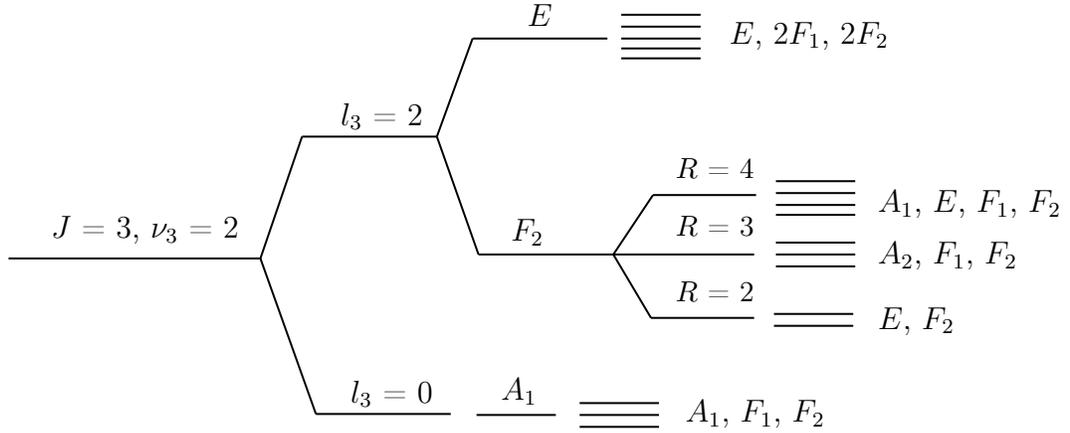


Рисунок 2.2.2. Схема тетраэдрического расщепления (для $J = 3, \nu_3 = 2$).

$$H_2^{G22} = d_{2222} + (Q_{21}^2 + Q_{22}^2) + V_3, \quad (2.2.10)$$

$$H_3^{G34} = \frac{B}{2} \zeta_{34}^2 + 2B\zeta_3\zeta_4 + V_3, \quad (2.2.11)$$

где B – равновесный вращательный параметр, $d_{\lambda\lambda\lambda_x}$ – параметр, соответствующий форме записи, $\lambda = 3$ или 4 , V_3 – кубическая часть внутримолекулярной функции, V^{anh} . а $\epsilon_{\lambda\mu\nu}$ – полностью антисимметричный тензор.

2. Операторы, описывающие расщепления $T_{33}, T_{34}, T_{44}, T_{23}, T_{24}$ -типов

$$H_4^{T33/T44} = d_{\lambda\lambda\lambda_x} \left[Q_{\lambda_x}^4 + Q_{\lambda_y}^4 + Q_{\lambda_z}^4 - 3(Q_{\lambda_x}^2 Q_{\lambda_y}^2 + Q_{\lambda_x}^2 Q_{\lambda_z}^2 + Q_{\lambda_y}^2 Q_{\lambda_z}^2) \right] + V_3, \quad (2.2.12)$$

$$\begin{aligned} H_5^{T34/T23} &= d_{3344\lambda} [3(Q_{4x}^2 Q_{3x}^2 + Q_{4y}^2 Q_{3y}^2 + Q_{4z}^2 Q_{3z}^2) \\ &\quad - (Q_{4x}^2 + Q_{4y}^2 + Q_{4z}^2)(Q_{3x}^2 + Q_{3y}^2 + Q_{3z}^2) \\ &\quad - 4(Q_{3x} Q_{3z} Q_{4x} Q_{4z} + Q_{3y} Q_{3z} Q_{4y} Q_{4z} + Q_{3x} Q_{3y} Q_{4x} Q_{4y})] + V_3, \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

$$H_6^{T34/T24} = d_{22\lambda\lambda_t} \left[Q_{21} Q_{22} (Q_{\lambda_x}^2 + Q_{\lambda_y}^2) + (Q_{\lambda_x}^2 + Q_{\lambda_y}^2 - 2Q_{\lambda_z}^2) \right] + V_3. \quad (2.2.14)$$

3. Оператор, описывающий расщепления S_{34} -типа

$$H_6^{S_{34}} = d_{3344x} [(Q_{3x}Q_{4x} + Q_{3y}Q_{4y} + Q_{3z}Q_{4z})^2 - \frac{1}{3}(Q_{3x}^2 + Q_{3y}^2 + Q_{3z}^2)(Q_{4x}^2 + Q_{4y}^2 + Q_{4z}^2)] + V_3. \quad (2.2.15)$$

2.3 Тензорный формализм для задач молекулярной спектроскопии

Для понимания данной главы необходимо ввести основные понятия и выражения тензорного формализма. Пусть $A^{(K_1)}$ и $B^{(K_2)}$ – тензорные операторы (колебательные или вращательные). Тензорное произведение этих операторов, образующее неприводимый тензор ранга K , выражается через ряды Клебша-Гордана:

$$T_m^{(K)}(K_1, K_2) = \sum_{m_1, m_2} \langle K_1 m_1 K_2 m_2 | K m \rangle A_{m_1}^{(K_1)} B_{m_2}^{(K_2)}. \quad (2.3.1)$$

В данном выражении величины $\langle K_1 m_1 K_2 m_2 | K m \rangle$ называются коэффициентами Клебша-Гордана. Существуют и другие способы записи этих коэффициентов (см., например, [101]). Среди них, 3Г-символы Вигнера (являющиеся более симметричными) которые значительно упрощают аналитические и численные расчеты. Тогда уравнение (2.3.1) можно переписать как

$$T_m^{(K)}(K_1, K_2) = (2K + 1)^{1/2} \sum_{m_1, m_2} (-1)^{-K_1 + K_2 - m} \begin{pmatrix} K_1 & K_2 & K \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} A_{m_1}^{(K_1)} B_{m_2}^{(K_2)}, \quad (2.3.2)$$

где компоненты тензорных операторов, обозначенные индексом m , будем называть стандартными компонентами сферических тензоров. Поскольку коэффициенты Клебша-Гордана определяются только в рамках унитарного преобразования, ориентация неприводимых представлений может быть установлена физическими соображениями. Например, чтобы получить выражения для энергетических уровней трижды вырожденных колебательных состояний четвертого порядка, Морет-Байи, Готье и Монтагутелли [102] ввели так называемые кубические компоненты сферических тензоров, связанные со стандартными

компонентами

$$T_p^{(K)} = \sum_m {}^{(K)}G_p^m T_m^{(K)}. \quad (2.3.3)$$

Величины ${}^{(K)}G_p^m$ являются матричными элементами унитарного преобразования. Кубические компоненты обозначаются тройкой чисел $p = n, \Gamma, \sigma$, где $\Gamma = A_1, A_2, E, F_1$ и F_2 и обозначает неприводимое представление кубической группы; σ – различные компоненты многомерных представлений E, F_1 и F_2 ; n различает компоненты с одинаковыми значениями Γ и σ . Все возможные значения n и Γ можно вывести из корреляционной таблицы цепочки групп $SO(3) \supset O$ (или $O(3) \supset T_d$).¹

Применяя G -преобразование к (2.3.2), ряды Клебша–Гордана можно переписать как

$$T_p^{(K)}(K_1, K_2) = (-1)^K (2K + 1)^{1/2} \sum_{p_1, p_2} F \begin{pmatrix} K_1 & K_2 & K \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix} A_{p_1}^{(K_1)} B_{p_2}^{(K_2)}. \quad (2.3.4)$$

В работах [92, 94, 102] можно найти численные расчеты коэффициентов G и F . При условии последовательного выбора ориентации неприводимых представлений цепочки групп $SO(3)$ можно отождествить кубические компоненты сферических тензоров с компонентами кубических тензоров, положив $T_\sigma^{K, n\Gamma} \equiv T_{n\Gamma\sigma}^{(K)}$.² В этом случае тетраэдрические тензоры могут быть образованы согласно выражению

$$T_\sigma^{(\Gamma)} = (\Gamma)^{1/2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} F \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} A_{\sigma_1}^{K_1, n_1\Gamma_1} B_{\sigma_2}^{K_2, n_2\Gamma_2}, \quad (2.3.5)$$

где коэффициенты F являются коэффициентами Клебша–Гордана, относящимися к группе O (или T_d), а $[\Gamma]$ – размерность неприводимого представления Γ ($[\Gamma] = 1, 1, 2, 3, 3$ для $\Gamma = A_1, A_2, E, F_1$ и F_2 , соответственно). Соотношения между схемами тетраэдрической и сферической связи могут быть выражены через выражения (2.3.2) и (2.3.5) с учетом хорошо известных свойств ортогональности коэффициентов Клебша–Гордана [103]

¹Группы O и T_d изоморфны.

²Поскольку в данной работе исследуются молекулы тетраэдрической симметрии, то далее будет использоваться название тетраэдрических тензоров вместо кубических.

$$(A^{(K_1, n_1 \Gamma_1)} \times B^{(K_2, n_2 \Gamma_2)})^{\Gamma_3} = [\Gamma_3]^{-1/2} \sum_{K_3, n_3} (-1)^{K_3} (2K_3 + 1)^{1/2} K \begin{pmatrix} K_1 & K_2 & K_3 \\ n_1 \Gamma_1 & n_2 \Gamma_2 & n_3 \Gamma_3 \end{pmatrix} (A^{(K_1)} \times B^{(K_2)})^{(K_3, n_3 \Gamma_3)}, \quad (2.3.6)$$

где коэффициент пропорциональности K называется изоскалярным фактором цепочки групп $SO(3) \supset O$. Соотношение (2.3.6) выражает тетраэдральное тензорное произведение как комбинацию сферических тензорных произведений. Обратное выражение может быть получено с использованием свойств ортогональности K символов.

Одной из основных теорем неприводимого тензорного формализма является теорема Вигнера–Эккарта. Согласно этой теореме, любой матричный элемент от оператора любой физической величины можно разделить на два сомножителя: коэффициент Клебша–Гордана и, так называемый, приведенный матричный элемент, зависящий от конкретного вида базиса и операторов [103, 104]

$$\langle \gamma J m | T_n^{(K)} | \gamma' J' m' \rangle = (-1)^{J-m} \begin{pmatrix} K & J' & J \\ n & m' & -m \end{pmatrix} \langle \gamma J || T^{(K)} || \gamma' J' \rangle. \quad (2.3.7)$$

Альтернативная форма записи выражения (2.3.7) непосредственно для группы T_d

$$\langle \gamma \Gamma \sigma | T_\tau^{(K)} | \gamma' \Gamma' \tau' \rangle = F \begin{pmatrix} C & \Gamma' & \Gamma \\ \tau & \sigma' & \sigma \end{pmatrix} \langle \gamma \Gamma || T^{(C)} || \gamma' \Gamma' \rangle. \quad (2.3.8)$$

Символ $\langle || || \rangle$ называется редуцированным матричным элементом в группе $O(3)$ (2.3.7) и в группе T_d (2.3.8). Для вычисления редуцированного матричного элемента $\langle \gamma \Gamma || T^{(C)} || \gamma' \Gamma' \rangle$ достаточно вычислить простейший матричный элемент $\langle \gamma \Gamma \sigma | T_\tau^{(K)} | \gamma' \Gamma' \tau' \rangle$. Тогда, зная соответствующие коэффициенты Клебша–Гордана, по формуле (2.3.1) можно без труда рассчитать все остальные матричные элементы.

Теорема Вигнера–Эккарта обеспечивает максимальное упрощение процедуры вычисления матричных элементов, допускаемое симметрией задачи, и сводит эту процедуру к вычислению стандартных сумм произведений коэффициентов Клебша–Гордана.

2.4 Симметризованная форма эффективного гамильтониана

Использование гамильтониана Уотсона³ для исследования спектров молекул типа сферического волчка хоть и является возможным, однако данный подход не совсем удобен. Это неудобство обусловлено двумя причинами. Во-первых, отсутствие в спектрах серий вращательных линий, связанных с квантовыми числами K_a и K_c , как в случае симметричных и асимметричных волчков. Это приводит к необходимости использования новых меток для обозначения квантовых состояний. Во-вторых, наличие сложных полиадных систем, включающие множество взаимодействующих вырожденных колебательных уровней и подуровней в молекулярных спектрах силана и германа. Поэтому возникает потребность записать гамильтониан (1.2.2) в тензорных обозначениях.

Известно, что в отсутствие внешних полей гамильтониан молекулы остается инвариантным относительно любых операций из группы молекулярной симметрии (т.е. гамильтониан преобразуется в соответствии с представлением A_1). Собственные функции гамильтониана также преобразуются в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии. Более того, все колебательные (Q_λ , P_α) и вращательные (J_α) операторы могут быть классифицированы в соответствии с неприводимыми представлениями группы молекулярной симметрии и/или группы $O(3)$ ⁴. С этой точки зрения, как колебательные функции $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|\alpha\rangle$, так и операторы H в уравнениях (1.2.2)-(1.2.14), могут быть записаны в тензорных обозначениях [81, 82, 95]. В результате все они могут рассматриваться как неприводимые тензорные множества группы молекулярной симметрии. В этом случае эффективный оператор (1.2.2) может быть переписан в следующей форме

$$H = \sum_{vl\gamma, v'l'\gamma'} \sum_{n\Gamma} [(|vl\gamma\rangle \otimes \langle v'l'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes H_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{n\Gamma}]^{A_1}, \quad (2.4.1)$$

где $|vl\gamma\rangle$ – симметризованные колебательные функции, которые эквивалентны колебательным функциям $|x\rangle$ в уравнении (1.2.2), а γ – симметрия этих функций; $H_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{n\Gamma}$ – вращательные операторы симметрии Γ . Когда $vl\gamma = v'l'\gamma'$, то операторы $H_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{n\Gamma}$ соответствуют диагональным блокам матрицы эффективного гамильтониана, когда $vl\gamma \neq v'l'\gamma'$,

³Простейшая форма колебательно-вращательного гамильтониана для многоатомных молекул была получена Уотсоном в 1986 году (см. работу [108]).

то операторы соответствуют резонансным блокам.

Как видно из уравнений (1.2.10)-(1.2.14), операторы $H_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{n\Gamma}$ являются разложениями в ряд по составляющим углового момента J_α . Однако, известно (см., например, [95]), что любые выражения $J_\alpha \dots J_\beta$ также могут быть записаны в виде линейных разложений по симметричным операторам $R_m^{\Omega(K)}$ или $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$ (неприводимые вращательные операторы группы $SO(3)$ или $O(3)$)

$$H = \sum_{vl\gamma, v'l'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega, K} [(|vl\gamma\rangle \otimes \langle v'l'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)}]^{A_1} Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}. \quad (2.4.2)$$

Значения $Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ – спектроскопические параметры. В частности, когда $\Omega = 2$, $\gamma = A_1$, $vl\gamma = v'l'\gamma'$; $Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{2(K, nA_1)}$ – вращательные постоянные; $\Omega = 4$, $\gamma = A_1$, $vl\gamma = v'l'\gamma'$; $Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{4(K, nA_1)}$ – постоянные центробежного искажения четвертой степени и т. д. Если произвести тензорное умножение в уравнении (2.4.2)

$$H = \sum_{vl\gamma, v'l'\gamma'} |vl\gamma\rangle \otimes \langle v'l'\gamma'| \left[\sum_{\Omega K n \gamma s} \begin{pmatrix} \gamma & \Gamma & \Gamma \\ s & l & l \end{pmatrix} R_s^{\Omega(K, n\Gamma)} Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} \right] \quad (2.4.3)$$

и сравнить с уравнением (1.2.2), то можно заметить, что выражения в квадратных скобках уравнения (2.4.3) являются операторами $H_{vl\gamma, v'l'\gamma'} \equiv H_{xy}$ из (1.2.10)-(1.2.14).

Так как в настоящей работе будут рассматриваются полиады взаимодействующих состояний, то оператор эффективного гамильтониана запишется как сумма эффективных операторов

$$H = H_{P_0} + H_{P_1} + H_{P_2} + H_{P_3} + \dots + H_{P_i}, \quad (2.4.4)$$

где H_{P_0} – эффективный гамильтониан основного колебательного состояния молекулы или так называемая монада взаимодействующих состояний (см. Рисунок 2.1.2). $(H_{P_0} + H_{P_1})$ – оператор диады (см. Рисунок 2.1.2), где отдельные слагаемые в H_{P_1} можно разбить на две группы: в первую входят операторы, описывающие поправки к аналогичным параметрам основного колебательного состояния (в частности, поправки к вращательным и

⁴Группа $O(3)$, ее неприводимые представления и их приложения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии более подробно рассматриваются в работах Фано и Рача [105], Гриффита [106], Варшавича и др.

центробежным постоянным); во вторую группу входят дополнительные (отсутствующие в H_{P_0}) операторы (центры полос диады, параметры резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений). $(H_{P_0} + H_{P_1} + H_{P_2})$ – оператор пентады (см. Рисунок 2.1.2), где для оператора H_{P_2} следует повторить все сказанное выше относительно оператора H_{P_1} . $(H_{P_0} + H_{P_1} + H_{P_2} + H_{P_3})$ – оператор октады (см. Рисунок 2.1.2), и т.д.

Симметризованные вращательные операторы $R_s^{\Omega(K,n\Gamma)}$ определяются как

$$R_s^{\Omega(K,n\Gamma)} = \sum_m {}^{(K)}G_{n\Gamma_s}^m R_m^{\Omega(K)}, \quad (2.4.5)$$

где операторы $R_m^{\Omega(K)}$ симметризованы относительно вращательного оператора группы симметрии $SO(3)$, который может быть построен в соответствии с рекуррентным соотношением [107]

$$R_{\tilde{m}}^{\Omega+1(K+1)} = \sum_{l=-1,0,1} C_{K\tilde{m}-l,1,l}^{K+1\tilde{m}} R_{\tilde{m}-l}^{\Omega(K)} R_l^{1(1)}. \quad (2.4.6)$$

Значения $C_{K\tilde{m}-l,1,l}^{K+1\tilde{m}}$ – это коэффициенты Клебша–Гордана. Неприводимые вращательные операторы $R_m^{\Omega(K)}$ при $K < \Omega$ (и одинаковой четности) принимают вид

$$R_m^{\Omega(K)} = R_m^{\Omega=K(K)} (R^{2(0)})^{(\Omega-K)/2}, \quad (2.4.7)$$

где $R^{2(0)} = (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2)$. В этом случае операторы первого порядка и ранга $R_m^{1(1)}$ ($m = 0, \pm 1$) определяются как

$$\begin{aligned} R_1^{1(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y) \equiv -J_+, \\ R_{-1}^{1(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y) \equiv J_-, \\ R_0^{1(1)} &= J_z \equiv J_0. \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

Величины ${}^{(K)}G_{n\Gamma_s}^m$ в формуле (2.4.5) представляют собой так называемые матричные элементы редукции, которые можно найти в литературе (см., например, [94, 102, 109]).

Принимая во внимание, что как колебательные (Q_λ, p_λ) , так и вращательные (J_α) операторы в уравнении (1.1.17) классифицируются по неприводимым представлениям группы

симметрии молекулы, гамильтониан H можно также переписать в следующем симметризованном виде

$$H = H_0 + \sum_{\Omega, K, l, C} [V^{\Omega(K, lC)} + R^{\Omega(K, lC)}]^{A_1}, \quad (2.4.9)$$

где $\Omega = 0, 1$ или 2 ; $V^{\Omega(K, lC)}$ — операторы, зависящие от колебательных переменных. Для молекул разных типов явный вид операторов $V^{\Omega(K, lC)}$ можно получить из сравнения уравнений (2.4.9) и (1.1.17).

2.5 Колебательно-вращательные функции в симметризованной форме

Как было сказано ранее, группа симметрии T_d имеет пять неприводимых представлений A_1, A_2, E, F_1 и F_2 . По этой причине любая из колебательно-вращательных волновых функций должна быть полностью симметричной (A_1), антисимметричной (A_2), либо преобразовываться при операциях симметрии по одной из двух (E_1 или E_2) или трех (F_{1x}, F_{1y} или F_{1z}) строк неприводимых представлений E, F_1, F_2 . В общем случае любую колебательно-вращательную функцию можно построить в следующем виде:

$$\begin{aligned} |\nu\gamma_v; Jn_J\gamma_r; m\gamma s\rangle &= (|\nu\gamma_v\rangle \otimes |Jn_J\gamma_r\rangle)_s^\gamma \\ &= \sqrt{[\gamma]} \sum_{\sigma_v\sigma_r} \begin{pmatrix} \gamma & \gamma_v & \gamma_r \\ s & \sigma_v & \sigma_r \end{pmatrix} |v\gamma_v\sigma_v\rangle |Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle, \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

где $v\gamma_v, Jn_J\gamma_r$ и $m\gamma s$ однозначно определяют любую симметризованную колебательно-вращательную функцию, а индексы γ_v, γ_r и γ также указывают на симметрию колебательной, вращательной и колебательно-вращательной функций, соответственно. Функции $|v\gamma_v\sigma_v\rangle$ и $|Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle$ в уравнение (2.5.1) — чисто колебательные и вращательные волновые функции (в нашем случае симметризованные по группе T_d). Значение $[\gamma]$ обозначает размерность неприводимого представления.

Чисто вращательные функции $|Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle$, будучи в нашем случае функции, симметризованные в T_d группе, могут быть построены в соответствии с общим уравнением, ана-

логичным уравнению (2.4.5):

$$\begin{aligned} |v\gamma_v; Jn_J\gamma_r; m\gamma_s\rangle &= (|v\gamma_v\rangle \otimes |Jn_J\gamma_r\rangle)_s^\gamma \\ &= \sqrt{[\gamma]} \sum_{\sigma_v\sigma_r} \begin{pmatrix} \gamma & \gamma_v & \gamma_r \\ s & \sigma_v & \sigma_r \end{pmatrix} |v\gamma_v\sigma_v\rangle |Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle, \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

где функции $|Jk\rangle$ – обычные вращательные функции (см., например, [55]).

2.6 Спектроскопические параметры для молекул типа XY_4 (T_d)

После анализа колебательно-вращательного гамильтониана H , общие выражения (1.2.10)-(1.2.14) могут быть использованы для определения спектроскопических параметров $Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ эффективного гамильтониана (2.4.2). Для этого оператор H вида (2.4.1) следует подставить в уравнения (1.2.10)-(1.2.14) и после проведения всех необходимых упрощений сравнить полученные результаты с уравнением (2.4.2). Нет необходимости приводить все промежуточные вычисления для параметров (более подробные расчеты можно найти в работе [107]), а запишем результаты расчетов спектроскопических параметров $Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ ($\Omega \leq 2$) для молекул типа XY_4 (для описания диады/пентады взаимодействующих колебательных состояний).

Главный вклад в разработку соотношений между спектроскопическими и внутримолекулярными параметрами был сделан авторами работ [81, 107, 110–112]. Для краткости здесь не приводятся все формулы для параметров $Y^{\Omega(K, n\Gamma)}$, соответствующие формулам из работ Хекта [81]. Общени соотношения для расчетов спектроскопических параметров имеют следующий вид

$$Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} = {}^{(0)}Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} + {}^{(1)}Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} + {}^{(2)}Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} + \dots + {}^{(n)}Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}, \quad (2.6.1)$$

$${}^{(0)}Y_{vl\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} = \delta_{vl\gamma, v'l'\gamma'} \delta_{\Omega 0} \delta_{K 0} \delta_{n\Gamma, A_1} E_{v\gamma}, \quad (2.6.2)$$

$${}^{(1)}Y_{v\ell\gamma, v'\ell'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} = \langle v\gamma || V^{\Omega\Gamma} || v'\gamma' \rangle, \quad (2.6.3)$$

$$\begin{aligned} {}^{(2)}Y_{v\ell\gamma, v'\ell'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)} &= \frac{1}{2} \sum_{v_1\gamma_1 \notin L} (E_{v\gamma} - E_{v_1\gamma_1})^{-1} + (E_{v'\gamma'} - E_{v_1\gamma_1})^{-1} \\ &\times \sum_{\Omega_1, \Gamma_1, \Omega_2, \Gamma_2} [\Gamma]^{1/2} [\Gamma_1]^{-1/2} [\Gamma_2]^{-1/2} (-1)^K (-1)^{\Gamma+\gamma'+\gamma} (2K+1)^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} \gamma & \gamma' & \Gamma \\ \Gamma_2 & \Gamma_1 & \gamma_1 \end{pmatrix} K_{(n\Gamma\Gamma_1\Gamma_2)}^{(KK_1K_2)} ((K_1, K_2)\Omega_1\Omega_2 - \Omega, K) \langle v\gamma || V^{\Omega_1\Gamma_1} || v_1\gamma_1 \rangle \\ &\times \langle v_1\gamma_1 || V^{\Omega_2\Gamma_2} || v'\gamma' \rangle, \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

где $V^{\Omega\Gamma}$ – операторы, зависящие от колебательных переменных. Расчеты по формулам (2.6.1)-(2.6.4) позволяют получить

$$Y_{1000, A_1, 1000, A_1}^{2(0, A_1)} - Y_{0000, A_1, 0000, A_1}^{2(0, A_1)} = -\sqrt{3}X_1, \quad (2.6.5)$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}} Y_{0100, E, 0100, E}^{2(0, A_1)} - Y_{0000, A_1, 0000, A_1}^{2(0, A_1)} = -\sqrt{3}X_1 \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{\omega_2} B_e^2 + \frac{\sqrt{3}B_e^2}{\omega_2} \left[\frac{\cos^2 \Gamma}{\omega_3^2 - \omega_2^2} (\omega_3^2 + 3\omega_2^2) + \frac{\sin^2 \Gamma (\omega_4 - \omega_2)^2}{2\omega_4(\omega_2 + \omega_4)} \right] - \frac{k_{122}}{\omega_1^{3/2}} (2B_e^{3/2}), \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} Y_{0010, F_2, 0010, F_2}^{2(0, A_1)} - Y_{0000, A_1, 0000, A_1}^{2(0, A_1)} = -\sqrt{3}X_3, \quad (2.6.7)$$

$$Y_{0010, F_2, 0010, F_2}^{2(2, E)} - Y_{0010, F_2, 0010, F_2}^{2(2, F_2)} = 5Z_{3s}, \quad (2.6.8)$$

$$3Y_{0010, F_2, 0010, F_2}^{2(2, E)} - 2Y_{0010, F_2, 0010, F_2}^{2(2, F_2)} = 60Z_{3t}, \quad (2.6.9)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{0001, F_2, 0001, F_2}^{2(0, A_1)} - Y_{0000, A_1, 0000, A_1}^{2(0, A_1)} = \\
& -\frac{\sqrt{3}}{\omega_4} B_e^2 \sin \Gamma - \frac{4B_e^2}{\sqrt{3}\omega_4} \frac{3\omega_4^2 + \omega_3^2}{\omega_4^2 - \omega_3^2} \frac{9}{4} \cos^2 \Gamma \sin^2 \Gamma \\
& + \frac{B_e^2(\omega_4 - \omega_2)^2 \sin^2 \Gamma}{\sqrt{3}\omega_2\omega_4(\omega_2 + \omega_4)} + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{2B_e}{\omega_1} \right)^{3/2} k_{144}, \tag{2.6.10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{0001, F_2, 0001, F_2}^{2(2, E)} = & -3 \sin^2 \Gamma \frac{B_e^2}{\omega_4} - 2\sqrt{2} \left(\frac{B_e}{\omega_2} \right)^{3/2} k_{244} - 9 \sin^2 \Gamma \cos^2 \Gamma \frac{B_e}{\omega_4} \frac{\omega_3^2 + 3\omega_4^2}{\omega_4^2 - \omega_3^2} \\
& - 2B_e^2 \frac{\sin^2 \Gamma (\omega_4 - \omega_2)^2}{\omega_2\omega_4(\omega_2 + \omega_4)}, \tag{2.6.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{0001, F_2, 0001, F_2}^{2(2, F_2)} = & \frac{9}{2} \sin^2 \Gamma \frac{B_e^2}{\omega_4} + \frac{3}{2} \sin^2 \Gamma B_e^2 \frac{(\omega_2 - \omega_4)^2}{\omega_2\omega_4(\omega_2 + \omega_4)} + \frac{27}{2} \cos^2 \Gamma \sin^2 \Gamma B_e^2 \frac{\omega_3^2 + 3\omega_4^2}{\omega_4(\omega_3^2 - \omega_4^2)} \\
& + 2\sqrt{3} \left(\frac{B_e}{\omega_3} \right)^{3/2} \cos \Gamma k_{344} - 6\sqrt{3} \left(\frac{B_e}{\omega_4} \right)^{3/2} \sin \Gamma k_{444}, \tag{2.6.12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{0100, E, 0100, E}^{2(2, E)} = & 2\sqrt{3} \frac{B_e^2}{\omega_2} - 2\sqrt{3} B_e^2 \cos^2 \Gamma \frac{\omega_3^2 + 3\omega_2^2}{\omega_2(\omega_3^2 - \omega_2^2)} \\
& + \sqrt{3} B_e^2 \sin^2 \Gamma \frac{(\omega_2 - \omega_4)^2}{\omega_2\omega_4(\omega_2 + \omega_4)} - 6\sqrt{2} \left(\frac{B_e}{\omega_2} \right)^{3/2} k_{222}. \tag{2.6.13}
\end{aligned}$$

Важно, что с точностью до резонансных членов, пропорциональных значению $(\omega_2 - \omega_4)^{-1}$, параметры $Y^{\Omega(K, n\Gamma)}$ в уравнениях (2.6.10)-(2.6.12) связаны с соответствующими параметрами X_4 , Z_{4s} , Z_{4t} теми же формулами, что и уравнения (2.6.7)-(2.6.9). Выражения для резонансных параметров, линейно зависящих от кубических ангармонических констант $k_{\lambda\nu\mu}$ можно найти в работе [107].

2.7 Дипольный момент молекулы в тензорном представлении

Уравнение (1.3.6) можно также записать в более удобной симметризованной форме. Перед этим следует сделать некоторые предварительные замечания. Рассмотрим враща-

тельную часть $R_i(\lambda_{z\alpha}, J_\beta)$ оператора (1.3.6). Как известно [105], некоторые определенные комбинации, обозначаемые как $R_m^{\Omega(K)}$, вращательных операторов J_α, \dots, J_β , образуют неприводимые тензорные операторы вращательной группы $SO(3)$. Любой из операторов $R_m^{\Omega(K)}$ легко определить, если выбрать в явном виде тензорные операторы первого ранга $R_m^{1(1)}$ (выражения для тензорных вращательных операторов первого ранга были представлены в Разделе 2.4). Тогда, если ввести редуцированные матричные элементы $\langle J' || R^{\Omega(K)} || J \rangle$ [105], определив их как

$$\langle J'k' | R_m^{\Omega(\tilde{K})} | Jk \rangle = (2J' + 1)^{-1/2} C_{Jk\tilde{K}m}^{J'k'} \langle J' || R^{\Omega(\tilde{K})} || J \rangle, \quad (2.7.1)$$

можно легко показать, что

$$\langle J' || R^{\Omega(\tilde{K})} || J \rangle = \delta_{J'J} 2^{-\tilde{K}} \left(\frac{-J(J+1)}{\sqrt{3}} \right)^{(\Omega-\tilde{K})/2} \left(\frac{\tilde{K}!(2J+\tilde{K}+1)!}{(2J-\tilde{K})!(2\tilde{K}-1)!!} \right)^{1/2}, \quad (2.7.2)$$

где $C_{Jk\tilde{K}m}^{J'k'}$ – коэффициенты Клебша-Гордана вращательной группы: $(2\tilde{K}-1)!! = (2\tilde{K}-1)(2\tilde{K}-3)\dots 3 \times 1$.

С учетом вышесказанного, часть редуцированного оператора дипольного момента \tilde{P}_z , зависящая от вращательного оператора, также может быть представлена в тензорной форме

$$R_\mu^{\Omega K(\tilde{K})} = (R^{\Omega(K)} \otimes \lambda^{(1)})_\mu^{\tilde{K}}, \quad (2.7.3)$$

где ранг \tilde{K} полного оператора равен K или $K \pm 1$.

Чтобы перейти к молекулярной группе симметрии, можно построить неприводимые тензорные операторы этой группы на основе операторов (2.7.3). В этом случае оператор дипольного момента (1.3.6) принимает вид⁵:

$$(\mu'_\sigma)^\Gamma = \sum_{\Omega K \tilde{K} n \Gamma_r \Gamma_v} r_{\Gamma_v}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)} (R^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)} \otimes V^{\Gamma_v})_\sigma^\Gamma. \quad (2.7.4)$$

Здесь Γ , Γ_r и Γ_v – неприводимые представления молекулярной группы симметрии, а $r_{\Gamma_v}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)}$ являются параметрами разложения. Значения Γ для наиболее часто используемых точечных групп приведены в Таблице 2.7.1. Также следует отметить, что для всех

Таблица 2.7.1. Симметрия Γ дипольного момента z -компоненты для различных точечных групп симметрии G .

G	Γ	G	Γ	G	Γ
C_{3v}	A_2	D_{4d}	B_1	D_{6h}	A_{1u}
C_{3h}	A''	D_{3h}	A_1''	T_d	A_2
C_{6h}	A_u	D_{4h}	A_{1u}	D_v	Σ^-
D_{2d}	B_1	D_{5h}	A_1''	D_h	Σ_u^-
D_{3d}	A_{1u}				

точечных групп, представленных в Таблице 2.7.1, Γ является одномерным представлением. Поэтому в уравнении (2.7.4) индекс σ , обозначающий линию Γ представления, будет опущен.

Введем оператор

$$1 = \sum_{\nu\Gamma} [|\nu l\Gamma\rangle \otimes \langle \nu l\Gamma|]^{A_1}, \quad (2.7.5)$$

где A_1 – тождественное представление точечной группы симметрии. Тогда нетрудно показать, что оператор дипольного момента (2.7.4) можно представить в виде

$$(\mu'_z)^\Gamma = \sum_{\substack{\nu_1 l_1 \Gamma_1 \\ \nu_2 l_2 \Gamma_2}} \left([|\nu_1 l_1 \Gamma_1\rangle \otimes \langle \nu_2 l_2 \Gamma_2|]^{(\Gamma \otimes \Gamma_r)} \otimes R^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)} \right)^\Gamma Y_{\nu_1 l_1 \Gamma_1, \nu_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)}. \quad (2.7.6)$$

В данном уравнении $|\nu_1 l_1 \Gamma_1\rangle$ и $\langle \nu_2 l_2 \Gamma_2|$ – симметризованные колебательные функции, где ν_1 и l_1 – колебательные квантовые числа; Γ – симметрия функции. Значения $Y_{\nu_1 l_1 \Gamma_1, \nu_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)}$ – параметры эффективного дипольного момента для полосы $(\nu_1 l_1 \Gamma_1) \leftarrow (\nu_2 l_2 \Gamma_2)$ и $R^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)}$ являются симметризованными вращательными операторами.

Для вычисления матричных элементов \mathcal{R}_A^B в уравнении (1.3.2) необходимо определить колебательно-вращательные функций $|A\rangle$ и $|B\rangle$. Для молекул XY_4 (T_d) также вполне логично брать функции, симметризованные на основе тензорного формализма.

⁵Учтем, что $(\mu'_\sigma)^\Gamma$ должен быть эрмитовым.

Такие колебательно-вращательные функции можно записать в следующем виде:

$$|A\rangle_s^C = |\nu l \Gamma; J n \gamma^r; C s\rangle = [|\nu l \Gamma\rangle \otimes |J n \gamma^r\rangle]_s^C, \quad (2.7.7)$$

где $|J n \gamma^r\rangle$ – вращательные функции симметрии γ^r и C – симметрия функции колебательно-вращательного состояния. Уравнения (2.7.6) и (2.7.7) будут использоваться при анализе молекулярных спектров для расчета матричных элементов

$$S_{\nu_1 l_1 \Gamma_1; J_1 n_1 \gamma_1^r; C_1 s_1}^{\nu_2 l_2 \Gamma_2; J_2 n_2 \gamma_2^r; C_2 s_2} = \langle \nu_1 l_1 \Gamma_1; J_1 n_1 \gamma_1^r; C_1 s_1 | (\mu'_z)^\Gamma | \nu_2 l_2 \Gamma_2; J_2 n_2 \gamma_2^r; C_2 s_2 \rangle, \quad (2.7.8)$$

которые необходимы для определения значений \mathcal{R}_A^B в уравнении (1.3.2). Следует также отметить, что уравнение (2.7.8) можно записать в следующем виде

$$S_{\nu_1 l_1 \Gamma_1; J_1 n_1 \gamma_1^r; C_1 s_1}^{\nu_2 l_2 \Gamma_2; J_2 n_2 \gamma_2^r; C_2 s_2} = \begin{pmatrix} \Gamma & C_1 & C_2 \\ & s_1 & s_2 \end{pmatrix} \langle \nu_1 l_1 \Gamma_1; J_1 n_1 \gamma_1^r; C_1 | (\mu'_z)^\Gamma | \nu_2 l_2 \Gamma_2; J_2 n_2 \gamma_2^r; C_2 \rangle. \quad (2.7.9)$$

В этом случае можно показать, что для различных точечных групп из Таблицы 2.7.1 и для 3Γ -символов, входящих в уравнение (2.7.9), выполняется условие

$$\begin{pmatrix} \Gamma & C_1 & C_2 \\ & s_1 & s_2 \end{pmatrix} = [C_1]^{-1/2} \delta_{[C_1], [C_2]} \delta_{s_1, s_2}, \quad (2.7.10)$$

или, по крайней мере,

$$\left| \begin{pmatrix} \Gamma & C_1 & C_2 \\ & s_1 & s_2 \end{pmatrix} \right| = [C_1]^{-1/2} \delta_{[C_1], [C_2]}. \quad (2.7.11)$$

Условие (2.7.10) выполняется для ненулевых значений $\begin{pmatrix} \Gamma & C_1 & C_2 \\ & s_1 & s_2 \end{pmatrix}$. Это означает, что при выполнении условия (2.7.10), ненулевые значения S в (2.7.9) не зависят от индексов s_1 и s_2 и могут быть опущены. Используя теорию неприводимых тензорных множеств и учитывая соотношения (2.7.6) и (2.7.7), можно показать, что выражение (2.7.8) преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
S_{\nu_1 l_1 \Gamma_1; J_1 n_1 \gamma_2^r; C_1}^{\nu_2 l_2 \Gamma_2; J_2 n_2 \gamma_2^r; C_2} &= \sum_{n \Gamma_2} \sum_{\substack{S_1^r S_2^r \sigma_1 \\ \sigma_2 \sigma_r \sigma_v}} \sum_{K \tilde{K} \Omega} [C_1] \delta_{[C_1], [C_2]} \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma_r & \Gamma_v \\ & \sigma_r & \sigma_v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 & \gamma_1^r & \Gamma_1 \\ s_1 & s_1^r & \sigma_1 \end{pmatrix} \\
&\times \begin{pmatrix} C_2 & \gamma_2^r & \Gamma_2 \\ s_2 & s_2^r & \sigma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_v & \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ \sigma_v & \sigma_1 & \sigma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_r & \gamma_1^r & \gamma_2^r \\ \sigma_r & s_1^r & s_2^r \end{pmatrix} C_{J_2 m_2 \tilde{K} m_3}^{J_1 m_1} \\
&\times \sum_{m_1 m_2 m_3} {}^{(J_1)} G_{n_1 \gamma_1^r s_1^r}^{m_1*} {}^{(\tilde{K})} G_{\Gamma_r \sigma_r}^{m_3} {}^{(J_2)} G_{n_2 \gamma_2^r s_2^r}^{m_2} \left[(2J_1 + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} \Gamma_r & \gamma_1^r & \gamma_2^r \\ \sigma_r & s_1^r & s_2^r \end{pmatrix} \right]^{-1} \\
&\times (J_1 \| R^{\Omega K(\tilde{K})} \| J_2) Y_{\nu_1 l_1 \Gamma_1, \nu_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)}. \quad (2.7.12)
\end{aligned}$$

Здесь $\Gamma_v = (\Gamma \otimes \Gamma_r)$ и $Y_{\nu_1 l_1 \Gamma_1, \nu_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)}$ – экспериментально определяемые параметры колебательных переходов $\nu_1 l_1 \Gamma_1 \rightleftharpoons \nu_2 l_2 \Gamma_2$ с помощью которых можно легко выразить параметры в уравнении (1.3.6).

Рассмотрим приведенный матричный элемент в общей формуле (2.7.12). Если принять во внимание уравнение (2.7.3), то его можно представить в виде

$$(J_1 \| R^{\Omega K(\tilde{K})} \| J_2) = (-1)^{J_1 + J_2 + \tilde{K}} (2\tilde{K} + 1) \sum_j \begin{pmatrix} K & 1 & \tilde{K} \\ J_2 & J_1 & j \end{pmatrix} (J_1 \| R^{\Omega(K)} \| j) (j \| \lambda^{(1)} \| J_2). \quad (2.7.13)$$

Выражения для параметров λ можно найти в работе [113]. Соотношения (2.7.12) и (2.7.13) вместе позволяют рассчитать матричные элементы оператора дипольного момента практически любой многоатомной молекулы с учетом всех внутримолекулярных эффектов и взаимодействий (включая случайные резонансы) и учесть различные спектроскопические параметры $Y_{\nu_1 l_1 \Gamma_1, \nu_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)}$.

Глава 3

Исследование

колебательно–вращательной структуры спектров молекулы германа

Настоящая глава диссертации посвящена исследованию тонкой колебательно–вращательной структуры спектров пяти изотопологов молекулы германа в районе диады, пентады, тетрадекады и октады. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [114–119].

3.1 Экспериментальные условия регистрации спектров молекулы GeH_4

Регистрация спектров молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$ в диапазоне диады/пентады происходила на фурье-спектрометре Bruker IFS125HR (Нижний Новгород, Россия). Экспериментальная установка была оснащена источником Globar, светоделителем из бромида калия (KBr). Для регистрации спектров I–III (см. Таблицу 3.1.1) в качестве детектора использовался антимионид индия (InSb), для IV–VIII – теллурид ртути-кадмия (МСТ). Оба детектора охлаждались жидким азотом. Методика пробоподготовки состояла в следующем. Образцы германа (с заявленной чистотой 99,9%) с естественным содержанием изотопов были синтезированы в Институте химии особо чистых веществ РАН в Нижнем Новгороде реакцией между GeCl_4 и NaBH_4 с последующей очисткой методом ректификации.

Таблица 3.1.1. Экспериментальные детали регистрации ИК-спектров в диапазоне 700-4400 см^{-1} молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$.

Спектр	Изотоп.	Время изм., ч	Число скан.	Апертура, мм	Темп., $^{\circ}\text{C}$	Давление, Торр	Опт. длина пути, м
I	^{72}Ge	35,2	1050	1,15	24,5	0,4	3,75
II	^{73}Ge	33,5	1000	1,0	24,9	0,4	3,75
III	^{73}Ge	33,5	1000	1,0	25,3	3,0	3,75
IV	^{72}Ge	36,9	1100	1,7	26,4	0,04	0,2
V	^{72}Ge	33,5	1000	1,7	25,8	4,0	0,2
VI	^{72}Ge	35,2	1050	1,15	26,2	0,02	0,75
VII	^{72}Ge	41,9	1250	1,15	24,2	4,0	3,75
VIII	^{72}Ge	41,9	1250	1,15	24,2	4,0	3,75

Затем образцы обогащали изотопом ^{72}Ge центробежным методом на производственном объединении «Электрохимический завод» (г. Зеленогорск, Россия). Обогащенные образцы повторно очищали методом ректификации. Спектры регистрировались с разрешением $0,003 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне $700\text{--}4400 \text{ см}^{-1}$. В эксперименте применялась функция аподизации Нортон-Бира (слабая). Для всех измерений использовалась многоходовая ячейка Уайта с длиной основания $0,75 \text{ м}$, которая была постоянно подключена к вакуумной системе газовой пробы, турбомолекулярному насосу и емкостным манометрам в диапазоне $0,01\text{--}100$ Торр. Оптический отсек спектрометра откачивался механическим насосом до $0,02$ Торр и это давление оставалось постоянным во время всего эксперимента. В результате было зарегистрировано восемь спектров. Окончательные спектры (см. далее в тексте) были получены путем усреднения $1000\text{--}1250$ сканирований и прокалиброваны по наиболее интенсивным и хорошо разрешенным спектральным линиям молекулы CO_2 (более 50 линий) и H_2O (более 80 линий), параметры которых взяты из базы данных HITRAN [120]. После калибровки стандартное отклонение между измеренными и табличными положениями пиков выбранных линий было оценено как менее $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для спектров I-III и $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для спектров IV-VIII. Детали проведенных экспериментов представлены в Таблице 3.1.1.

Спектры I'-VIII' (см. Таблицу 3.1.2) моногермана GeH_4 регистрировались в спектральном диапазоне $600\text{--}4800 \text{ см}^{-1}$ с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS125HR (прототип Zürich ZP2001 [121]) в ИК-лаборатории Технического университета

Брауншвейга (Брауншвейг, Германия). Образец газа GeH_4 был приобретен у Linde AG с заявленной чистотой 99,999%. Три цикла замораживание-накачка-оттаивание подтвердили указанную чистоту образца газа. Поскольку герман является легковоспламеняющимся, потенциально пирофорным/самовоспламеняющимся и высокотоксичным газом [122], необходимо соблюдать меры предосторожности. Поэтому перед подачей в оптическую кювету ограниченное количество газа было предварительно заполнено в чашеобразной колбе на 1000 мл в вытяжном шкафу. Замкнутая система наполнения оптических измерительных ячеек продувалась азотом сразу после регистрации спектров [123].

Спектрометр оснащен источником излучения Globar и светоделителем из бромида калия (KBr) с оптическим разрешением $0,003 \text{ см}^{-1}$ и самоаподизацией (Voxcar). Спектр I' регистрировался с использованием ячейки Уайта из нержавеющей стали с длиной основания 1 м при длине оптического пути ($24,0524 \pm 0,012$) м, спектры II'-VII' – при использовании однолучевой ячейки из нержавеющей стали при длине оптического пути $230,5 \pm$ мм в сочетании с полупроводниковым детектором MCT313; спектр VIII' регистрировался с оптической ячейкой из алюминия при длине оптического пути ($13,28 \pm 0,2$) мм в сочетании с полупроводниковым детектором MCT316. Окончательные спектры (см. далее в тексте) были получены путем усреднения от 300 до 1400 сканирований (подробнее см. в Таблице 3.1.2).

Для анализа интенсивностей спектральных линий необходим точный мониторинг давления в образце, поэтому был задействован каскад из трех термокомпенсирующих емкостных датчиков Pfeiffer (CMR 361, CMR 362 и CMR 363), устойчивых к агрессивным газовым средам и не зависящих от типа газа, с диапазонами 0,1-1100 гПа и 0,01-110 гПа для спектров I'-VII' и 0,1-1100 гПа, 0,01-110 гПа, 0,001-11 гПа для спектра VIII'. Тензометрический датчики откалиброваны на заводе и производитель заявляет точность измеренного значения 0,2%. Общая оценка ошибки давления в образце во время всех измерений составила в диапазоне $\pm 0,5\%$. Температуру контролировали с помощью термометра сопротивления PT100 (Ahlborn Almemo 2590, заявленная точность измеренного значения 0,03%), и она находилась в диапазоне $(23,4-23,8) \pm 0,7$ °C для спектров I'-VII' и $21,5 \pm 0,3$ °C для спектра VIII'.

Согласно закону Бера-Ламберта, интенсивность линии S может быть рассчитана как площадь под контуром одиночной линии поглощения A_{line} умноженная на постоянные

величины для зарегистрированных спектров

$$S = \frac{k_B T}{PL} A_{\text{line}}, \quad (3.1.1)$$

где P – давления в образце GeH_4 , T – температура, L – оптическая длина пути. Значение A_{line} рассчитывается как

$$A_{\text{line}} = \frac{1}{\log(e)} \int \log \left(\frac{I(\nu_0)}{I(\nu)} \right) d\nu. \quad (3.1.2)$$

Доплеровское уширение для $^{74}\text{GeH}_4$ (наиболее распространенный изотополог моногермана) при 1750 см^{-1} (центр полосы) и комнатной температуре составляет $0,0024 \text{ см}^{-1}$, а инструментальная ширина линии $0,0020 \text{ см}^{-1}$ при оптическом разрешении $0,003 \text{ см}^{-1}$ в сочетании с аподизацией Вохсаг. Полные ширины линий для спектров I'–VII' составляют $0,00045$ ($0,0032$), $0,0036$ ($0,0048$), $0,0072$ ($0,0079$), $0,0108$ ($0,0113$), $0,0162$ ($0,0165$), $0,0216$ ($0,0218$), $0,0270$ ($0,0272$) в см^{-1} (соответственно порядку спектров I'–VII' Таблицы 3.1.2). Цифры в скобках представляют собой общую ширину линий, которая аппроксимируется квадратным корнем из доплеровской свертки, давления и инструментальной ширины линии, что соответствует результатам эксперимента. Можно видеть, что начиная со второго значения давления, равного 2000 Па , ширина давления доминирует над общей шириной линии, увеличиваясь с ростом давления. Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям молекул H_2O и N_2O .

Таблица 3.1.2. Экспериментальные детали регистрации ИК-спектров в диапазоне $600\text{--}4800 \text{ см}^{-1}$ молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

Спектр	Диапазон, см^{-1}	Число скан.	Опт. длина пути, м	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, мбар	Разреш., см^{-1}
I'	740-960	620	0,013	$21,3 \pm 0,3$	150	0,0015
II'	600-4800	1400	24	$23,6 \pm 0,1$	250	0,0030
III'	1400-2700	400	0,23	$23,8 \pm 0,3$	2000	0,0030
IV'	1400-2700	300	0,23	$23,7 \pm 0,3$	4000	0,0030
V'	1400-2700	520	0,23	$23,5 \pm 0,3$	6000	0,0030
VI'	1400-2700	600	0,23	$23,5 \pm 0,7$	9000	0,0030
VII'	1400-2700	680	0,23	$23,4 \pm 0,7$	12000	0,0030
VIII'	1400-2700	600	0,23	$23,5 \pm 0,7$	15000	0,0030

3.2 Исследование колебательно–вращательной энергетической структуры взаимодействующих полос $2\nu_1 (A_1)$ и $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$

3.2.1 Описание спектров и идентификация переходов

На Рисунке 3.2.1 представлены обзорные спектры изотопологов германа $^{72}\text{GeH}_4$ (оранжевый спектр) и $^{73}\text{GeH}_4$ (черный спектр) в диапазоне $4020\text{--}4260\text{ см}^{-1}$ с ярко выраженной структурой P -, Q -, R -ветвей двух полос $2\nu_1 (A_1)$ и $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$. Для иллюстрации кластерной структуры ветвей на Рисунках 3.2.4 (а) и 3.2.4 (с) приведены более узкие диапазоны $P(2)\text{--}P(12)$ и $R(1)\text{--}R(12)$. На Рисунке 3.2.5 представлены небольшие фрагменты спектров высокого разрешения кластеров $P(4)$ и $R(4)$, где видно, что, несмотря на незначительное изменение при переходе от молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ к молекуле $^{73}\text{GeH}_4$, в их спектрах прослеживаются качественные различия. В частности, из этих рисунков видно, что переходы $(5, 2F_1)\text{--}(4, 1F_2)$ и $(5, 1A_2)\text{--}(4, 1A_1)$ для изотополога $^{73}\text{GeH}_4$ выглядят как одна линия, а те же самые переходы для $^{72}\text{GeH}_4$ изотополога уже выглядят как две отдельные линии.

Как упоминалось в предыдущей главе, молекула GeH_4 представляет собой молекулу типа сферического волчка, симметрия которой изоморфна точечной группе T_d . Как следствие, переходы «разрешены» только между колебательными состояниями $(\nu\Gamma)$ и $(\nu'\Gamma')$ для которых выполняется соотношение [113, 124]

$$\Gamma \otimes \Gamma' \in F_2. \quad (3.2.1)$$

Поэтому полоса $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ является «разрешенной» по симметрии, а полоса $2\nu_1 (A_1)$ – «запрещенной» и проявляется в спектре только из-за сильного кориолисова взаимодействия с $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$.

Исследование тонкой структуры спектров молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$ в районе полос $2\nu_1 (A_1)$ и $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ выполнено на основе использования программного пакета SPHETOM (SPHerical TOp Molecules) [125].

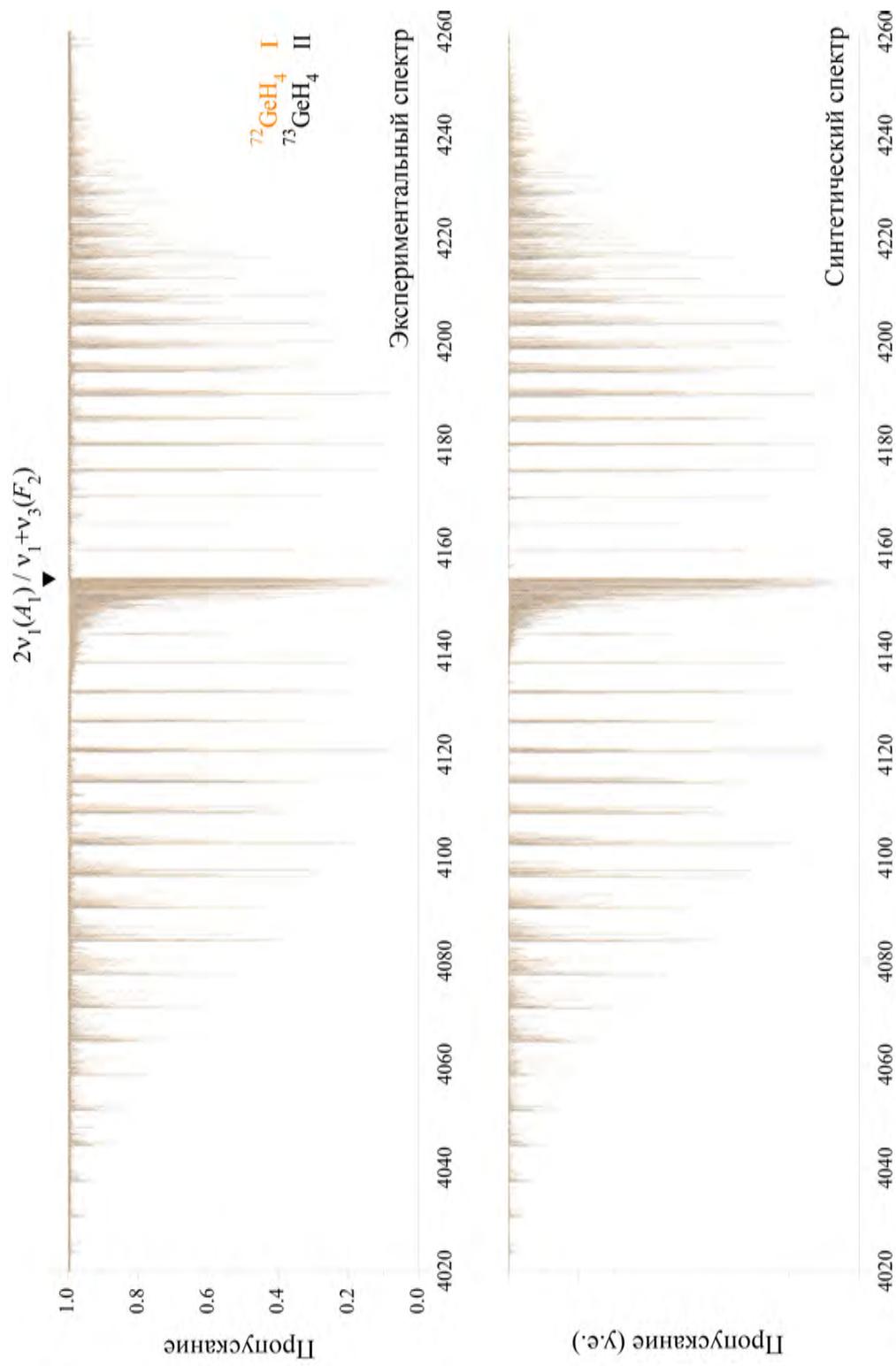


Рисунок 3.2.1. Обзорные экспериментальные спектры I (оранжевый) и II (черный) молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$ с обогащением до 99,9 % (верхняя часть рисунка) в области 4020–4260 см^{-1} (условия эксперимента см. в Таблице 3.1.1). Нижняя часть рисунка представляет смоделированный спектр.

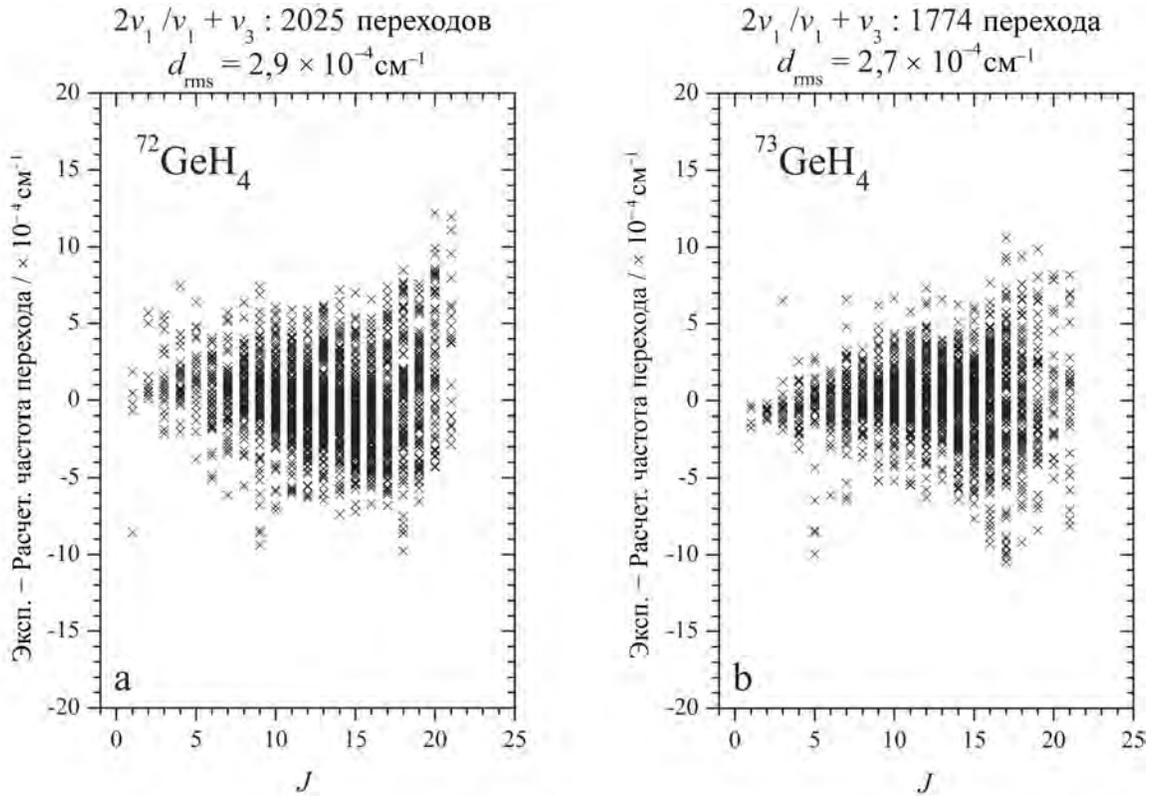


Рисунок 3.2.2. Значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа J : (а) и (б) соответствуют полосам $2\nu_1 (A_1)/\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4 (F_2)$, соответственно.

Для идентификации переходов использовалась информация о колебательно-вращательной структуре полос $2\nu_1 (A_1)$ и $\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ изотопологов $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ из работы [126]. Для этого была задействована теория изотопозамещения [127]. Знание положения «одноименных» линий в спектрах изотопологов $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ дало возможность с высокой точностью предсказать положения соответствующих линий для $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4 (J^{\text{max}} = 7)$. Идентификация переходов с более высокими значениями квантового числа J производилось одновременно с варьированием спектроскопических параметров эффективного гамильтониана (2.4.2). В результате было определено 2025 и 1774 переходов с максимальным значением квантового числа $J^{\text{max}} = 21$ для полос $\nu_1 + \nu_3 (F_2)/2\nu_1 (A_1)$ изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$, соответственно. Полученные данные являются значительным расширением ранее известных сведений [128] о спектроскопических свойствах изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$ (подробную статистическую информацию см. в Таблице 3.2.1). Полный список найденных переходов был опубликован в работе [114] (в Дополнительном материале А). Необходимо отметить, что из-за факта локально-модового поведения полос $\nu_1 + \nu_3 (F_2)/2\nu_1$

Таблица 3.2.1. Статистическая информация для полос $2\nu_1 (A_1)/\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$.

Полоса	Центр полосы, см^{-1}		J^{max}	N_t^{a}	N_p^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_3^{c}
	Эта работа ^d	Из [129] ^e						
$^{72}\text{GeH}_4$								
$\nu_1 + \nu_3 (F_2)$	4154,46177	4154,468	21	2025	13	56,4	27,2	16,4
$2\nu_1 (A_1)$	4154,15275	4154,154	$d_{\text{rms}} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$					
$^{73}\text{GeH}_4$								
$\nu_1 + \nu_3 (F_2)$	4154,14255	4154,142	21	1774	13	62,4	25,1	12,5
$2\nu_1 (A_1)$	4153,84762	4153,847	$d_{\text{rms}} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$					

^a N_t – количество переходов.

^b N_p – число варьируемых параметров.

^c $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $\delta = E^{\text{exp}} - E^{\text{calc}}$ ($\nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}$) удовлетворяют условию $\delta \leq 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $\delta > 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

^d Значения полученные из процедуры варьирования в настоящей работе.

^e Воспроизведено для сравнения из работы [129].

(A_1), задача по идентификации линий полосы $2\nu_1 (A_1)$ была затруднена. По этой причине для различения переходов одной и той же симметрии в конкретном кластере использовались номера $n = 1, 2, 3, \dots$, аналогичные обозначениям Дижонской программы XTDS [130]. При этом возрастание волнового числа соответствует возрастанию числа n .

3.2.2 Колебательно-вращательный анализ и параметры эффективного гамильтониана

Все 3799 экспериментальных переходов, обсуждавшихся в предыдущем разделе, использовались в качестве исходной информации в процедуре варьирования для определе-

ния параметров эффективного гамильтониана, заданного уравнением (2.4.2). Значения спектроскопических параметров изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ были взяты за исходные как для $^{73}\text{GeH}_4$, так и для $^{72}\text{GeH}_4$. Такой подход достаточно удобен, поскольку масса ядра ^MGe практически не изменяется при изотопозамещении. Значения параметров, полученные в результате варьирования, представлены в столбцах 4 и 5 Таблицы 3.2.2 вместе с их (1σ) доверительными статистическими интервалами (значения приведены в скобках). Параметры, которые представлены без доверительных интервалов, фиксировались значениями соответствующих параметров изотопологов $^{74}\text{GeH}_4/^{76}\text{GeH}_4$ или оценены путем интерполяции/экстраполяции соответствующих значений других изотопологов и не участвовали в общей процедуре варьирования. Для удобства чтения, в Таблице 3.2.2 используются обозначения параметров в формате программы XTDS/Dijon [130]. По этой причине в Таблице 3.2.3 представлены спектроскопические параметры колебательных состояний $(0000, A_1)$ и $(0010, F_2)/(1000, A_1)$ ¹. Правильность полученных результатов подтверждается следующими фактами:

1. 13 параметров, полученных в результате процедуры варьирования, воспроизводят 2025 начальных экспериментальных положений линий полос $2\nu_1 (A_1)/\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ изотополога $^{72}\text{GeH}_4$ с точностью $d_{\text{rms}} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; аналогично, 13 параметров, полученных в результате варьирования, воспроизводят 1774 начальных экспериментальных положений линий полос $2\nu_1 (A_1)/\nu_1 + \nu_3 (F_2)$ изотополога $^{73}\text{GeH}_4$ с точностью $d_{\text{rms}} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ близкой к экспериментальной неопределенности; соответствующие значения δ для найденных переходов приведены в Дополнительных материалах А опубликованной работы [114].
2. Как видно из сравнения значений соответствующих параметров четырех изотопологов германа в Таблице 3.2.3 (см. также Рисунок 3.2.3), значения всех варьируемых параметров изменяются практически линейно в зависимости от изменения массы ядра ^MGe , что соответствует результатам и утверждениям теории изотопозамещения.
3. На Рисунках 3.2.1 (b), 3.2.4 (b) и (d), 3.2.5 (b) и (d) представлены смоделированные (синтетические) спектры, которые были получены с параметрами из Таблицы

¹Анализ спектров в программном пакете XTDS Dijon возможен только в режиме «полиада за полиадой».

3.2.2 (относительные интенсивности линий были рассчитаны только с одним основным параметром дипольного момента, а для построения формы линии использовался профиль Доплера); видно более чем удовлетворительное соответствие между экспериментальным и смоделированным спектрами.

4. Чтобы дать возможность оценить качество результатов, на Рисунке 3.2.2 показаны невязки для положений линий в зависимости от квантового числа J .

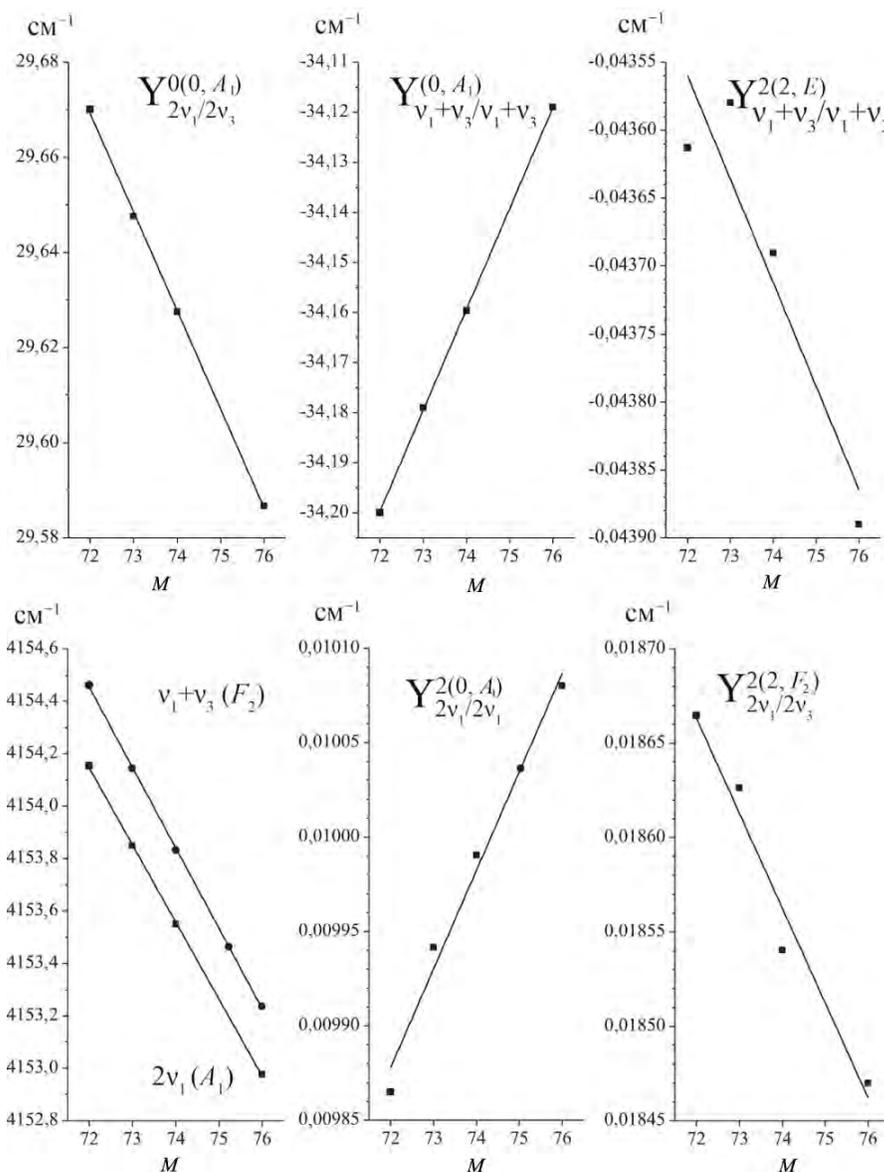


Рисунок 3.2.3. Графики зависимости значений некоторых спектроскопических параметров (в cm^{-1}) молекулы $M\text{GeH}_4$ от массы M ядра $M\text{Ge}$ (на основе экспериментальных данных из настоящей работы и из [126]).

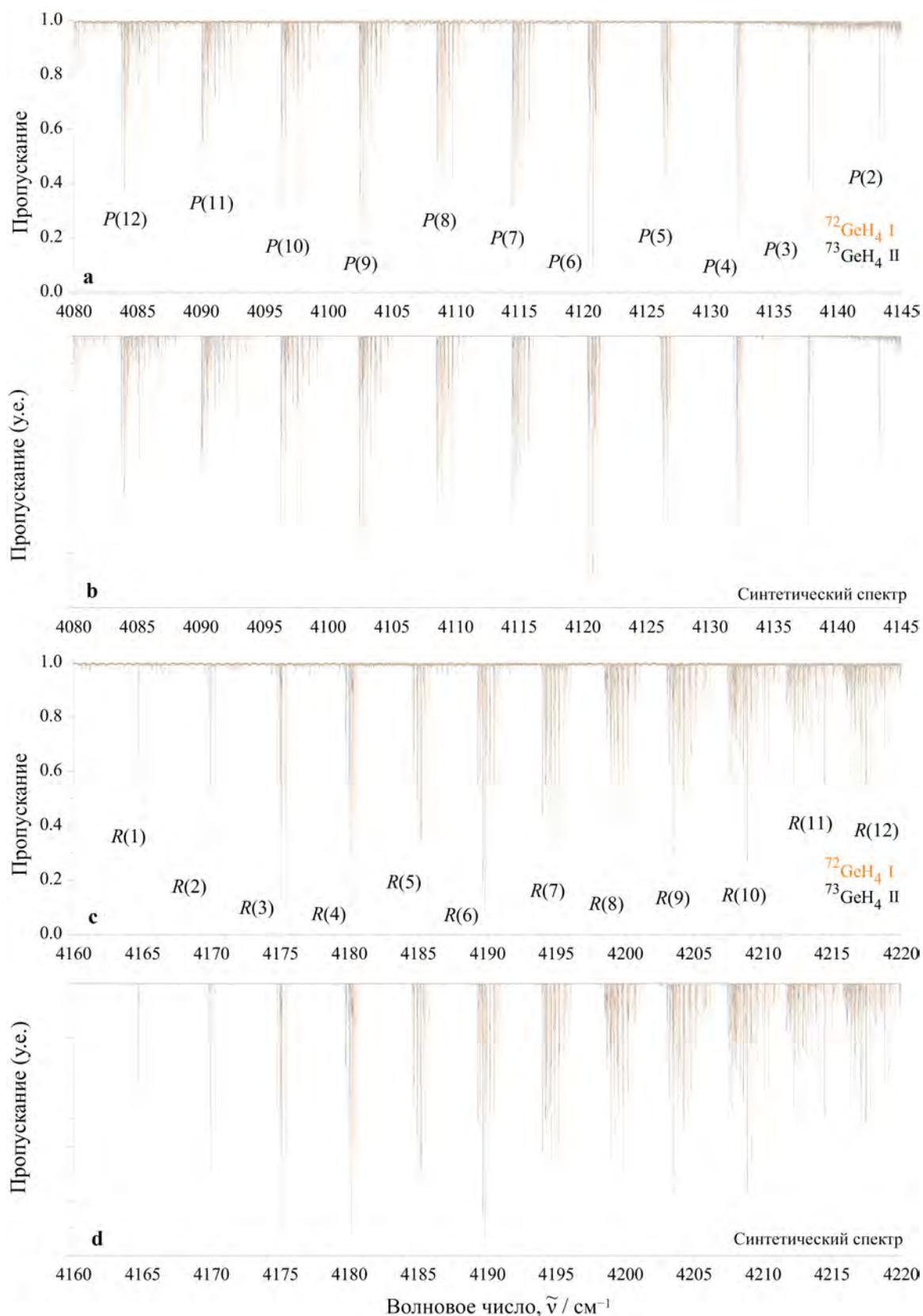


Рисунок 3.2.4. Экспериментальные спектры молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$ в области P-ветви (a) и R-ветви (c). Условия эксперимента см. в Таблице 3.1.1. На рисунках (b) и (d) представлены соответствующие синтетические спектры.

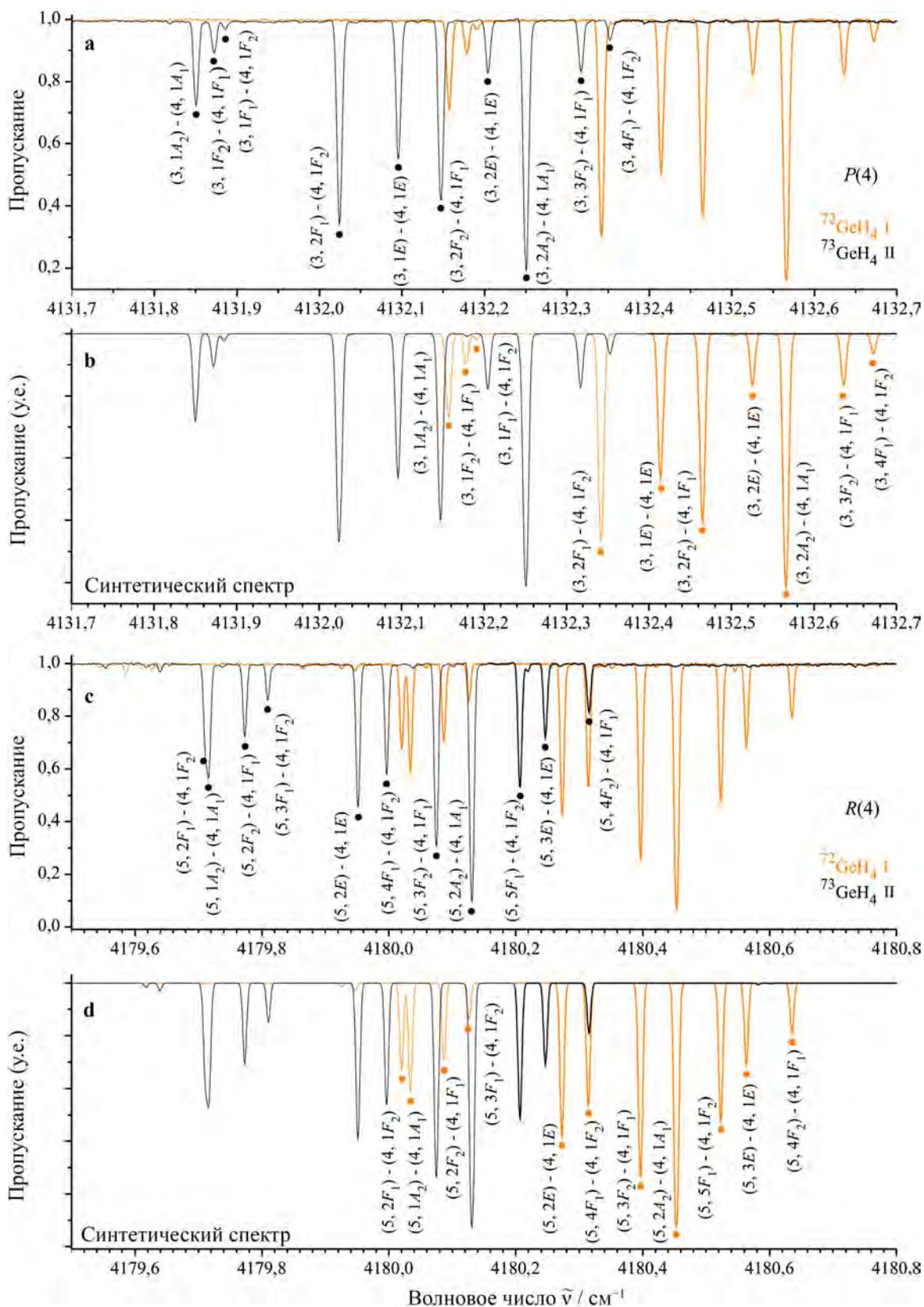


Рисунок 3.2.5. Фрагмент спектров высокого разрешения I и II молекул $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$ в области кластеров $P(4)$ и $R(4)$ полос $2\nu_1(A_1)/\nu_1 + \nu_3(F_2)$. Условия эксперимента см. в Таблице 3.1.1. На рисунках (b) и (d) представлены соответствующие синтетические спектры.

Таблица 3.2.2. Спектроскопические параметры $Y_{v'l',v'l,\gamma}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ тетрадекады валентных полос молекулы германина (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	${}^{72}\text{GeH}_4^{\text{a}}$	${}^{73}\text{GeH}_4^{\text{a}}$	${}^{74}\text{GeH}_4^{\text{b}}$	${}^{76}\text{GeH}_4^{\text{b}}$
(2000, A_1)	(2000, A_1)	0(0, A_1)	-17,18	-17,165	-17,15	-17,12
	(2000, A_1)	2(0, A_1)	0,00986495(29)	0,00994156(34)	0,00999042(64)	0,01008(87)
	(2000, A_1)	4(0, A_1) 10^5	0,1793	0,1793	0,1793	0,1793(58)
	(2000, A_1)	4(4, A_1) 10^6	-0,4370	-0,4370	-0,4370	-0,4370(89)
(2000, A_1)	(1010, F_2)	2(2, F_2)	0,018664602(76)	0,018626372(18)	0,0185404(18)	0,01847(18)
	(1010, F_2)	3(3, F_2) 10^5	0,873	0,86193(47)	0,835	0,835(74)
	(1010, F_2)	4(4, F_2) 10^5	0,2389	0,2389	0,2389	0,2389(19)
	(2000, A_1)	0(0, A_1)	29,67	29,647641(15)	29,627518(26)	29,586665(25)
(1010, F_2)	(0020, A_1)	2(0, A_1) 10^2	0,338	0,334	0,334	0,334(25)
	(1010, F_2)	0(0, A_1)	-34,2	-34,179018(10)	-34,159643(13)	-34,118998(18)
	(1010, F_2)	1(1, F_1)	-0,388	-0,3900425(43)	-0,3921452(29)	-0,396(18)
	(1010, F_2)	2(0, A_1)	0,022259913(68)	0,022185227(64)	0,02225060(23)	0,02237(35)
(1010, F_2)	(1010, F_2)	2(2, E)	-0,04361287(10)	-0,043579816(98)	-0,04369038(31)	-0,04389(41)
	(1010, F_2)	2(2, F_2)	-0,0199680(18)	-0,01977	-0,01973	-0,01973(32)
	(1010, F_2)	3(1, F_1) 10^3	0,1672230(71)	0,1675280(80)	0,1675	0,1675(39)
	(1010, F_2)	3(3, F_1) 10^3	0,2130077(60)	0,2136394(46)	0,2158	0,2158(31)
(1010, F_2)	(1010, F_2)	4(0, A_1) 10^5	0,1210	0,1210	0,1210	0,1210(22)
	(1010, F_2)	4(2, E) 10^6	0,521	0,521	0,521	0,521(13)
	(1010, F_2)	4(2, F_2) 10^7	-0,3262(25)	-0,2258(26)	0,0	0,0
	(1010, F_2)	4(4, E) 10^6	0,39405(17)	0,40734(20)	0,428	0,428(18)
(1010, F_2)	(0020, A_1)	2(2, F_2)	-0,01609	-0,01609	-0,01609	-0,01609(11)
	(0020, E)	1(1, F_1)	-3,29	-3,29	-3,29	-3,290(31)
	(0020, E)	2(2, F_2) 10^2	0,688	0,688	0,688	0,688(31)
	(1010, F_2)	0(0, A_1)	-34,865933(86)	-34,1	-34,1	-34,1
(0020, A_1)	(0020, F_2)	1(1, F_1)	0,1756	0,1756	0,1756	0,1756(88)
	(0020, F_2)	2(0, A_1) 10^2	-0,6665	-0,6665	-0,6665	-0,6665(98)
	(0020, F_2)	2(2, E)	0,01612	0,01612	0,01612	0,01612(31)
	(0020, F_2)	2(2, F_2) 10^3	0,16230(88)	0,0	0,0	0,0
(0020, E)	(0020, A_1)	0(0, A_1)	-50,976888(15)	-51,42	-51,42	-51,42
	(0020, E)	0(0, A_1)	0,0	0,0	0,0	0,0
	(0020, E)	2(0, A_1) 10^2	-0,303	-0,303	-0,303	-0,303(14)
	(0020, E)	2(2, E) 10^2	-0,925	-0,925	-0,925	-0,925(16)
(0020, F_2)	(0020, F_2)	1(1, F_1)	1,994	1,993	1,991894(19)	1,990(42)
	(0020, F_2)	0(0, A_1)	-33,90603(18)	-34,10	-34,10	-34,10
	(0020, F_2)	2(2, F_2)	-0,1629	-0,01632243(18)	-0,01636	-0,01636(30)

^a Значения полученные из процедуры варьирования в настоящей работе.

^b Взято для сравнения из работы [126].

Таблица 3.2.3. Спектроскопические параметры $Y_{v'l\gamma, v'l'\gamma'}^{\Omega(K, m\Gamma)}$ колебательных состояний $(0000, A_1)$, $(1000, A_1)$ и $(0010, F_2)$ молекулы германа (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, m\Gamma)$	$^{72}\text{GeH}_4^a$	$^{73}\text{GeH}_4^b$	$^{74}\text{GeH}_4^c$	$^{76}\text{GeH}_4^c$	
(0000, A_1)	(0000, A_1)	$2(0, A_1)$	2,695859440	2,69586298	2,695864734	2,695870305	
	(0000, A_1)	$4(0, A_1)10^4$	-0,3341682	-0,3341682	-0,3341682	-0,3341682	
	(0000, A_1)	$4(4, A_1)10^5$	-0,1547079	-0,1547079	-0,1547079	-0,1547079	
	(0000, A_1)	$6(4, A_1)10^8$	0,114368	0,114368	0,114368	0,114368	
	(0000, A_1)	$6(0, A_1)10^{10}$	-0,51075	-0,51075	-0,51075	-0,51075	
	(0000, A_1)	$6(4, A_1)10^{10}$	-0,15638	-0,15638	-0,15638	-0,15638	
	(1000, A_1)	(1000, A_1)	$0(6, A_1)$	2110,7088020	2110,7042698	2110,7004560	2110,691769
		(1000, A_1)	$2(4, A_1)10^2$	-1,7988113	-1,7988113	-1,799331	-1,799331
		(1000, A_1)	$4(0, A_1)10^6$	0,17727	0,17727	0,19367	0,19367
		(1000, A_1)	$4(4, A_1)10^8$	-0,4386	-0,4386	-0,420	-0,420
(1000, A_1)	(0010, F_2)	$2(2, F_2)10^2$	-0,8100331	-0,8095009	-0,8091897	-0,8076987	
	(0010, F_2)	$3(3, F_2)10^5$	-0,175232	-0,170815	-0,14853	-0,14853	
	(0010, F_2)	$4(2, F_2)10^6$	-0,111586	-0,111586	-0,10836	-0,10836	
	(0010, F_2)	$4(4, F_2)10^6$	-0,158576	-0,158576	-0,15996	-0,15996	
	(0010, F_2)	$5(5, F_2)10^9$	0,2873	0,2873	0,2873	0,2873	
	(0010, F_2)	$0(0, A_1)$	2111,5739400	2111,3545845	2111,1420507	2110,7323088	
	(0010, F_2)	$1(1, F_1)$	-0,55568226	-0,55907227	-0,56236859	-0,5686669	
	(0010, F_2)	$2(0, A_1)$	-0,0147050657	-0,014700452	-0,014695020	-0,01468601	
	(0010, F_2)	$2(2, E)10^2$	0,2275549	0,2263509	0,2254772	0,2234550	
	(0010, F_2)	$2(2, F_2)10^2$	-0,4470184	-0,4472682	-0,447832	-0,447832	
(0010, F_2)	(0010, F_2)	$3(1, F_1)10^5$	-0,745775	-0,75253	-0,76349	-0,76349	
	(0010, F_2)	$3(3, F_1)10^8$	-0,65737	-0,65737	-0,64671	-0,64671	
	(0010, F_2)	$4(0, A_1)10^8$	0,3970	0,3970	0,0	0,0	
	(0010, F_2)	$4(2, E)10^7$	0,93688	0,91672	0,9537	0,9537	
	(0010, F_2)	$4(2, F_2)10^7$	-0,6775	-0,6775	-0,6775	-0,6775	
	(0010, F_2)	$4(4, A_1)10^7$	0,10694	0,10694	0,10694	0,10694	
	(0010, F_2)	$4(4, E)10^7$	0,1407	0,1407	0,1407	0,1407	
	(0010, F_2)	$4(4, F_2)10^6$	-0,20740	-0,20740	-0,20740	-0,20740	
	(0010, F_2)	$5(1, F_1)10^9$	-0,558	-0,558	-0,558	-0,558	
	(0010, F_2)	$5(3, F_1)10^9$	-0,18787	-0,18787	-0,0	-0,0	
(0010, $1F_2$)	(0010, $1F_2$)	$5(5, F_1)10^9$	0,34126	0,34126	0,370	0,370	
	(0010, $3F_2$)	$5(5, F_1)10^9$	-0,66037	-0,66037	-0,639	-0,639	

^a Взято из работы [115].

^b Взято из работы [131].

^c Взято из работы [132].

3.3 Комплексный анализ спектра молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазонах диады и пентады

3.3.1 Описание спектров и идентификация переходов

На Рисунках 3.3.1-3.3.3 представлены обзорные спектры молекулы $^{72}\text{GeH}_4$, зарегистрированные в диапазонах

1. диады ($750\text{--}950\text{ см}^{-1}$ / Рисунок 3.3.1), где локализованы две фундаментальные полосы ν_2 (E) и ν_4 (F_2);
2. пентады ($1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ / Рисунок 3.3.2), где локализованы деформационные колебания $2\nu_4$ (A_1, F_2, E), $\nu_2+\nu_4$ (F_2, F_1) и $2\nu_2$ (A_1, E);
3. пентады ($1925\text{--}2275\text{ см}^{-1}$ / Рисунок 3.3.3), где локализованы валентные колебания ν_1 (A_1)/ ν_3 (F_2).

Центры перечисленных полос указаны стрелками над спектрами. Несмотря на то, что центры полос $2\nu_4$ и $2\nu_2$ также указаны на Рисунке 3.3.2, их колебательно-вращательные переходы не видны в экспериментальном спектре. Соответствующие колебательно-вращательные энергии колебательных состояний определялись только по «горячим» переходам (см. ниже). Также важно отметить следующее: полученные синтетические спектры в нижней части Рисунка 3.3.3 имеют визуальное отличие от соответствующих экспериментальных спектров в верхней части рисунка, в частности, экспериментальный спектр содержит больше линий, чем соответствующий смоделированный. Это объясняется наличием многочисленных «горячих» переходов из нижних колебательных состояний ($0001, F_2$) и ($0100, E$) в колебательные состояния октады. На Рисунке 3.3.4 (b) показан небольшой фрагмент экспериментального спектра высокого разрешения (VI).

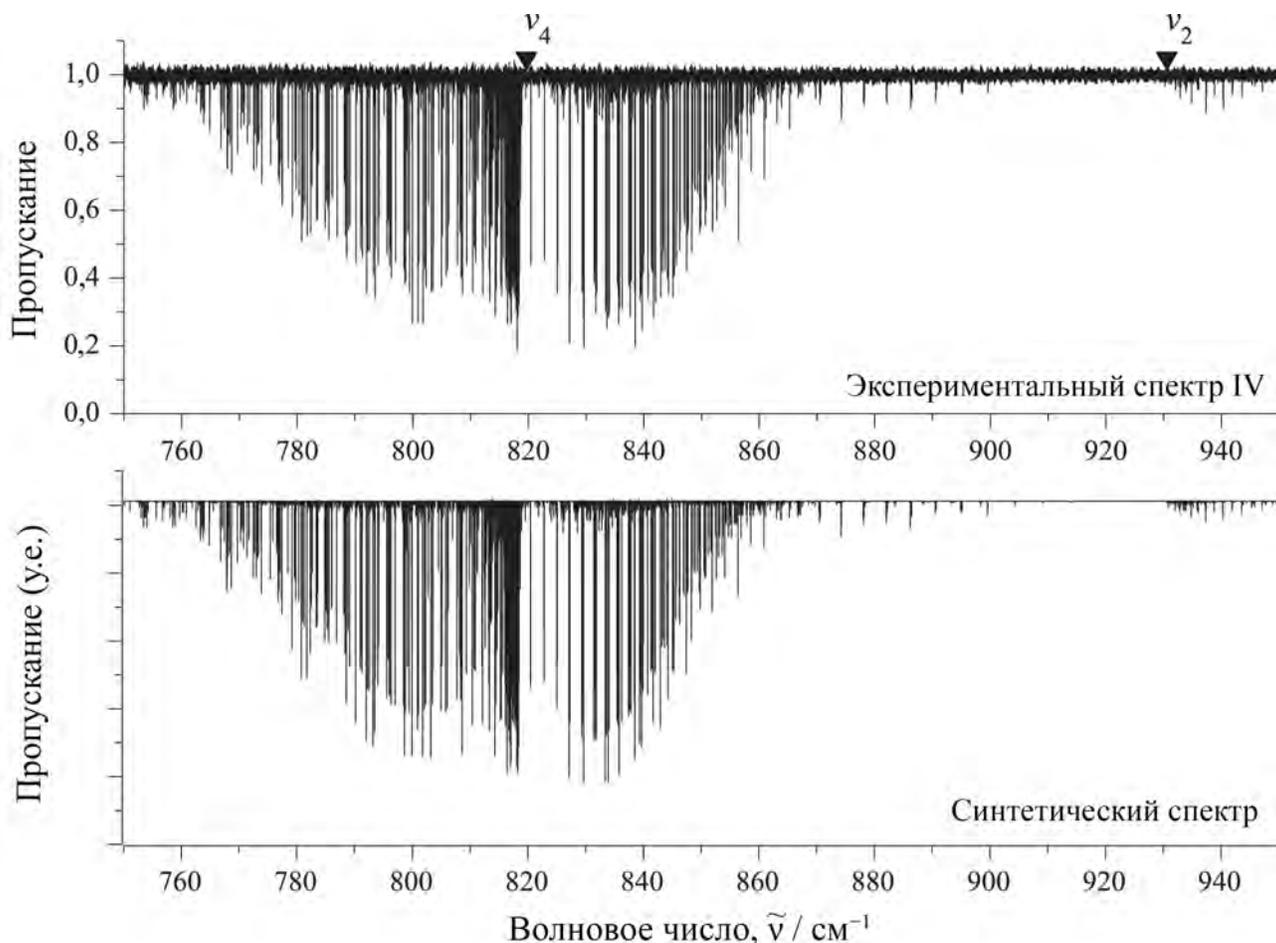


Рисунок 3.3.1. Обзорный спектр IV молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в области $750\text{--}950\text{ см}^{-1}$ (условия эксперимента см. в Таблице 3.1.1). Нижняя часть рисунка представляет смоделированный спектр.

На первом этапе анализа были проинтерпретированы переходы, принадлежащие шести «холодным» полосам: $\nu_2 (E)$, $\nu_4 (F_2)$, $\nu_1 (A_1)/\nu_3 (F_2)$, $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ и $\nu_2 + \nu_4 (F_1)$. Для этих шести полос определено 6761 переходов с максимальным значением квантового числа $J^{\text{max}} = 30$ (подробная статистическая информация в Таблице 3.3.1). Это значительно больше, чем в более ранних исследованиях, в частности в работах [133, 134], где исследовалась полоса $\nu_3 (F_2)$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ и было найдено лишь 897 переходов с максимальным значением $J^{\text{max}} = 25$. Корректность найденных переходов в настоящей работе подтверждается наличием многочисленных комбинационных разностей. Полный список проинтерпретированных переходов представлен в виде *Дополнительных материалов к опубликованной работе* [115].

На втором этапе анализа проинтерпретированы переходы, принадлежащие девяти

Таблица 3.3.1. Статистическая информация для диады и пентады молекулы $^{72}\text{GeH}_4$.

Полоса	Центр полосы, см^{-1}	J^{max}	N_{t}^{a}	N_{en}^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_3^{c}
$\nu_4 (F_2)^{\text{d}}$	821,11678	27	1569	752	78,4	14,1	7,5
$\nu_2 (E)^{\text{d}}$	929,90524	26	1212	380	79,5	14,1	6,4
$\nu_3 (F_2)^{\text{d}}$	2111,57394	30	2429	905	76,4	16,5	7,1
$\nu_3 (F_2)^{\text{e}}$	2111,57411	25	897				
$\nu_1 (A_1)^{\text{d}}$	2110,70880	28	1004	237	80,6	15,1	4,3
$\nu_2+\nu_4 (F_2)^{\text{d}}$	1749,17866	16	364	385	73,6	20,6	5,8
$\nu_2+\nu_4 (F_2) - \nu_2^{\text{d}}$		19	400		70,5	19,8	9,7
$\nu_2+\nu_4 (F_2) - \nu_4^{\text{d}}$		17	146		67,8	19,9	12,3
$\nu_2+\nu_4 (F_1)^{\text{d}}$	1753,28969	16	183	337	78,7	16,4	4,9
$\nu_2+\nu_4 (F_1) - \nu_2^{\text{d}}$		19	406		69,7	19,0	11,3
$\nu_2+\nu_4 (F_1) - \nu_4^{\text{d}}$		17	82		68,3	28,0	3,7
$2\nu_4 (A_1) - \nu_4^{\text{d}}$	1629,05403	20	299	146	60,6	21,7	17,7
$2\nu_4 (E) - \nu_4^{\text{d}}$	1643,71586	20	215	129	60,5	23,7	15,8
$2\nu_4 (F_2) - \nu_4^{\text{d}}$	1640,81867	20	692	453	63,2	21,5	15,3
$2\nu_2 (A_1) - \nu_2^{\text{d}}$	1857,25740	14	5	5	80,0	0,0	20,0
$2\nu_2 (E) - \nu_2^{\text{d}}$	1860,65216	17	106	88	71,7	21,7	6,6

^a N_{t} – количество переходов.

^b N_{en} – количество варьируемых энергий.

^c $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $\delta = \nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}$ удовлетворяют условию $\delta \leq 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $\delta > 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

^d Значения полученные из процедуры варьирования в настоящей работе.

^e Воспроизведено для сравнения из работы [133].

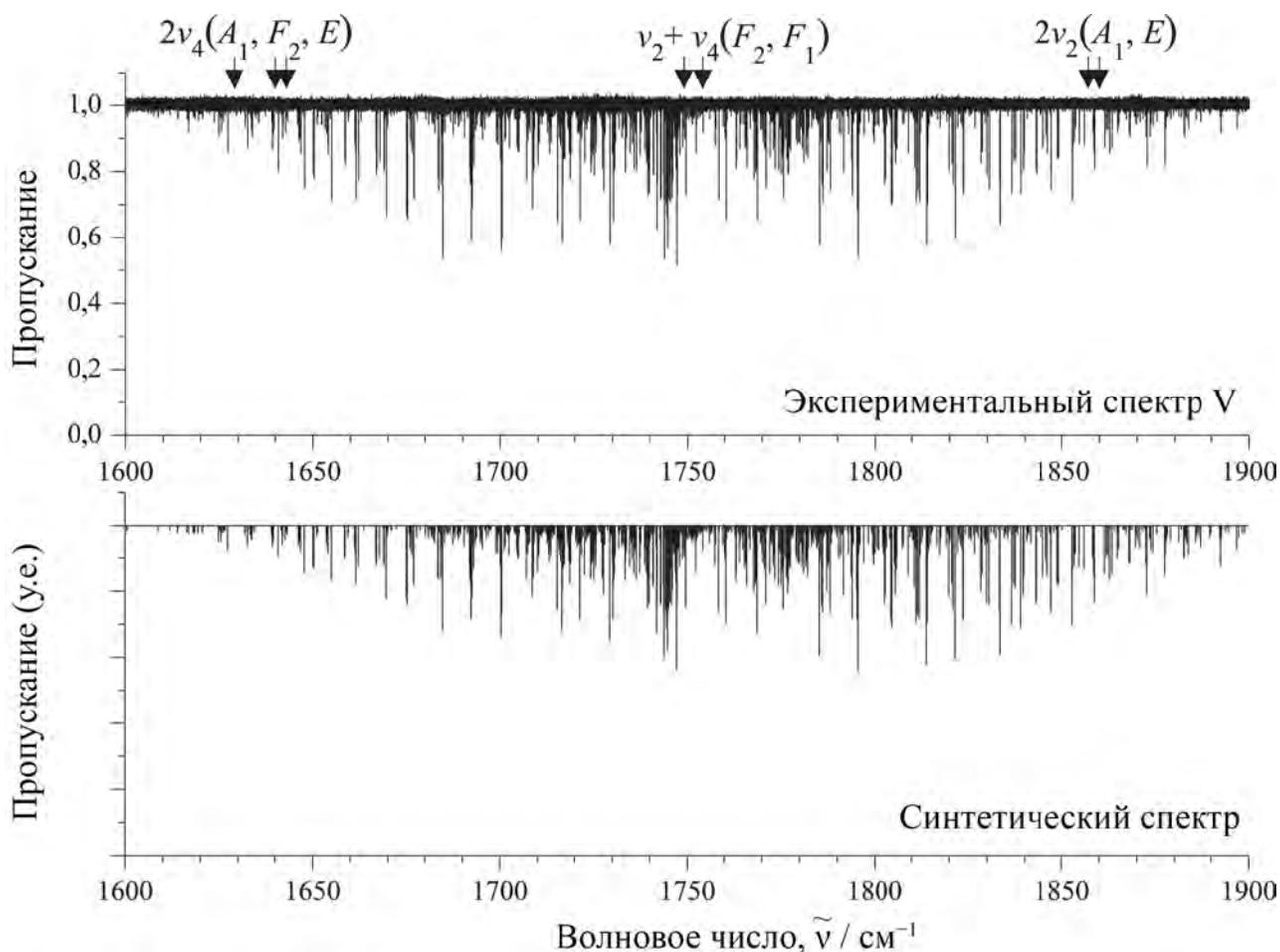


Рисунок 3.3.2. Обзорный спектр V молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в области $1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ (условия эксперимента см. в Таблице 3.1.1). Нижняя часть рисунка представляет смоделированный спектр.

«горячим» полосам диады–пентады: $2\nu_4(A_1) - \nu_4$, $2\nu_4(E) - \nu_4$, $2\nu_4(F_2) - \nu_4$, $\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_2$, $\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_2$, $\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_4$, $\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_4$, $2\nu_2(A_1) - \nu_2$ и $2\nu_2(E) - \nu_2$. Для этих девяти полос определено 2351 переходов с максимальным значением квантового числа $J^{\max} = 30$. Полный список проинтерпретированных переходов также представлен в виде Дополнительных материалов к опубликованной работе [115]. Следует отметить, что около 85% переходов приходится на диапазон диады. Оставшиеся 15% переходов очень слабые, на уровне шума. Что касается полос в области пентады, то около 65% найденных переходов принадлежат «холодным» полосам, а остальные линии относятся к «горячим» или очень слабым.

Вышеупомянутые шесть «холодных» полос дали возможность получить колебательно-вращательные энергии только для шести колебательных состояний диады и пентады:

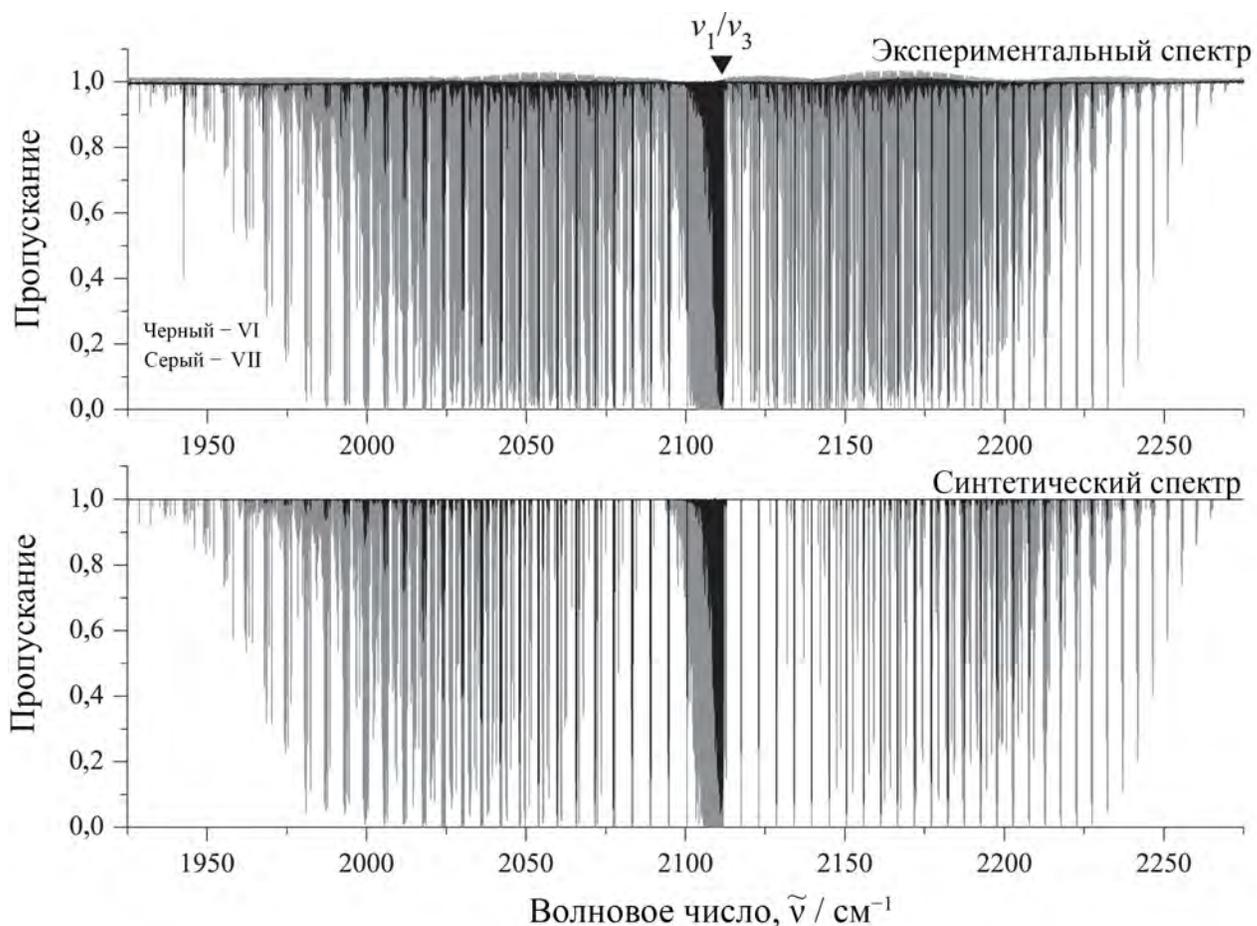


Рисунок 3.3.3. Обзорные спектры VI и VII молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в области $1925\text{--}2275\text{ см}^{-1}$ (условия эксперимента см. в Таблице 3.1.1). Нижняя часть рисунка представляет смоделированный спектр.

$(0100, E)$, $(0001, F_2)$, $(1000, A_1)$, $(0010, F_2)$, $(0101, F_1)$ и $(0101, F_2)$. В то же время наличие переходов, принадлежащих «горячим» полосам, позволило получить значения колебательно-вращательных энергии для остальных пяти колебательных состояний пентады: $(0200, A_1)$, $(0200, E)$, $(0002, A_1)$, $(0002, E)$ и $(0002, F_2)$. Таким образом, было получено 3817 значений колебательно-вращательных энергий для одиннадцати возбужденных колебательных состояний диады и пентады.

3.3.2 Параметры эффективного гамильтониана

Все 3817 колебательно-вращательных энергий (9112 экспериментальных переходов), обсуждавшихся в предыдущем разделе, использовались в качестве исходной информации в процедуре варьирования для определения спектроскопических параметров эффектив-

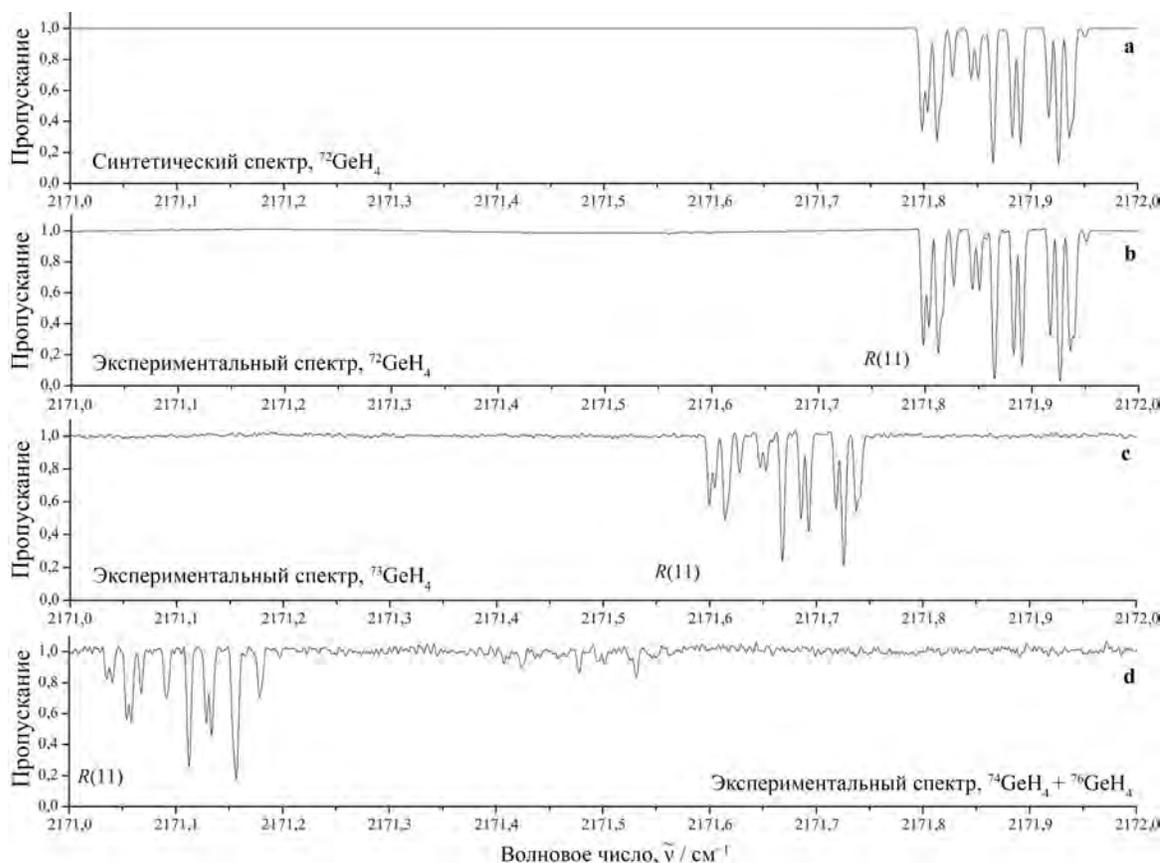


Рисунок 3.3.4. Небольшие фрагменты экспериментальных спектров высокого разрешения изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$ (Рисунок (b)); обогащение до 99,9 %), $^{73}\text{GeH}_4$ (Рисунок (c); обогащение до 99,9 %), $^{74}\text{GeH}_4/^{76}\text{GeH}_4$ (Рисунок (d); $^{74}\text{GeH}_4$ обогащение до 88,1 %; $^{76}\text{GeH}_4$ обогащение до 11,5 %) в области кластера $R(11)$ полосы ν_3 . Расстояние между соответствующими линиями изотопологов $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ ровно в три раза больше, чем расстояние между аналогичными линиями изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$. На Рисунке а представлен смоделированный спектр изотополога $^{72}\text{GeH}_4$.

ного гамильтониана (2.4.2). Результаты варьирования представлены в столбце 4 Таблицы 3.3.2 вместе с их доверительными статистическими интервалами (1σ) (значения в скобках). Параметры приведенные без скобок брались равными соответствующим значениям параметров изотополога $^{73}\text{GeH}_4$ из [131]. Корректность полученных данных подтверждается тем, что 53 параметра воспроизводят 9112 исходных экспериментальных положений линий с точностью $d_{\text{rms}} = 2,44 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В опубликованной работе [115] представлены значения разностей $\delta = (\nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ между экспериментальными положениями линий и рассчитанными с параметрами из Таблицы 3.3.2. В качестве еще одной иллюстрации правильности полученных результатов на Рисунке 3.3.5 приведены величины разностей между рассчитанными и экспериментальными положениями линий в зависимости от квантового числа J .

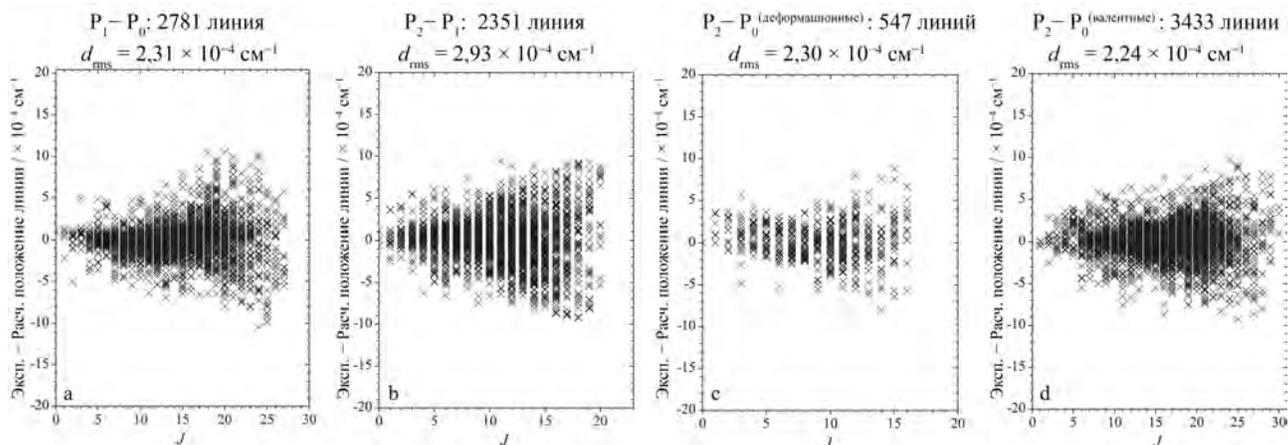


Рисунок 3.3.5. Значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа J : (а)-(d) соответствуют полосам диады, «горячим» полосам диады/пентады, валентным и деформационным полосам пентады, соответственно.

Также, на Рисунках 3.3.1-3.3.4 приведены синтетические спектры, рассчитанные с параметрами, полученными в настоящей работе, и соответствующие экспериментальные спектры. Относительные интенсивности были рассчитаны для смоделированных спектров на Рисунках 3.3.1 и 3.3.2, а для расчета интенсивностей линий спектров на Рисунках 3.3.3 и 3.3.4 использовались параметры эффективного дипольного момента из работы [133].

Интересно сравнить как сдвиги положения линий, так и изменение различных спектроскопических параметров при переходе от одного изотополога германа к другому. В соответствии с результатами и выводами теории изотопозамещения [127], чем меньше значение $\left(\frac{M'-M}{M'}\right)$ (где M и M' – массы атома до и после изотопозамещения, соответственно), тем более линейно указанные характеристики (сдвиги линий и параметры) зависят от изменения масс замещенных атомов. Для молекулы германа значение $\left(\frac{M'-M}{M'}\right)$ изменяется в пределах $\left(\frac{1}{80} \div \frac{1}{20}\right)$. Как следствие, для данной молекулы указанное правило следует применять с достаточно высокой точностью. Чтобы проиллюстрировать справедливость этого правила, на Рисунке 3.3.4 (b) и (d) представлен один из экспериментально зарегистрированных кластеров для разных изотопологов германа в области R -ветви. Еще одно подтверждение справедливости данного правила: на Рисунке 3.3.6 приведены графики зависимости значений некоторых более крупных спектроскопических параметров изотопологов германа от массы M .

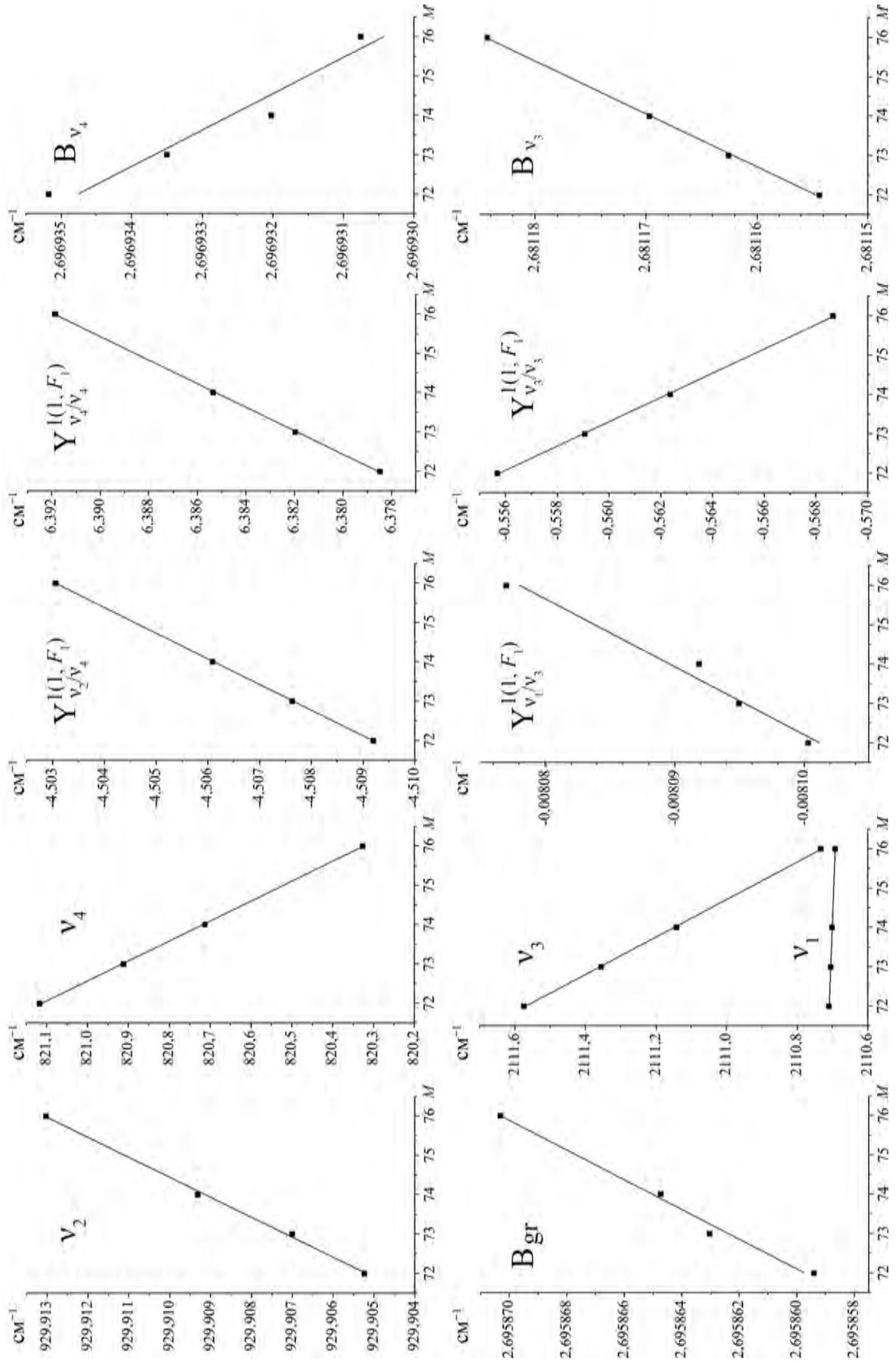


Рисунок 3.3.6. Графики зависимости значений некоторых спектроскопических параметров (в см^{-1}) молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ от массы M ядра ^{76}Ge (на основе экспериментальных данных из настоящей работы и из [131]).

Таблица 3.3.2. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазоне дивады и пентады (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	Значение	(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	Значение	
(0000, A_1)	(0000, A_1)	2(0, A_1)	2,695859440(30)	(0200, A_1)	(0200, A_1)	0(0, A_1)	-2,6836900	
	(0000, A_1)	4(0, A_1)10 ⁴	-0,3341682	(0200, A_1)	(0200, A_1)	2(0, A_1)10 ³	-0,4716	
	(0000, A_1)	4(4, A_1)10 ⁵	-0,1547079	(0200, E)	(0200, E)	2(2, E)10 ³	-0,259660	
	(0000, A_1)	6(0, A_1)10 ⁸	0,114368	(0200, E)	(0200, E)	0(0, A_1)	0,841533	
	(0000, A_1)	6(4, A_1)10 ¹⁰	-0,51075	(0200, E)	(0200, E)	2(2, E)10 ³	0,3393	
	(0000, A_1)	6(6, A_1)10 ¹⁰	-0,15638	(0200, E)	(0200, E)	3(3, A_2)10 ⁵	0,26045	
	(0100, E)	(0100, E)	0(0, A_1)	929,9052358(36)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	2(2, F_2)10 ³	-0,1180
		(0100, E)	2(2, E)10 ¹	-0,10788392(27)	(0101, F_1)	(0101, F_1)	1(1, F_1)	0,0267431
		(0100, E)	3(3, A_2)10 ⁴	0,2265992(77)	(0101, F_1)	(0101, F_1)	2(2, F_2)10 ³	-0,21017
		(0100, E)	4(0, A_1)10 ⁶	-0,4052	(0101, F_1)	(0101, F_1)	3(3, F_2)10 ⁵	-0,4234
(0100, E)		4(2, E)10 ⁶	-0,31077	(0101, F_2)	(0101, F_2)	1(1, F_1)	0,0317455	
(0100, E)		4(4, A_1)10 ⁷	0,134	(0101, F_2)	(0101, F_2)	3(1, F_1)10 ⁵	-0,4543	
(0100, E)		4(4, E)10 ⁶	-0,12583	(0002, A_1)	(0002, A_1)	0(0, A_1)	-5,45804	
(0100, E)		(0001, F_2)	1(1, F_1)	-4,5091962(17)	(0002, A_1)	(0002, A_1)	2(0, A_1)10 ³	0,52441
		(0001, F_2)	2(2, F_2)	-0,021291586(93)	(0002, E)	(0002, E)	0(0, A_1)	0,183116(88)
		(0001, F_2)	3(1, F_1)10 ³	-0,1179753(12)	(0002, E)	(0002, E)	2(2, E)10 ³	0,46393
	(0001, F_2)	3(3, F_2)10 ⁴	0,136921(15)	(0002, F_2)	(0002, F_2)	1(1, F_1)	0,230446(11)	
	(0001, F_2)	4(2, F_2)10 ⁶	-0,212431(55)	(0002, F_2)	(0002, F_2)	3(1, F_1)10 ⁵	-0,3016	
	(0001, F_2)	4(4, F_1)10 ⁶	-0,18552	(0101, F_1)	(0101, F_1)	0(0, A_1)	2,2676814(70)	
	(0001, F_2)	4(4, F_2)10 ⁶	-0,209879	(0101, F_1)	(0101, F_1)	1(1, F_1)	-0,0510585(16)	
	(0001, F_2)	5(1, F_1)10 ⁸	-0,23013	(0101, F_1)	(0101, F_1)	2(0, A_1)10 ⁵	-0,5090	
	(0001, F_2)	5(3, F_1)10 ⁸	0,13677	(0101, F_1)	(0101, F_1)	2(2, F_2)10 ³	-0,7694	
	(0001, F_2)	5(3, F_2)10 ⁹	0,5885	(0101, F_2)	(0101, F_2)	1(1, F_1)	-0,0565839(28)	
(0001, F_2)	(0001, F_2)	0(0, A_1)	821,1167767(37)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	2(2, E)10 ⁴	0,7774	
	(0001, F_2)	1(1, F_1)	6,37846454(62)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	2(2, F_2)10 ³	0,78652(11)	
	(0001, F_2)	2(0, A_1)10 ²	0,1075775(30)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	3(1, F_1)10 ⁵	-0,58181	
	(0001, F_2)	2(2, E)10 ²	-0,1509974(27)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	0(0, A_1)	-2,0142367(99)	
	(0001, F_2)	2(2, F_2)	-0,010699349(23)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	1(1, F_1)	-0,0552084(98)	
	(0001, F_2)	3(1, F_1)10 ⁴	0,702783(10)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	2(0, A_1)10 ³	-0,37902	
	(0001, F_2)	3(3, F_1)10 ⁴	-0,480174(11)	(0101, F_2)	(0101, F_2)	2(2, E)10 ³	0,3357	
	(0001, F_2)	4(0, A_1)10 ⁶	-0,370472(49)	(001, F_2)	(001, F_2)	2(2, F_2)10 ³	-0,8515	
	(0001, F_2)	4(2, F_2)10 ⁶	-0,3519	(0101, F_2)	(0101, F_2)	3(1, F_1)10 ⁴	-0,18456	
	(0001, F_2)	4(4, A_1)10 ⁷	-0,6407	(0101, F_2)	(0101, F_2)	3(3, F_1)10 ⁴	-0,14931	
(0001, F_2)	5(1, F_1)10 ⁸	0,25953	(0002, A_1)	(0002, A_1)	1(1, F_1)	0,0654326		
(0001, F_2)	5(3, F_1)10 ⁸	-0,16967	(0002, E)	(0002, E)	1(1, F_1)10 ³	0,2570(29)		
(0001, F_2)	6(0, A_1)10 ¹⁰	0,4276	(0002, F_2)	(0002, F_2)	1(1, F_1)10 ²	-0,13521(65)		

Таблица 3.7. (Продолж.) Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ молекулы $^{72}\text{GeN}_4$ в диапазоне диады и пентады (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	Значение	(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	Значение
	(0101, F_2)	$3(1, F_1)10^4$	-0,18456	(0002, F_2)	(0002, F_2)	$0(0, A_1)$	-1,244005(11)
	(0101, F_2)	$3(3, F_1)10^4$	-0,14931		(0002, F_2)	$1(1, F_1)$	-0,0327713(97)
(0101, F_1)	(0002, A_1)	$1(1, F_1)$	0,0654326		(0002, F_2)	$2(0, A_1)10^4$	-0,15486(60)
(0101, F_1)	(0002, E)	$1(1, F_1)10^3$	0,2570(29)		(0002, F_2)	$2(2, E)10^3$	0,1190
(0101, F_1)	(0002, F_2)	$1(1, F_1)10^2$	-0,13521(65)		(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^3$	0,58844
	(0002, F_2)	$2(2, E)10^3$	0,15454(15)		(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^6$	-0,3567
	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^5$	0,1592		(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,5775
	(0002, F_2)	$3(1, F_2)10^5$	-0,2948	(1000, A_1)	(1000, A_1)	$0(0, A_1)$	2110,7088020(33)
	(0002, F_2)	$3(3, A_2)10^5$	0,3359		(1000, A_1)	$2(0, A_1)10^2$	-1,7988113
	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,9951		(1000, A_1)	$4(0, A_1)10^6$	0,17727
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^6$	0,692		(1000, A_1)	$4(4, A_1)10^8$	-0,4386
(0101, F_2)	(0002, A_1)	$2(2, F_2)10^3$	0,39137(18)	(1000, A_1)	(0010, F_2)	$2(2, F_2)10^2$	-0,8100331(15)
	(0002, A_1)	$3(3, F_2)10^5$	-0,2096		(0010, F_2)	$3(3, F_2)10^5$	-0,175232(47)
(0101, F_2)	(0002, E)	$3(1, F_1)10^4$	-0,14398(11)		(0010, F_2)	$4(2, F_2)10^6$	-0,1111586
(0101, F_2)	(0002, F_2)	$0(0, A_1)$	-4,299716(92)		(0010, F_2)	$4(4, F_2)10^6$	-0,158576
	(0002, F_2)	$1(1, F_1)$	0,0257393(36)	(0010, F_2)	(0010, F_2)	$5(5, F_2)10^9$	0,2873
	(0002, F_2)	$2(0, A_1)10^3$	0,63439(11)		(0010, F_2)	$0(0, A_1)$	2111,5739400(26)
	(0002, F_2)	$2(2, E)10^4$	-0,2856		(0010, F_2)	$1(1, F_1)$	-0,55568226(53)
	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^5$	-0,13438		(0010, F_2)	$2(0, A_1)$	-0,0147050657(76)
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^4$	0,14725		(0010, F_2)	$2(2, E)10^2$	0,2275549(30)
(0002, A_1)	(0002, A_1)	$0(0, A_1)$	-13,0489115(82)		(0010, F_2)	$2(2, F_2)10^2$	-0,4470184(17)
	(0002, A_1)	$2(0, A_1)10^4$	0,17329(66)		(0010, F_2)	$3(1, F_1)10^5$	-0,745775(61)
(0002, A_1)	(0002, E)	$2(2, E)10^3$	0,215314(35)		(0010, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,65737
(0002, A_1)	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^3$	-0,300740		(0010, F_2)	$4(0, A_1)10^8$	0,3970
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^4$	0,10079		(0010, F_2)	$4(2, E)10^7$	0,93688(26)
(0002, E)	(0002, E)	$0(0, A_1)$	1,4824568(99)		(0010, F_2)	$4(2, F_2)10^7$	-0,6775
	(0002, E)	$2(2, E)10^3$	-0,524940(86)		(0010, F_2)	$4(4, A_1)10^7$	0,10694
	(0002, E)	$3(3, A_2)10^4$	0,10591		(0010, F_2)	$4(4, E)10^7$	0,1407
(0002, E)	(0002, F_2)	$1(1, F_1)$	0,03030751(76)		(0010, F_2)	$4(4, F_2)10^6$	-0,20740
	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^3$	-0,59961(10)		(0010, F_2)	$5(1, F_1)10^9$	-0,558
	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^6$	-0,3530		(0010, F_2)	$5(3, F_1)10^9$	-0,18787
	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,1960		(0010, $1F_2$)	$5(5, F_1)10^9$	0,34126
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^5$	-0,5111		(0010, $3F_2$)	$5(5, F_1)10^9$	-0,66037

3.4 Колебательно-вращательная энергетическая структура молекулы $^{70}\text{GeH}_4$ в диапазоне диады

Обзорный спектр молекулы $^{70}\text{GeH}_4$ в области $740\text{--}960\text{ см}^{-1}$ продемонстрирован на Рисунке 3.4.2, где отчетливо видны все три ветви сильной полосы ν_4 (левая часть Рисунка 3.4.2) и значительно слабая полоса ν_2 (правая часть Рисунка 3.4.2). Детали эксперимента представлены в Разделе 3.1 (см. Таблицу 3.1.2, спектр I'). Слабые переходы и отсутствие четкой структуры у полосы ν_2 обусловлены тем фактом, что она является «запрещенной» по симметрии и проявляется в спектре лишь из-за сильного кориолисова взаимодействия с полосой ν_4 . На Рисунках 3.4.3 и 3.4.4 приведены два небольших фрагмента спектра высокого разрешения в областях P - и R -ветвей. Видно что кластеры линий смещаются в область меньших значений волновых чисел при переходе от изотополога $^{70}\text{GeH}_4$ к $^{76}\text{GeH}_4$.

Анализ положения линий спектра изотополога $^{70}\text{GeH}_4$ проводился одновременно с варьированием параметров как возбужденных колебательных состояний (0001 , F_2) и (0100 , E), так и основного колебательного состояния (0000 , A_1). При этом учитывалась практически линейная зависимость смещения положения линий разных изотопологов в зависимости от изменения массы ядер Ge. В результате анализа были определены 487 переходов со значением квантового числа $J^{\max} = 25$ для полосы ν_4 и 92 перехода со значением квантового числа $J^{\max} = 14$ для полосы ν_2 . Полный список найденных переходов представлен в Дополнительных материалах к статье [116]. Полученные переходы были задействованы в процедуре варьирования параметров эффективного гамильтониана (2.4.2) как для основного (0000 , A_1), так и для возбужденных (0001 , F_2) и (0100 , E) колебательных состояний. Оценка начальных значений параметров осуществлялась путем экстраполяции значений соответствующих параметров четырех других изотопологов взятых из работ [115, 126, 131]. Анализ проводился как с помощью специально разработанного кода SPHETOM (SPHерical TOр Molecules) [125], так и с помощью программного пакета Dijon XTDS [130]. В Таблице 3.4.1 представлены значения спектроскопических параметров молекулы $^{70}\text{GeH}_4$, полученные из аппроксимации экспериментальных данных, а также значения их статистических доверительных интервалов (1σ). Для удобства восприятия информации, параметры в Таблице 3.4.1 приведены в привычных обозначениях программы XTDS/Dijon. Значения параметров, которые представлены без скобок, были ограничены

оценочными значениями соответствующих параметров (см. выше). Хорошее качество процедуры варьирования подтверждается приведенными данными в Дополнительном материале I к опубликованной работе [116], где показаны различия между экспериментальными положениями линий и рассчитанными с параметрами из Таблицы 3.4.1. 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 экспериментальной неопределенностью. На Рисунке 3.4.1 представлены зависимости значений некоторых основных спектроскопических параметров колебательных состояний $(0001, F_2)$ и $(0100, E)$, а также некоторых параметров резонансного взаимодействия, от величины массы M ядер Ge. На всех десяти графиках наблюдается практически линейная зависимость между параметрами от значения M . Данный факт соответствует положениям теории изотопозамещения, что можно рассматривать как хорошее подтверждение правильности полученных результатов.

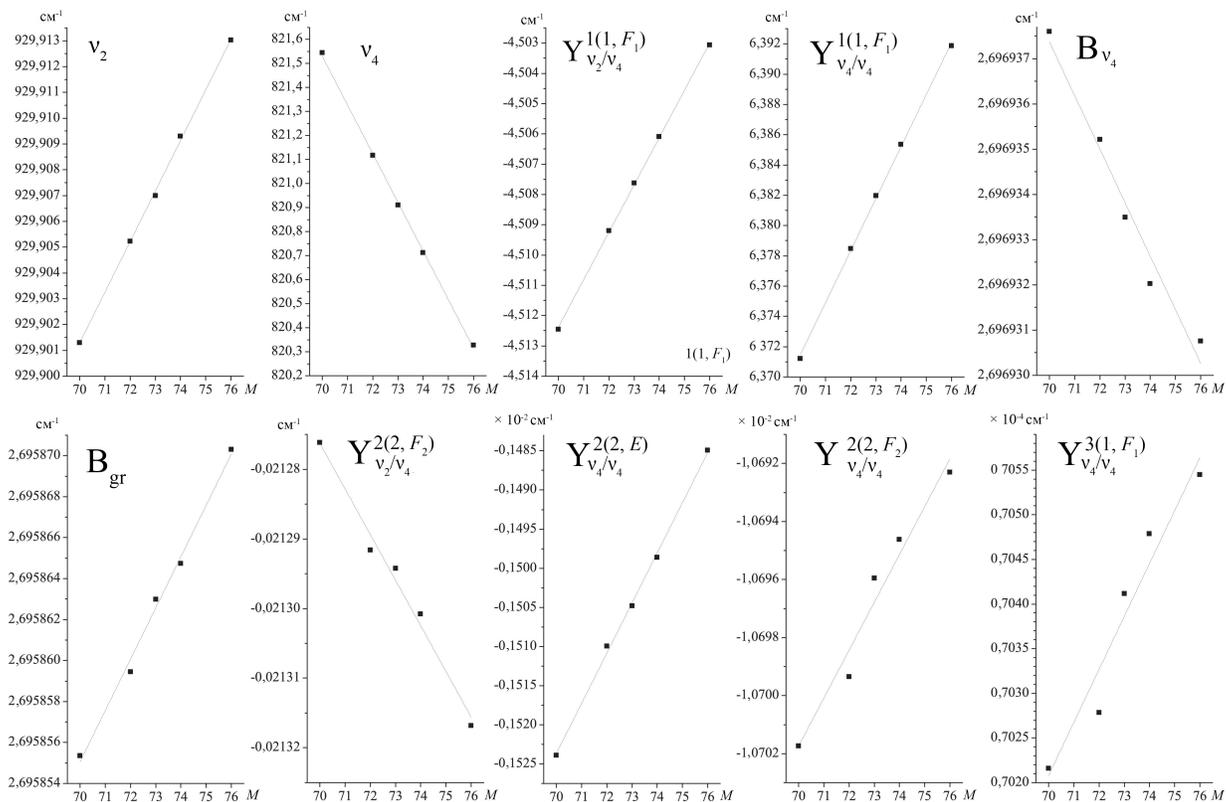


Рисунок 3.4.1. Графики зависимости значений некоторых спектроскопических параметров (в см^{-1}) молекулы $^M\text{GeH}_4$ от массы M ядра ^MGe (на основе экспериментальных данных из настоящей работы и из [115, 126, 131]).

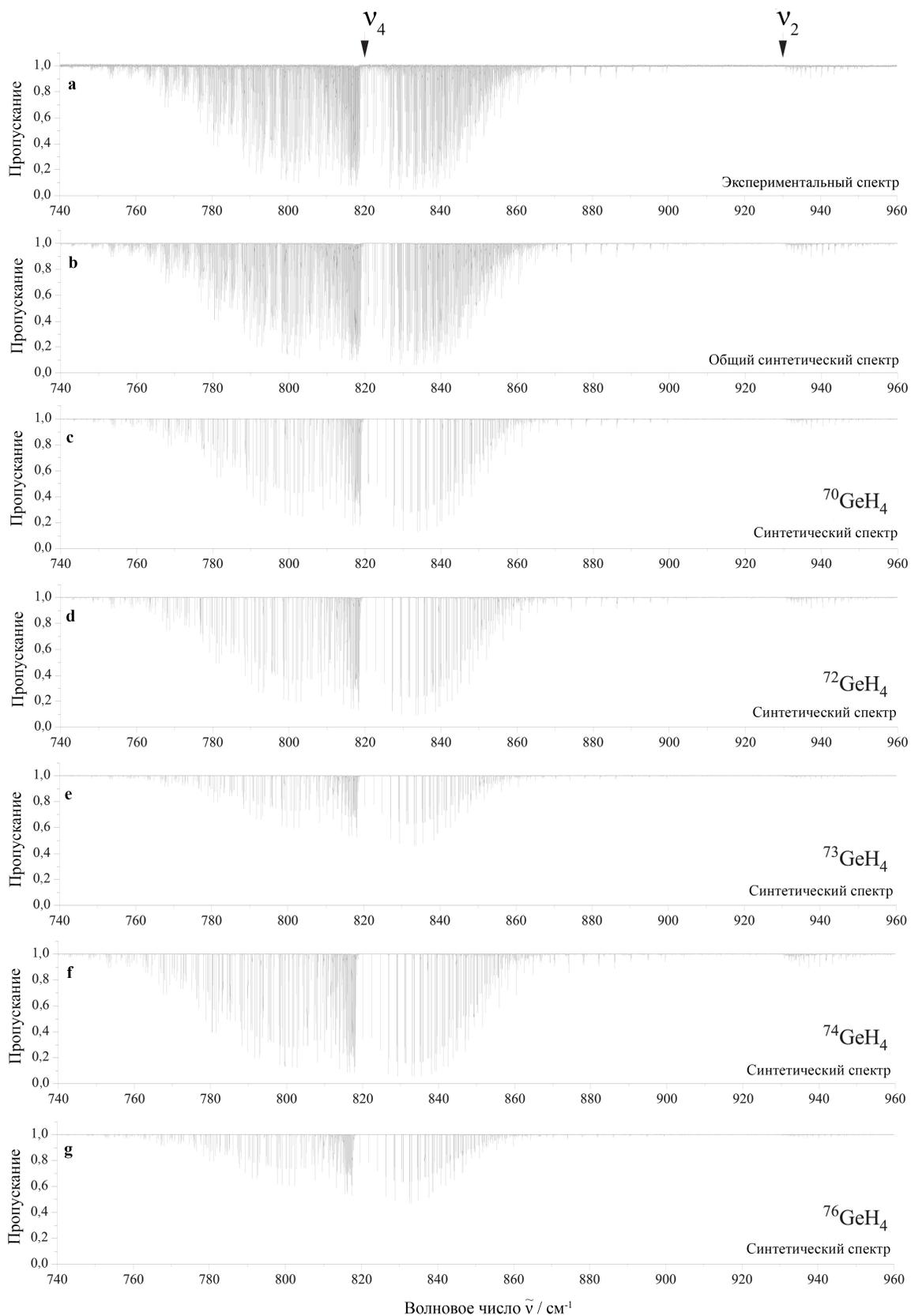


Рисунок 3.4.2. Экспериментальный обзорный спектр молекулы германа в области диады (а). Условие эксперимента приведены в Разделе 3.1. На рисунках (с)-(г) приведены соответствующие синтетические спектры отдельных изотопологов германа; (б) – общий смоделированный спектр, как сумма смоделированных (с)-(г) спектров.

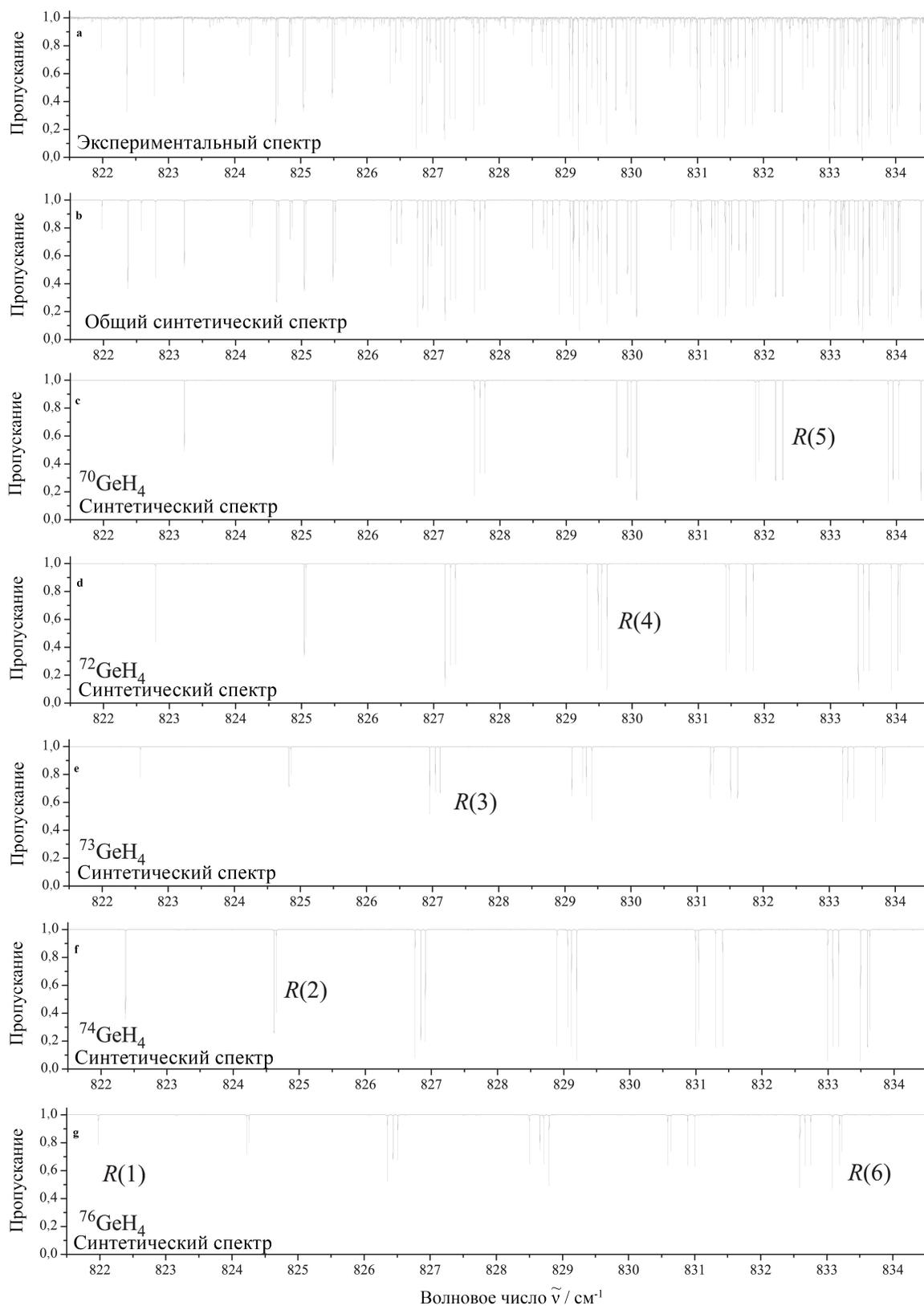


Рисунок 3.4.3. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения молекулы германа в области R -ветви полосы ν_4 (а). Спектры (с)–(г) показывают соответствующие смоделированные спектры отдельных изотопологов германа; (б) – общий синтетический спектр, как сумма смоделированных спектров (с)–(г).

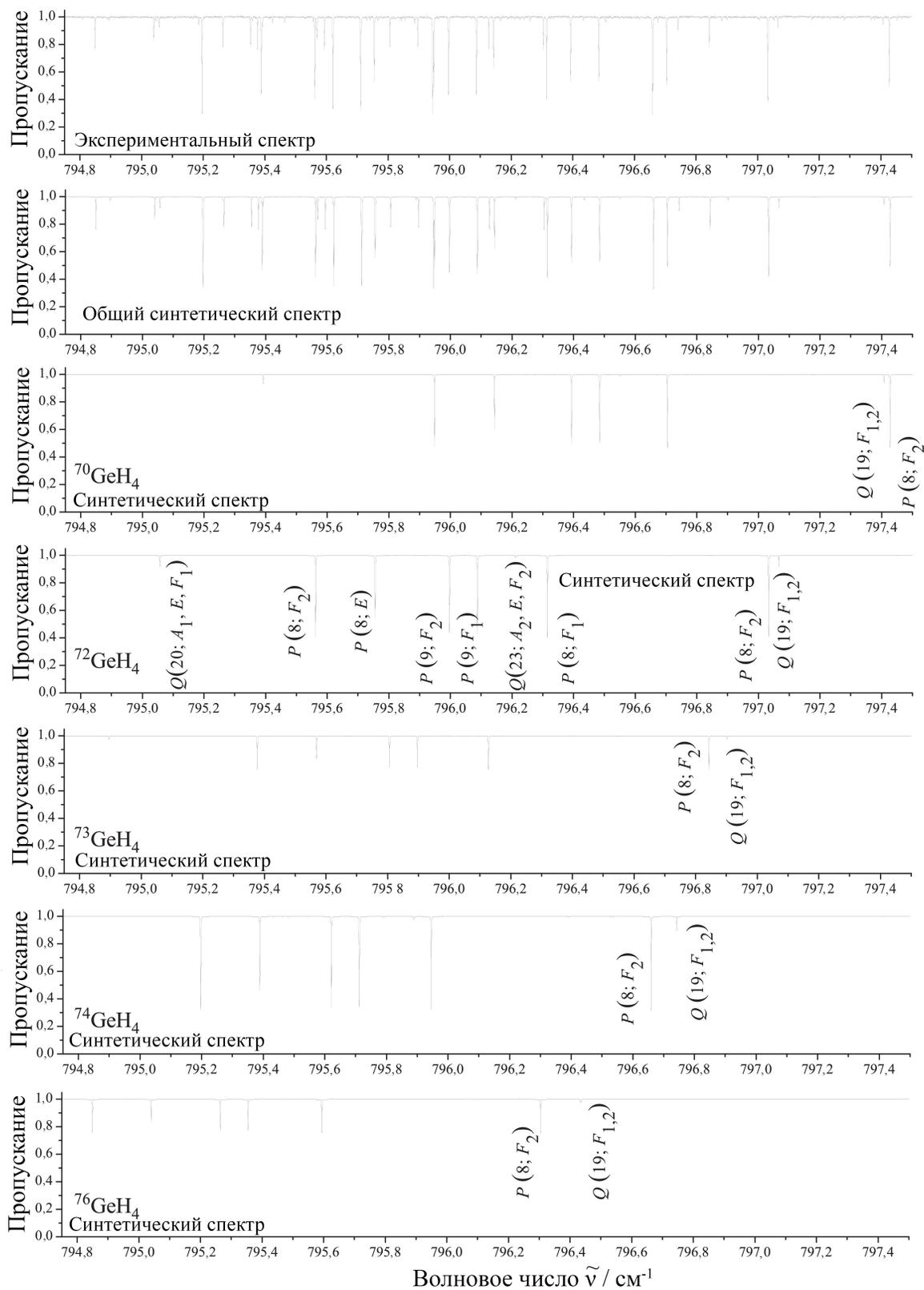


Рисунок 3.4.4. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения молекулы германа в области P -ветви полосы ν_4 (а). Спектры (с)–(г) показывают соответствующие смоделированные спектры отдельных изотопологов германа; (б) – общий синтетический спектр, как сумма смоделированных спектров (с)–(г)

Таблица 3.4.1. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, nI)}$ колебательных состояний $(0100)/(0001)$ молекулы германа (в см^{-1})

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, nI)$	$^{70}\text{GeH}_4$	$^{72}\text{GeH}_4$	$^{73}\text{GeH}_4^a$	$^{74}\text{GeH}_4^b$	$^{76}\text{GeH}_4^b$	
(0000, A_1)	(0000, A_1)	$2(0, A_1)$	2,69585536(30)	2,69585944	2,69586298	2,695864734	2,695870305	
	(0000, A_1)	$4(0, A_1)10^4$	-0,3341682	-0,3341682	-0,3341682	-0,3341682	-0,3341682	
	(0000, A_1)	$4(0, A_1)10^5$	-0,1547079	-0,1547079	-0,1547079	-0,1547079	-0,1547079	
	(0000, A_1)	$6(0, A_1)10^8$	0,114368	0,114368	0,114368	0,114368	0,114368	
	(0000, A_1)	$6(4, A_1)10^{10}$	-0,51075	-0,51075	-0,51075	-0,51075	-0,51075	
	(0000, A_1)	$6(0, A_1)10^{10}$	-0,15638	-0,15638	-0,15638	-0,15638	-0,15638	
	(0100, E)	(0100, E)	$0(0, A_1)$	929,901299(12)	929,9052358	929,9070022	929,9093056	929,9130275
		(0100, E)	$2(2, E)10^1$	-0,10788392	-0,10788392	-0,10788781	-0,10788781	-0,1078743
		(0100, E)	$3(3, A_2)10^4$	0,2265992	0,2265992	0,22618	0,22618	0,22618
		(0100, E)	$4(0, A_1)10^6$	-0,4052	-0,4052	-0,4052	-0,4052	-0,4052
(0100, E)		$4(2, E)10^6$	-0,31077	-0,31077	-0,31077	-0,31077	-0,31077	
(0100, E)		$4(4, A_1)10^7$	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	
(0100, E)		$4(4, E)10^6$	-0,12583	-0,12583	-0,12583	-0,12583	-0,12583	
(0001, F_2)		$1(1, F_1)$	-4,5124586(48)	-4,5091962	-4,507623	-4,50609488	-4,503062	
(0001, F_2)		$2(2, F_2)$	-0,02127619(35)	-0,021291586	-0,02129422	-0,021300795	-0,0213168	
(0001, F_2)		$3(1, F_1)10^3$	-0,1179753	-0,1179753	-0,1179267	-0,1179267	-0,1179267	
(0001, F_2)	(0001, F_2)	$3(3, F_2)10^4$	0,136921	0,136921	0,138096	0,138096	0,138096	
	(0001, F_2)	$4(2, F_2)10^6$	-0,212431	-0,212431	-0,2122	-0,2122	-0,2122	
	(0001, F_2)	$4(4, F_1)10^6$	-0,18552	-0,18552	-0,18552	-0,18552	-0,18552	
	(0001, F_2)	$4(4, F_1)10^6$	-0,209879	-0,209879	-0,209879	-0,209879	-0,209879	
	(0001, F_2)	$5(1, F_1)10^8$	-0,23013	-0,23013	-0,23013	-0,23013	-0,23013	
	(0001, F_2)	$5(3, F_1)10^8$	0,13677	0,13677	0,13677	0,13677	0,13677	
	(0001, F_2)	$5(3, F_2)10^9$	0,5885	0,5885	0,5885	0,5885	0,5885	
	(0001, F_2)	$0(0, A_1)$	821,5443402(79)	821,1167767	820,9110861	820,7118508	820,3270025	
	(0001, F_2)	$1(1, F_1)$	6,3712225(27)	6,37846454	6,3819626	6,38534885	6,39186203	
	(0001, F_2)	$2(0, A_1)10^2$	0,1082241(76)	0,1075775	0,1070517	0,10672896	0,1060455	
(0001, F_2)	(0001, F_2)	$2(2, E)10^2$	-0,152390(12)	-0,1509974	-0,1504833	-0,1498614	-0,14849411	
	(0001, F_2)	$2(2, F_2)$	-0,01070173(11)	-0,010699349	-0,010695948	-0,01069462	-0,0106923	
	(0001, F_2)	$3(1, F_1)10^4$	0,702161(93)	0,702783	0,704118	0,704789	0,70545	
	(0001, F_2)	$3(3, F_1)10^4$	-0,480174	-0,480174	-0,479437	-0,47902	-0,47902	
	(0001, F_2)	$4(0, A_1)10^6$	-0,370472	-0,370472	-0,3653	-0,3653	-0,3653	
	(0001, F_2)	$4(2, F_2)10^6$	-0,3519	-0,3519	-0,3519	-0,3519	-0,3519	
	(0001, F_2)	$4(4, A_1)10^7$	-0,6407	-0,6407	-0,6407	-0,6407	-0,6407	
	(0001, F_2)	$5(1, F_1)10^8$	0,25953	0,25953	0,25953	0,25953	0,25953	
	(0001, F_2)	$5(3, F_1)10^8$	-0,16967	-0,16967	-0,16967	-0,16967	-0,16967	
	(0001, F_2)	$6(0, A_1)10^{10}$	0,4276	0,4276	0,4276	0,4276	0,4276	

^a Взято из работы [131].

^b Взято из работы [126].

3.5 Анализ интенсивности линий в диапазоне диады ν_2/ν_4 молекулы GeH_4

Рассмотренный экспериментальный спектр в Разделе 3.4 (Рисунок 3.4.2) был использован также для анализа интенсивностей линий всех пяти изотопологов германа. Как показал предварительный анализ, содержание изотопологов в исследованном спектре незначительно отличаются от его естественного содержания. Этот вывод был сделан на основании известного факта из теории изотопозамещения [127], что для молекул с малым значением отношения $|\frac{M'-M}{M'}| \ll 1$, любой спектроскопический параметр изменяется практически линейно в зависимости от изменения массы замещенных ядер. В данном 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.

3.5.1 Оценка содержаний изотопологов ${}^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) в образце

Для оценки содержаний изотопологов в образце воспользуемся следующим соотношением [135]:

$$P^{(\text{part})} = \frac{({}^{\text{prob}})S_{\nu}^N}{({}^{\text{calc}})S_{\nu}^N} P^{(\text{sample})}, \quad (3.5.1)$$

где $P^{(\text{sample})}$ и $P^{(\text{part})}$ обозначают полное давление образца (газовой смеси) и парциальное давление отдельного изотополога, соответственно. Величина $({}^{\text{prob}})S_{\nu}^N$ представляет собой интенсивность линии, которая может быть получена из экспериментального спектра исследуемого образца путем аппроксимации формы линии специальной функцией (см. ниже) в предположении 100% содержания рассматриваемых изотопологов в образце. Значение $({}^{\text{calc}})S_{\nu}^N$ также представляет собой интенсивность линии, которая рассчитывается по формуле (1.3.2).

Анализ правой части уравнения (1.3.2) для линий одной ветви для разных изотополо-

логов GeH_4 показывает, за исключением \mathcal{R}_A^B , что они отличаются друг от друга не более чем на 0,1%, даже в худшем случае сравнения изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$. В свою очередь, величина \mathcal{R}_A^B зависит от эффективного дипольного момента второго порядка соответствующего изотополога. Если принять во внимание указанную выше замену ядер M ядрами M' ($|\frac{M'-M}{M'}| \ll 1$), то можно увидеть, что для двух изотопологов с массами ядер Ge, равными M и \tilde{M} справедливы следующие соотношения:

$${}^{(\text{calc})}S_\nu^N(M) = \text{const} \cdot \mu^2 \quad (3.5.2)$$

и

$$\begin{aligned} {}^{(\text{calc})}S_\nu^N(\tilde{M}) &= \text{const} \cdot \mu_{\tilde{M}}^2 = \text{const} \left[\mu + (\tilde{M} - M)\Delta \right] \\ &= \text{const} \cdot \mu^2 \left[1 + 2(\tilde{M} - M)\frac{\Delta}{\mu} \right] \\ &= {}^{(\text{calc})}S_\nu^N(M) \left[1 + 2(\tilde{M} - M)\frac{\Delta}{\mu} \right], \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

где μ – эффективный дипольный момент для полосы ν_4 одного из изотопологов $^M\text{GeH}_4$ (например, $^{70}\text{GeH}_4$); $(\tilde{M} - M)\Delta$ – разница между значениями эффективных дипольных моментов μ_M и $\mu_{\tilde{M}}$ изотопологов $^M\text{GeH}_4$ и $^{\tilde{M}}\text{GeH}_4$.

Если теперь подставить уравнения (3.5.4) и (3.5.5) в уравнение (3.5.3), то нетрудно показать, что для различных пар изотопологов справедливы следующие соотношения:

$$P_M^{(\text{part})} \cdot \frac{{}^{(\text{prob})}S_\nu^N(M)}{{}^{(\text{calc})}S_\nu^N(M)} = P_{\tilde{M}}^{(\text{part})} \cdot \frac{{}^{(\text{prob})}S_\nu^N(\tilde{M})}{{}^{(\text{calc})}S_\nu^N(\tilde{M})} \quad (3.5.4)$$

или

$$P_M^{(\text{part})} = P_{\tilde{M}}^{(\text{part})} \cdot \frac{{}^{(\text{prob})}S_\nu^N(\tilde{M})}{{}^{(\text{calc})}S_\nu^N(\tilde{M})} \left[1 + 2(\tilde{M} - M)\frac{\Delta}{\mu} \right]. \quad (3.5.5)$$

Принимая во внимание, что общее давление образца представляет собой сумму парциальных давлений всех пяти изотопологов (как показал анализ примеси других соединений в

исследуемом образце практически отсутствуют):

$$P^{(\text{sample})} = \sum_{M=70,\dots}^{76} P_M^{(\text{part})}, \quad (3.5.6)$$

можно легко показать, что

$$P^{(\text{sample})} = P_{\tilde{M}}^{(\text{part})} \left\{ \sum_{M=70,\dots}^{76} \frac{(\text{prob}) S_{\nu}^N(\tilde{M})}{(\text{calc}) S_{\nu}^N(\tilde{M})} \left[1 + 2(\tilde{M} - M) \frac{\Delta}{\mu} \right] \right\} \quad (3.5.7)$$

или

$$P_{\tilde{M}}^{(\text{sample})} = P^{(\text{sample})} \left\{ \sum_{M=70,\dots}^{76} \frac{(\text{prob}) S_{\nu}^N(\tilde{M})}{(\text{calc}) S_{\nu}^N(\tilde{M})} \left[1 + 2(\tilde{M} - M) \frac{\Delta}{\mu} \right] \right\}^{-1}. \quad (3.5.8)$$

Как можно видеть, выражение (3.5.8) содержит две неизвестных величины $P_{\tilde{M}}^{(\text{sample})}$ и $\frac{\Delta}{\mu}$. Подставляя уравнение (3.5.8) в (3.5.6), получим следующее выражение

$$1 = \sum_{\tilde{M}=70,\dots}^{76} \left\{ \sum_{M=70,\dots}^{76} \frac{(\text{prob}) S_{\nu}^N(\tilde{M})}{(\text{calc}) S_{\nu}^N(\tilde{M})} \left[1 + 2(\tilde{M} - M) \frac{\Delta}{\mu} \right] \right\}^{-1}. \quad (3.5.9)$$

Единственное неизвестное значение $\frac{\Delta}{\mu}$ в уравнении (3.5.9) может быть получено из решения уравнения (3.5.7), поскольку отношения $\frac{(\text{prob}) S_{\nu}^N(\tilde{M})}{(\text{calc}) S_{\nu}^N(\tilde{M})}$ являются величинами известными из анализа экспериментальных данных. Средние значения этих соотношений представлены в столбце 3 Таблицы 3.5.1 вместе с их среднеквадратичными отклонениями d_{rms} . Как средние значения этих соотношений, так и их среднеквадратичные отклонения d_{rms} получены по N парам изолированных интенсивностей одноименных линий рассматриваемых пар изотопологов (количество таких N пар указано в столбце 4 Таблицы 3.5.1). Затем данные из Таблицы 3.5.1 были использованы для вычисления $\frac{\Delta}{\mu} = -0,0039 \pm 0,0009$, которое приводит к следующим значениям содержания отдельных изотопологов (в данном случае для оценки парциальных давлений использовалось соотношение (3.4.8)): $(20,52 \pm 0,31)$, $(27,28 \pm 0,36)$, $(8,36 \pm 0,72)$, $(35,56 \pm 0,41)$ 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.

Таблица 3.5.1. Средние значения отношений $\frac{(\text{prob})S_{\nu}^N(\tilde{M})}{(\text{calc})S_{\nu}^N(M)}$.

M	\tilde{M}	$\frac{(\text{prob})S_{\nu}^N(M)}{(\text{calc})S_{\nu}^N(\tilde{M})}$	N
70	72	0,764(09)	50
70	73	2,516(74)	61
70	74	0,586(11)	66
70	76	2,580(92)	67
72	73	3,292(86)	52
72	74	0,782(10)	50
72	76	3,353(79)	44
73	74	0,238(07)	65
73	76	1,019(24)	43
74	76	4,429(97)	45

3.5.2 Анализ экспериментальных данных и определение параметров эффективного дипольного момента

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. Подробная статистическая информация представлена в Таблице 3.5.1. Для варьирования форм линий были использованы контур Артмана–Тран [71, 72] и функция прямоугольной аподизации (Boxcar) [121, 136], которые хорошо подходят для описания изолированных спектральных линий [70]. Профильная функция Артмана–Тран (1.3.11) основана на модели бинарных столкновений (подробнее см. в Разделе 1.3).

Для иллюстрации качества анализа на Рисунке 3.5.1 приведены примеры аппроксимации колебательно-вращательных линий экспериментального спектра (для сравнения показаны одни и те же линии пяти разных изотопологов), как зависимость величины $\tau/(P \cdot L)$ (в $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) от волнового числа ν

$$\tau(\nu) = S_{\nu_0}^N \cdot F_{\text{НТР}}(\nu - \nu_0) \cdot N \cdot L, \quad (3.5.10)$$

где L – длина оптического пути, $F_{\text{НТР}}$ – профильная функция Артмана–Тран и $S_{\nu_0} =$

$(S_{\nu_0}^N) \cdot N$ – интенсивность отдельной линии, которая определяется формулой (1.3.1).

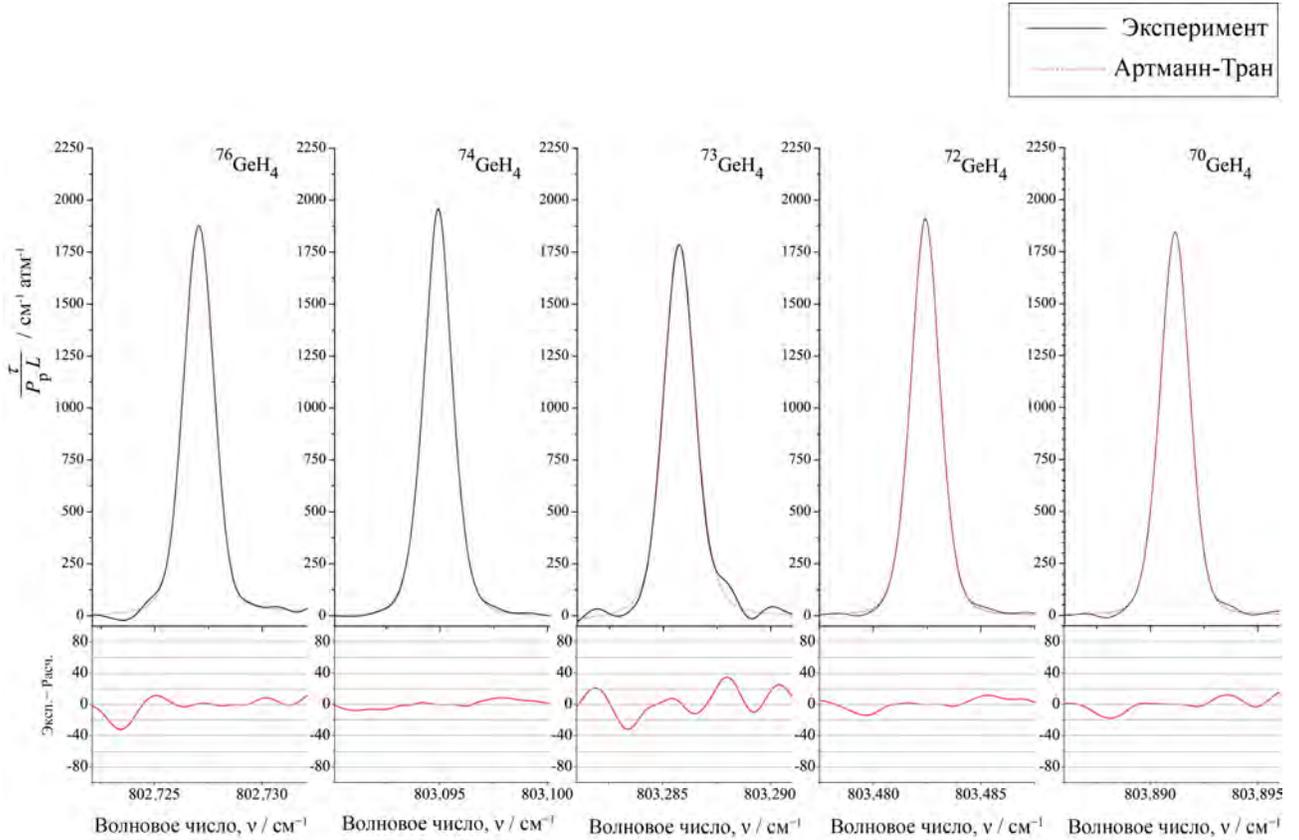


Рисунок 3.5.1. Экспериментальная форма линии перехода $P(6, F_2)$ полосы ν_4 для пяти различных изотопологов германа (условия эксперимента смотри в Разделе 3.1). Варьирование экспериментальных форм линий осуществлялось контуром Артмана–Тран. Сплошная и штриховая линии соответствуют экспериментальному и расчетному значению $\tau(\nu)$. В нижней части рисунка показана разница между экспериментальным и расчетным контурами (Эксп. – Расч.).

Значения интенсивности линий, полученные в результате анализа экспериментальных данных, представлены в Приложении II к опубликованной работе [116] вместе с их экспериментальными ошибками, которые указаны в скобках. Затем эти данные использовались в качестве исходной информации для определения параметров эффективного дипольного момента (2.7.6) полосы ν_4 для всех пяти изотопологов германа. На первом этапе был проведен анализ изотополога $^{70}\text{GeH}_4$ и определены 243 интенсивности линий, которые позволили получить 4 параметра. Значения параметров приведены в Таблице 3.5.3 вместе с их статистическими доверительными интервалами (1σ), которые воспроизводят 243 интенсивности линий (235 линий полосы ν_4 и 8 линии полосы ν_2 ; $J^{\max} = 18$) с

$d_{\text{rms}} = 3,46 \%$. Значение d_{rms} определялось по формуле

$$\left\{ \frac{1}{n} \sum_i \left(100 \times \frac{S_{\nu_i}^{\text{Nexp}} - S_{\nu_i}^{\text{Ncalc}}}{S_{\nu_i}^{\text{Nexp}}} \right)^2 \right\}^{1/2} \equiv \left\{ \frac{1}{n} \sum_i \delta_i^2 \right\}^{1/2}, \quad (3.5.11)$$

где n – количество индивидуальных интенсивностей линий, используемых в процедуре варьирования. Качество варьирования иллюстрируется разницей δ_i^{int} между экспериментальными и рассчитанными с параметрами из столбца 3 Таблицы 3.5.3 значениями интенсивностей линий. Значения δ_i^{int} для всех измеренных интенсивностей линий также представлены в Приложении II к опубликованной работе [116]. В качестве иллюстрации небольшая часть полученных результатов представлена в Таблице 3.5.4.

Таблица 3.5.2. Статистическая информация анализа интенсивности линий полос ν_2 и ν_4 молекулы ${}^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

Изотополог	Полоса	Центр, cm^{-1}	J^{max}	N_t^{a}	m_1^{b}	m_2^{b}	m_3^{b}	$d_{\text{rms}}, \%$
${}^{70}\text{GeH}_4$	ν_4^{c}	821,54434	18	235	58,8	23,5	17,7	3,46
${}^{70}\text{GeH}_4$	ν_2^{c}	929,90130	16	8				
${}^{72}\text{GeH}_4$	ν_4^{d}	821,11678	18	255	68,5	20,0	11,5	3,12
${}^{72}\text{GeH}_4$	ν_2^{d}	929,90524	15	15				
${}^{73}\text{GeH}_4$	ν_4^{e}	820,91109	15	152	60,5	36,2	3,30	3,21
${}^{74}\text{GeH}_4$	ν_4^{f}	820,71185	19	253	61,8	24,1	14,1	3,38
${}^{74}\text{GeH}_4$	ν_2^{f}	929,90931	14	9				
${}^{76}\text{GeH}_4$	ν_4^{f}	820,32700	15	152	56,6	27,6	15,8	3,45

^a N_t – количество экспериментальных значений интенсивностей линий.

^b $m_i = n_i/N_t \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $|\delta_i^{\text{int}}|$ удовлетворяют условию $|\delta_i^{\text{int}}| \leq 3,0 \%$, $3,0 \% < |\delta_i^{\text{int}}| \leq 5,0 \%$ и $|\delta_i^{\text{int}}| > 5,0 \%$.

^c Значения полученные из процедуры варьирования в настоящей работе.

^d Воспроизведено для сравнения из работы [115].

^e Воспроизведено для сравнения из работы [131].

^f Воспроизведено для сравнения из работы [126].

Таблица 3.5.3. Спектроскопические параметры $R_{(\nu_{gr}, A_1, \nu_u, \Gamma_u)}^{\Omega K(1, n, \Gamma_r)}$ эффективного дипольного момента диады изотопологов $M\text{GeN}_4$ (в Д)^а.

(ν_u, Γ_u)	$(\Omega, K, n\Gamma)$	$M = 70$	$M = 72$	$M = 73$	$M = 74$	$M = 76$
(0001, F_1)	(0, 0, A_1)	0,36363(23)	0,35584(22)	0,352007(15)	0,35118(21)	0,34641(14)
	(1, 1, F_1)10 ³	-0,4872(88)	-0,4128(74)	-0,38	-0,3474(75)	-0,27
	(2, 0, A_1)10 ⁴	-0,1507(68)	-0,2518(58)	-0,31	-0,3785(53)	-0,48
(0100, E)	(1, 1, F_2)10 ³	-0,2706(68)	-0,3804(62)	-0,41	-0,4435(66)	-0,54

^а Значения в скобках представляют собой статистические доверительные интервалы (1σ).

Параметры, представленные без доверительных интервалов, были ограничены теоретически оцененными значениями (подробности см. в тексте).

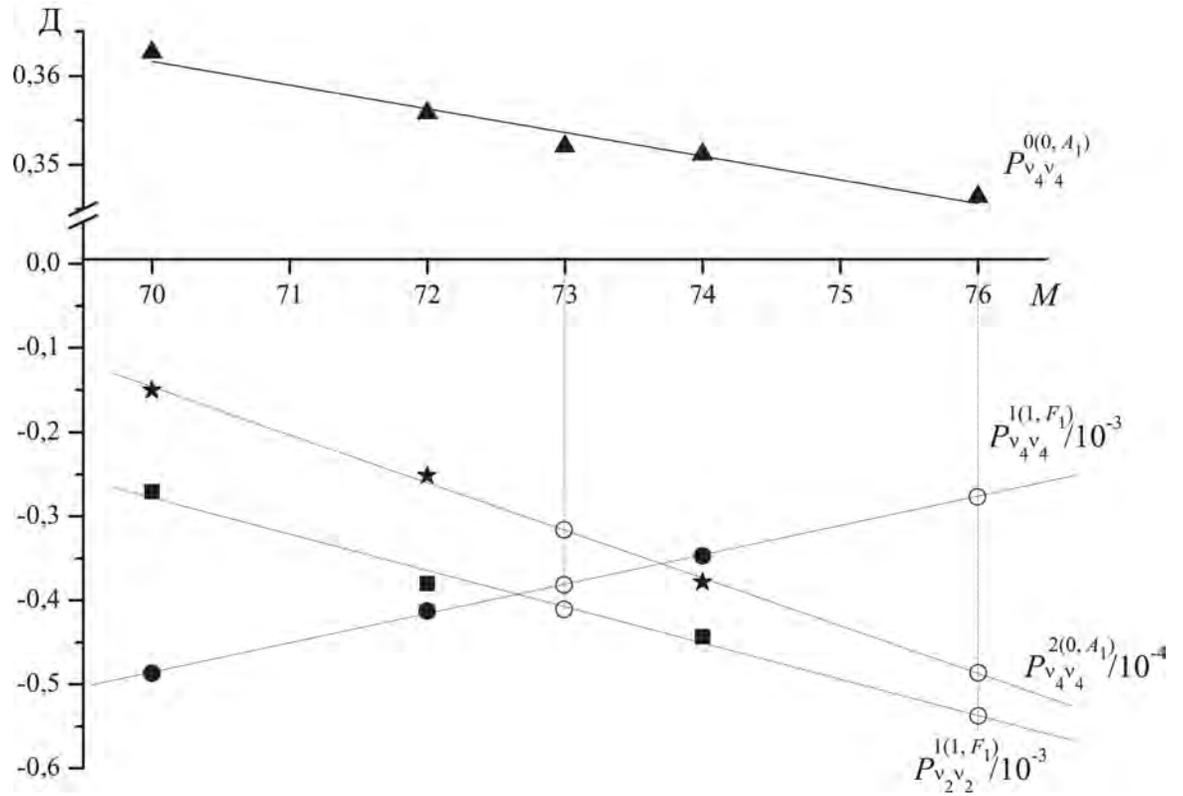


Рисунок 3.5.2. Графики зависимости значений полученных параметров эффективного дипольного момента (в Д) от массы M изотопной разновидности германа. Видна хорошая линейная зависимость всех четырех графиков. Темные треугольники, звезды, квадраты и кружки соответствуют значениям параметров, полученных в результате процедуры варьирования. Незакрашенные кружки соответствуют экстраполированным/интерполированным значениям.

Таблица 3.5.4. Список экспериментальных интенсивностей линий полосы ν_4 молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

J	n	γ	J'	n'	γ'	$\nu^{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{exp}}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{calc}}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta, \%$	$\text{Int}^{\text{calc}}, \text{cm}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{атм}^{-1})$	M
6	1	E	5	1	E	831,0428	$0,3802E + 01$	$0,3680E + 01$	3,2	$1,526E - 19$	74
6	1	F_2	5	2	F_1	831,2037	$0,5787E + 01$	$0,5537E + 01$	4,3	$2,322E - 19$	73
6	1	E	5	1	E	831,2514	$0,3800E + 01$	$0,3693E + 01$	2,8	$1,525E - 19$	73
6	1	F_1	5	1	F_2	831,2984	$0,5344E + 01$	$0,5526E + 01$	-3,4	$2,144E - 19$	74
6	2	F_2	5	1	F_1	831,4059	$0,5529E + 01$	$0,5535E + 01$	-0,1	$2,219E - 19$	74
6	1	F_2	5	2	F_1	831,4189	$0,5470E + 01$	$0,5651E + 01$	-3,3	$2,195E - 19$	72
6	1	E	5	1	E	831,4667	$0,3821E + 01$	$0,3769E + 01$	1,4	$1,533E - 19$	72
6	1	F_1	5	1	F_2	831,5073	$0,5462E + 01$	$0,5545E + 01$	-1,5	$2,192E - 19$	73
6	2	F_2	5	1	F_1	831,6150	$0,5470E + 01$	$0,5554E + 01$	-1,5	$2,195E - 19$	73
6	1	F_1	5	1	F_2	831,7231	$0,5564E + 01$	$0,5659E + 01$	-1,7	$2,233E - 19$	72
6	2	F_2	5	1	F_1	831,8311	$0,5463E + 01$	$0,5668E + 01$	-3,8	$2,192E - 19$	72
6	1	F_2	5	2	F_1	831,8660	$0,5708E + 01$	$0,5864E + 01$	-2,7	$2,291E - 19$	70
6	1	E	5	1	E	831,9140	$0,3992E + 01$	$0,3911E + 01$	2,0	$1,602E - 19$	70
6	1	F_1	5	1	F_2	832,1714	$0,5668E + 01$	$0,5872E + 01$	-3,6	$2,274E - 19$	70
6	2	F_2	5	1	F_1	832,2798	$0,5828E + 01$	$0,5881E + 01$	-0,9	$2,339E - 19$	70
7	1	A_2	6	1	A_1	832,5926	$0,8919E + 01$	$0,8909E + 01$	0,1	$3,579E - 19$	76
7	1	F_2	6	1	F_1	833,0726	$0,5237E + 01$	$0,5486E + 01$	-4,8	$2,102E - 19$	74
7	1	A_1	6	1	A_2	833,0870	$0,8983E + 01$	$0,8930E + 01$	0,6	$3,605E - 19$	76
7	1	F_1	6	2	F_2	833,1602	$0,5343E + 01$	$0,5489E + 01$	-2,7	$2,144E - 19$	74
7	2	F_1	6	1	F_2	833,1906	$0,5442E + 01$	$0,5367E + 01$	1,4	$2,184E - 19$	76
7	1	A_2	6	1	A_1	833,2061	$0,8762E + 01$	$0,9165E + 01$	-4,6	$3,516E - 19$	73
7	1	E	6	1	E	833,2246	$0,3653E + 01$	$0,3580E + 01$	2,0	$1,466E - 19$	76
7	1	F_1	6	2	F_2	833,3697	$0,5402E + 01$	$0,5504E + 01$	-1,9	$2,168E - 19$	73
7	1	F_2	6	1	F_1	833,4982	$0,5539E + 01$	$0,5610E + 01$	-1,3	$2,223E - 19$	72

Таблица 3.12. (Продолж.) Список экспериментальных интенсивностей линий полосы ν_4 молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)^a.

J	n	γ	J'	n'	γ'	$\nu^{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{exp}}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{calc}}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta, \%$	$\text{Int}^{\text{calc}}, \text{cm}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{атм}^{-1})$	M
7	1	F_1	6	2	F_2	833,5861	$0,5455\text{E} + 01$	$0,5613\text{E} + 01$	-2,9	$2,189\text{E} - 19$	72
7	2	F_1	6	1	F_2	833,5968	$0,5339\text{E} + 01$	$0,5505\text{E} + 01$	-3,1	$2,142\text{E} - 19$	74
7	1	E	6	1	E	833,6310	$0,3782\text{E} + 01$	$0,3672\text{E} + 01$	2,9	$1,518\text{E} - 19$	74
7	1	A_1	6	1	A_2	833,7030	$0,9265\text{E} + 01$	$0,9184\text{E} + 01$	0,9	$3,718\text{E} - 19$	73
7	2	F_1	6	1	F_2	833,8071	$0,5479\text{E} + 01$	$0,5520\text{E} + 01$	-0,7	$2,199\text{E} - 19$	73
7	1	A_2	6	1	A_1	833,8712	$0,9208\text{E} + 01$	$0,9690\text{E} + 01$	-5,2	$3,695\text{E} - 19$	70
7	1	F_2	6	1	F_1	833,9475	$0,5809\text{E} + 01$	$0,5816\text{E} + 01$	-0,1	$2,331\text{E} - 19$	70
7	2	F_1	6	1	F_2	834,0243	$0,5593\text{E} + 01$	$0,5629\text{E} + 01$	-0,6	$2,244\text{E} - 19$	72
7	1	F_1	6	2	F_2	834,0357	$0,5644\text{E} + 01$	$0,5818\text{E} + 01$	-3,1	$2,265\text{E} - 19$	70
7	1	E	6	1	E	834,0587	$0,3838\text{E} + 01$	$0,3754\text{E} + 01$	2,2	$1,540\text{E} - 19$	72
7	2	F_1	6	1	F_2	834,4756	$0,5741\text{E} + 01$	$0,5834\text{E} + 01$	-1,6	$2,304\text{E} - 19$	70
7	1	E	6	1	E	834,5101	$0,3935\text{E} + 01$	$0,3891\text{E} + 01$	1,1	$1,579\text{E} - 19$	70
8	1	A_1	7	1	A_2	834,9773	$0,8444\text{E} + 01$	$0,8517\text{E} + 01$	-0,9	$3,388\text{E} - 19$	76
8	1	F_2	7	2	F_1	835,0299	$0,5011\text{E} + 01$	$0,5221\text{E} + 01$	-4,2	$2,011\text{E} - 19$	74
8	1	E	7	1	E	835,1497	$0,3570\text{E} + 01$	$0,3482\text{E} + 01$	2,5	$1,433\text{E} - 19$	74
8	1	F_1	7	2	F_2	835,2302	$0,5031\text{E} + 01$	$0,5226\text{E} + 01$	-3,9	$2,019\text{E} - 19$	74
8	1	F_2	7	2	F_1	835,2402	$0,5421\text{E} + 01$	$0,5230\text{E} + 01$	3,5	$2,175\text{E} - 19$	73
8	1	E	7	1	E	835,3602	$0,3434\text{E} + 01$	$0,3488\text{E} + 01$	-1,6	$1,378\text{E} - 19$	73
8	2	F_1	7	1	F_2	835,3891	$0,5009\text{E} + 01$	$0,5121\text{E} + 01$	-2,2	$2,010\text{E} - 19$	76
8	1	F_1	7	2	F_2	835,4408	$0,5162\text{E} + 01$	$0,5234\text{E} + 01$	-1,4	$2,071\text{E} - 19$	73
8	2	F_2	7	1	F_1	835,4467	$0,5245\text{E} + 01$	$0,5125\text{E} + 01$	2,3	$2,105\text{E} - 19$	76
8	1	F_2	7	2	F_1	835,4573	$0,5288\text{E} + 01$	$0,5329\text{E} + 01$	-0,8	$2,122\text{E} - 19$	72
8	1	E	7	1	E	835,5775	$0,3584\text{E} + 01$	$0,3554\text{E} + 01$	0,8	$1,438\text{E} - 19$	72

^a Температура 294,5 К.

На втором этапе анализа рассматривался изотополог $^{72}\text{GeH}_4$. В результате анализа было измерено 270 экспериментальных интенсивностей линий (255 линий полосы ν_4 и 15 линий полосы ν_2 ; $J^{\max} = 18$), которые использовались в качестве исходной информации при варьировании параметров эффективного дипольного момента. В результате были определены 4 параметра, которые представлены в 4 столбце Таблицы 3.5.3 ($d_{\text{rms}} = 3,12\%$). Аналогичный анализ был проведен для изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ (см. статистическую информацию в Таблице 3.5.2). Для менее распространенных изотопологов $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ начальные значения параметров эффективного дипольного момента были оценены путем интерполяции/экстраполяции значений соответствующих параметров изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ (см. Рисунок 3.5.2) и только один основной параметр для изотопологов $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ варьировался. Три других параметра были ограничены интерполированными/экстраполированными значениями (они представлены в Таблице 3.5.3 без доверительных интервалов). Часть полученных результатов для изотопологов $^{73}\text{GeH}_4$, $^{75}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ приведена в Таблице 3.5.2. Полученные параметры позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные с $d_{\text{rms}} = 3,21\%$, $3,38\%$ и $3,45\%$, соответственно (см. также статистическую информацию в Таблице 3.5.2).

Качество полученных результатов также подтверждается Рисунком 3.5.3, где представлены невязки для интенсивностей линий в зависимости от квантового числа J (см. также смоделированные спектры (b)-(g) на Рисунках 3.4.2-3.4.4). Около 100000 найденных переходов (область $600\text{--}1190\text{ см}^{-1}$, минимальное значение интенсивности линии $1,00 \times 10^{-26}\text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$, $J^{\max} = 40$) представлены в Дополнительном материале III к работе [116] в формате HITRAN.

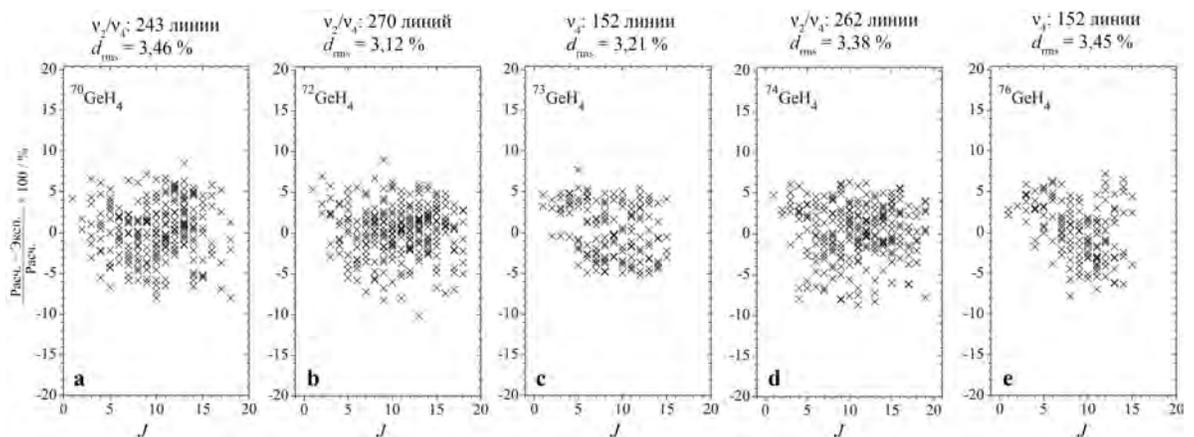


Рис. 3.5.3. Значения невязок для интенсивностей в зависимости от квантового числа J для пяти стабильных изотопологов германа.

3.6 Всестороннее исследование триады деформационных колебаний $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ и $2\nu_4$ в области пентады молекулы германа

3.6.1 Описание спектров и идентификация переходов для $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$

В качестве первого шага настоящего анализа проводилась интерпретация спектров изотпологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$. Для удобства чтения данной работы приведены два спектра на Рисунках 3.6.2 и 3.6.1, зарегистрированные при различных экспериментальных условиях. Для иллюстрации высокого разрешения зарегистрированных спектров приведены небольшие фрагменты спектров III' (для более сильной полосы $\nu_2 + \nu_4$) и II' (для более слабых полос $2\nu_2$ и $2\nu_4$), где отмечены кластеры, принадлежащие разным изотопологам (см. Рисунки 3.6.3-3.6.6).

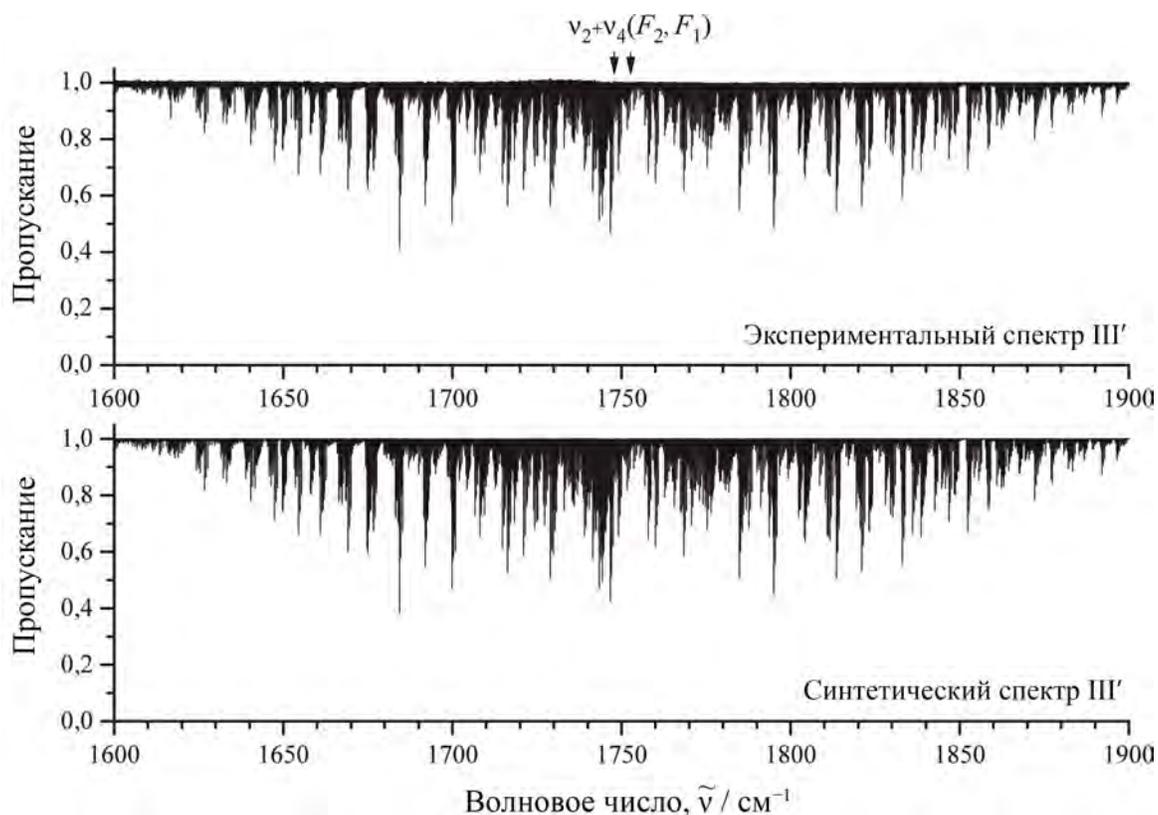


Рисунок 3.6.1. Экспериментальный обзорный спектр III' молекулы германа в области первой диады полосы $\nu_2 + \nu_4$. Условие эксперимента приведены в Разделе 3.1 (Таблица 3.1.2). На нижней части рисунка представлен соответствующий смоделированный спектр.

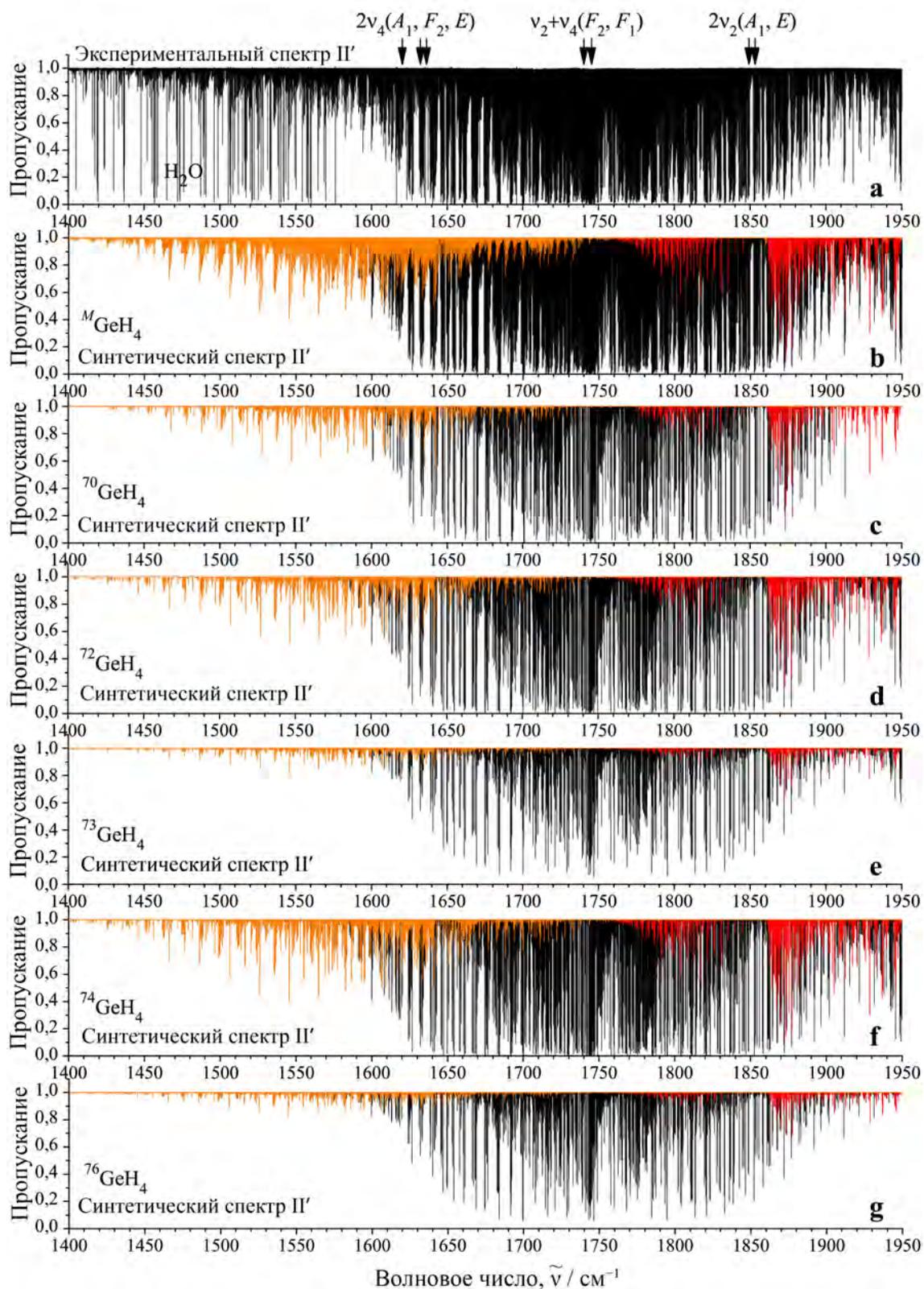


Рисунок 3.6.2. Экспериментальный спектр II' молекулы германа в области первой диады (а). Условия эксперимента приведены в Таблице 3.1.2. На рисунках (b)-(g) приведены соответствующие синтетические спектры отдельных изотопологов германа; (b) – глобальный смоделированный спектр как сумма смоделированных (c)-(g) спектров. Линии, принадлежащие полосам $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$, а также $2\nu_2$, отмечены черным, оранжевым и красным цветом, соответственно.

На основе параметров основного состояния и параметров полос ν_2/ν_4 из работы [116] был выполнен первичный расчет колебательно-вращательной энергетической структуры дважды возбужденных и комбинационной полос. В результате анализа проинтерпретировано 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 $^{70}\text{GeH}_4$ (подробная статистическая информация в Таблице 3.6.1). Полный список найденных переходов представлен в Приложении 1 к опубликованной статье [117].

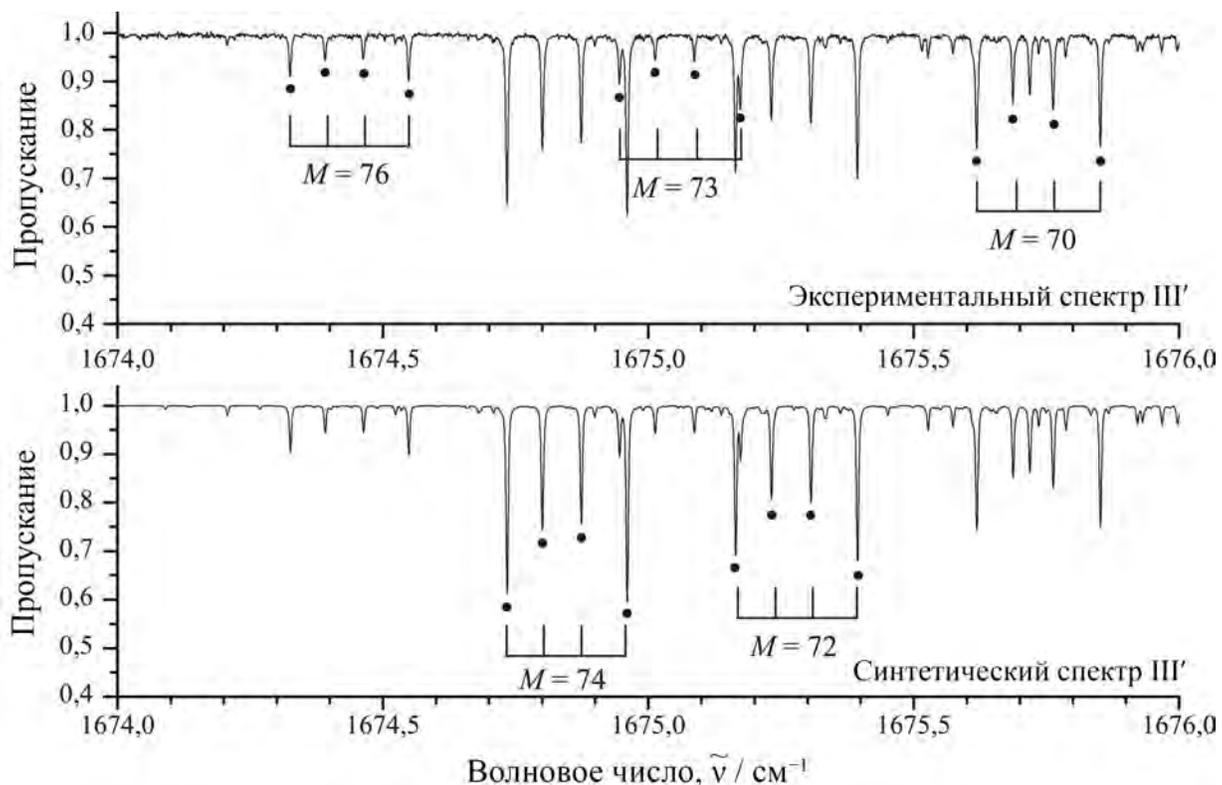


Рисунок 3.6.3. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения III' молекулы германа в области полосы $\nu_2 + \nu_4$ (верхняя часть рисунка). На нижней части рисунка показан соответствующий смоделированный спектр. Кластер $P(9, \Gamma)$ ($\Gamma = A_2, F_2, F_1, A_1$), принадлежащий подполосе $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) всех пяти изотопологов $^M\text{GeH}_4$.

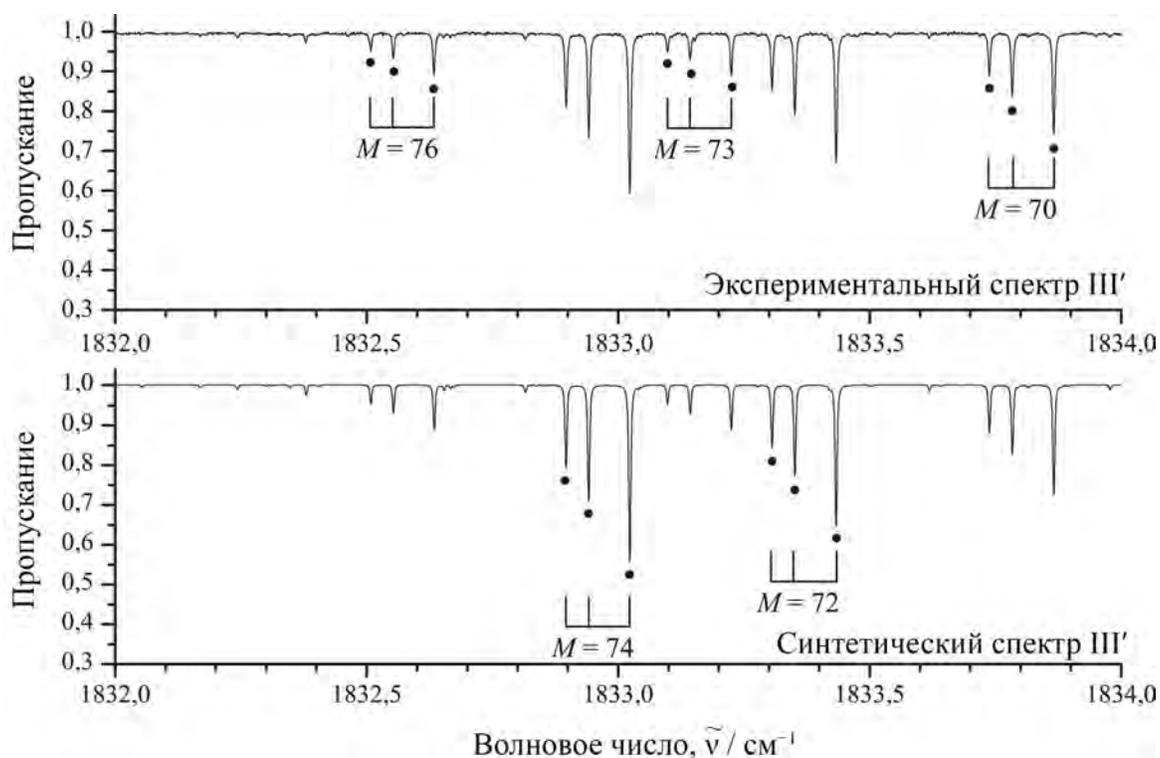


Рисунок 3.6.4. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения III' молекулы германа в области полосы $\nu_2 + \nu_4$ (верхняя часть рисунка). На нижней части рисунка показан соответствующий смоделированный спектр. Кластер $R(8, \Gamma)$ ($\Gamma = E, F_1, A_1$), принадлежащий подполосе $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) для всех пяти изотопологов $^M\text{GeH}_4$.

3.6.2 Спектроскопические параметры триады деформационных полос в диапазоне пентады для изотопологов $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)

Информация о 6873 переходах, полученная в настоящей работе и обсуждавшаяся в Разделе 3.6.1, была дополнена к уже известным данным о триаде деформационных полос в диапазоне пентады, а также для «горячих» полос изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ из работ [115, 131, 137] (подробности см. в статистической информации в Таблице 3.6.1). Затем эти данные использовались в процедуре варьирования параметров эффективного вращательного гамильтониана (2.4.2).

Таблица 3.6.1. Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы ${}^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

Полоса	Центр полосы, см^{-1}	J^{max}	N_t^{a}	N_1^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_1^{c}	Ref.
${}^{76}\text{GeH}_4$								
$2\nu_4(A_1) - \nu_4(F_2)$	1627,4950	11	76	29	78,9	11,9	9,2	[137]
$2\nu_4(F_2) - \nu_4(F_2)$		15	206		70,4	21,4	8,2	[137]
$2\nu_4(F_2)$	1639,2570	15	100	189	54,6	24,8	20,6	[137]
$2\nu_4(E) - \nu_4(F_2)$		15	52		78,8	13,5	7,7	[137]
$2\nu_4(E)$	1642,1422	13	28	43	35,7	28,6	35,7	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_4(F_2)$		16	119		56,2	28,1	15,7	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_2(E)$		15	236		51,4	31,3	17,3	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1748,3962	19	793	401	59,9	26,5	13,6	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_4(F_2)$		15	45		59,2	22,5	18,3	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_2(E)$		15	179		59,6	30,1	10,3	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1752,5031	18	699	289	71,5	19,9	8,6	[137]
$2\nu_2(A_1)$	1857,2721	18	131	64	73,1	15,9	11,0	[137]
$2\nu_2(E) - \nu_2(E)$		17	81		55,6	32,1	12,3	[137]
$2\nu_2(E)$	1860,6673	19	503	257	80,8	12,7	6,5	[137]
Всего N_{tr}^{d}			2254					[137]
Всего N_{tr}^{e}			994					[137]
Всего N_1			1272					[137]
$d_{\text{rms}}^{\text{d}}$	$2,64 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$d_{\text{rms}}^{\text{e}}$	$2,91 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
${}^{74}\text{GeH}_4$								
$2\nu_4(A_1)$	1628,2541	11	17	7	53,0	47,0	0,0	ЭР ^f

Таблица 3.13. (Продолж.) Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

Полоса	Центр полосы, см^{-1}	J^{max}	N_t^{a}	N_1^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_1^{c}	Ref.
$2\nu_4(F_2)$	1640,0175	17	280	161	66,1	25,7	8,2	ЭP ^f
$2\nu_4(E)$	1642,9085	17	82	48	75,6	14,6	9,8	ЭP ^f
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_2(E)$		12	50					[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1748,7773	15	159	156	71,3	21,5	7,2	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1748,7768	22	1171	455	60,9	23,7	15,4	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_2(E)$		11	49					[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1752,8865	13	150	129	58,8	28,1	13,1	[137]
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1752,8864	22	1018	546	75,5	16,8	7,7	ЭP ^f
$2\nu_2(A_1)$	1857,2650	16	77	42	42,9	28,6	28,5	ЭP ^f
$2\nu_2(E)$	1860,6595	21	362	200	43,7	28,5	27,8	ЭP ^f
Всего N_{tr}^{d}			3007					ЭP ^f
Всего N_{tr}^{e}			99					[137]
Всего N_1			1459					[137]
$d_{\text{rms}}^{\text{d}}$	$3,08 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$d_{\text{rms}}^{\text{e}}$	$2,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$^{73}\text{GeH}_4$								
$2\nu_4(A_1) - \nu_4(F_2)$	1628,6480	19	268	128	66,3	18,8	14,9	[131]
$2\nu_4(F_2) - \nu_4(F_2)$	1640,4120	22	665	445	70,0	19,7	10,3	[131]
$2\nu_4(E) - \nu_4(F_2)$	1643,3059	19	171	105	72,8	15,2	12,0	[131]
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_2(E)$		19	399		63,8	25,8	10,4	[131]
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_4(F_2)$		16	133		57,3	29,8	12,9	[131]
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1748,9748	18	465	419	74,2	16,2	9,6	[131]
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_2(E)$		19	394		67,0	22,4	10,6	[131]
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_4(F_2)$		17	69		65,2	26,1	8,7	[131]
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1753,0849	16	294	337	70,1	25,2	4,7	[131]

Таблица 3.13. (Продолж.) Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

Полоса	Центр полосы, см^{-1}	J^{max}	N_t^{a}	N_1^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_1^{c}	Ref.
$2\nu_2(E)$	1860,6552	14	114	94	52,7	28,1	19,2	[137]
$2\nu_2(A_1) - \nu_2(E)$	1857,2607	14	8	7	62,5	37,5	0,0	[137]
$2\nu_2(E) - \nu_2(E)$		19	12		41,7	41,7	16,6	[137]
Всего N_{tr}^{d}			873					[137]
Всего N_{tr}^{e}			2119					[137]
Всего N_1			1535					[137]
$d_{\text{rms}}^{\text{d}}$	$2,55 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$d_{\text{rms}}^{\text{e}}$	$3,00 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$^{72}\text{GeH}_4$								
$2\nu_4(A_1) - \nu_4(F_2)$		20	299		67,1	22,4	10,5	[115]
$2\nu_4(A_1)$	1629,0544	20	131	153	47,4	31,3	21,3	ЭP ^f
$2\nu_4(F_2) - \nu_4(F_2)$		20	692		58,2	24,5	17,3	[115]
$2\nu_4(F_2)$	1640,8186	22	578	507	55,4	26,8	17,8	ЭP ^f
$2\nu_4(E) - \nu_4(F_2)$		20	215		59,9	21,3	18,8	[115]
$2\nu_4(E)$	1643,7157	21	138	144	43,1	31,9	25,0	ЭP ^f
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_2(E)$		19	400		65,3	23,5	11,2	[115]
$\nu_2 + \nu_4(F_2) - \nu_4(F_2)$		17	146		65,8	22,6	11,6	[115]
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1749,1787	16	364	385	73,6	20,6	5,8	[115]
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1749,1788	23	703	515	58,9	23,5	17,6	ЭP ^f
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_2(E)$		19	406		64,9	22,8	12,3	[115]
$\nu_2 + \nu_4(F_1) - \nu_4(F_2)$		17	82		63,4	23,2	13,4	[115]
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1753,2897	16	183	337	78,7	16,4	4,9	[115]
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1753,2898	23	396	412	52,3	27,3	20,4	ЭP ^f
$2\nu_2(A_1) - \nu_2(E)$		14	5		40,0	60,0	0,0	[115]
$2\nu_2(A_1)$	1857,2576	17	67	45	37,4	37,4	25,2	ЭP ^f

Таблица 3.13. (Продолж.) Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$).

Полоса	Центр полосы, см^{-1}	J^{max}	N_t^{a}	N_1^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_3^{c}	Ref.
$2\nu_2(E) - \nu_2(E)$		17	106		46,2	32,7	21,1	[115]
$2\nu_2(E)$	1860,6516	20	393	254	41,7	28,5	29,8	ЭР ^f
$^{70}\text{GeH}_4$								
$2\nu_4(A_1)$	1629,8994	16	35	22	57,2	25,7	17,1	ЭР ^f
$2\nu_4(F_2)$	1641,6643	18	409	291	50,4	29,6	20,0	ЭР ^f
$2\nu_4(E)$	1644,5675	16	115	74	55,7	33,1	11,2	ЭР ^f
$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	1749,6024	21	839	418	53,8	23,9	22,3	ЭР ^f
$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	1753,7155	21	794	329	67,4	21,7	10,9	ЭР ^f
$2\nu_2(A_1)$	1857,2505	13	4	3	25,0	50,0	25,0	ЭР ^f
$2\nu_2(E)$	1860,6437	20	120	91	37,5	28,4	65,9	ЭР ^f
Всего N_{tr}^{d}			2316					ЭР ^f
Всего N_1			1228					ЭР ^f
$d_{\text{rms}}^{\text{d}}$	$3,24 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							ЭР ^f

^a N_t – количество переходов.

^b N_1 – количество энергий верхних уровней.

^c $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $\delta = \nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}$ удовлетворяют условию $\delta \leq 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $\delta > 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

^d Для «холодных» полос.

^e Для «горячих» полос.

^f Эта работа.

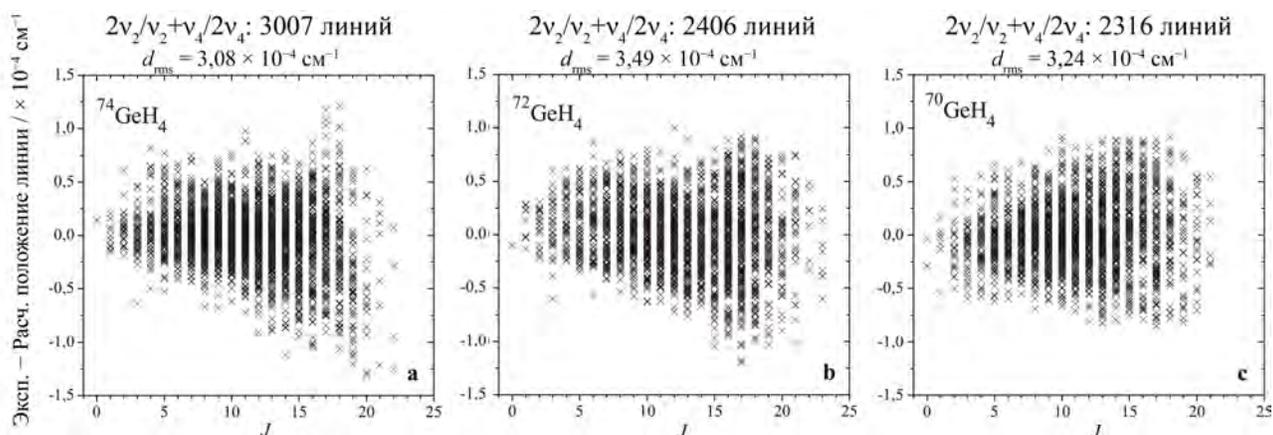


Рисунок 3.6.7. Значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа J для «холодных» полос изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$.

Для определения параметров гамильтониана использовалась следующая стратегия. Значения всех 16422 переходов (включая «горячие» переходы), полученные в настоящей работе (см. Раздел 3.6.1) и взятые из работ [115, 131, 137] использовались в качестве исходных экспериментальных данных в процедуре варьирования. Параметры центробежного искажения высоких порядков, тетраэдрического расщепления и резонансного взаимодействия, которые были получены в [115, 131, 137] для изотопологов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$, были ограничены значениями соответствующих параметров из [115, 131, 137] для всех пяти изотопологов и не менялись во время варьирования. Такие параметры представлены в Таблице 3.6.2 без доверительных интервалов. Все остальные параметры варьировались по обычной методике с помощью компьютерной программы SPHETOM Томского политехнического университета. Для удобства восприятия информации данные приведены в более знакомых обозначениях программного пакета Dijon XTDS [130]. Значения всех полученных параметров в формате SPHETOM были преобразованы к значениям соответствующих параметров в формате Dijon XTDS (о связи между параметрами SPHETOM и Dijon XTDS см., например, [132]). Окончательные значения параметров для триады деформационных полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) представлены в Таблице 3.6.2 вместе с их статистическими доверительными интервалами (1σ), которые показаны в скобках. Необходимые для расчета параметры основного состояния и диады представлены в Таблице 3.4.1. Из сравнения параметров одной и той же метки для разных изотопологов можно сделать вывод о физической пригодности полученных результатов. В частности, для любого варьируемого параметра выполняется условие, а именно, зна-

чение параметра как функция массы ядер Ge практически линейно зависит от значения этой массы (один из основных выводов теории изотопозамещения для молекул типа XU_4). Корректность результата подтверждается хорошим воспроизведением начальных экспериментальных положений линий как «холодных», так и «горячих» переходов по набору 129 варьируемых параметров из Таблицы 3.6.2. Общее число всех найденных переходов – 16422 (как «холодных», так и «горячих»). Для «холодных» полос изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$, которые были проанализированы в настоящей работе впервые, на Рисунке 3.6.7 представлены значения (эксперимент – расчет) положения линий и статистика аппроксимации. Параметры изотопологов $^{70}\text{GeH}_4$ и $^{73}\text{GeH}_4$, отмеченные звездами (*), были получены путем интерполяции/экстраполяции значений соответствующих параметров трех других изотопологов и не варьировались.

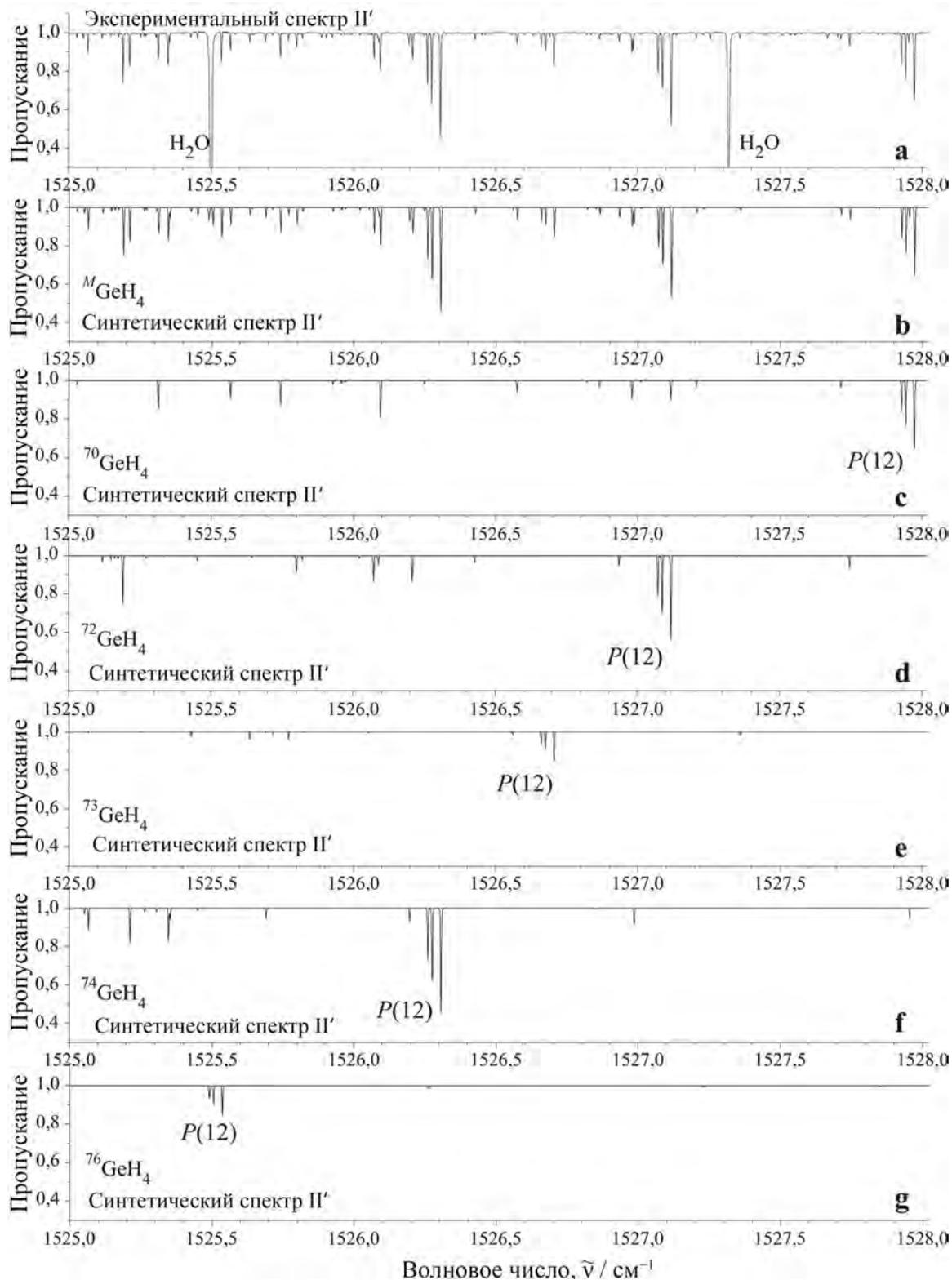


Рисунок 3.6.5. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения Π' молекулы германа в области полосы $2\nu_4$ (верхняя часть рисунка). На (b)-(g) приведены соответствующие смоделированные спектры. Кластер $P(12, \Gamma)$ ($\Gamma = E, F_1, A_1$), принадлежащий подполосе $2\nu_4 (F_2)$ для всех пяти изотопологов ${}^M\text{GeH}_4$. Рисунок (b) представляет собой глобальный смоделированный спектр как сумму смоделированных спектров (c)-(g).

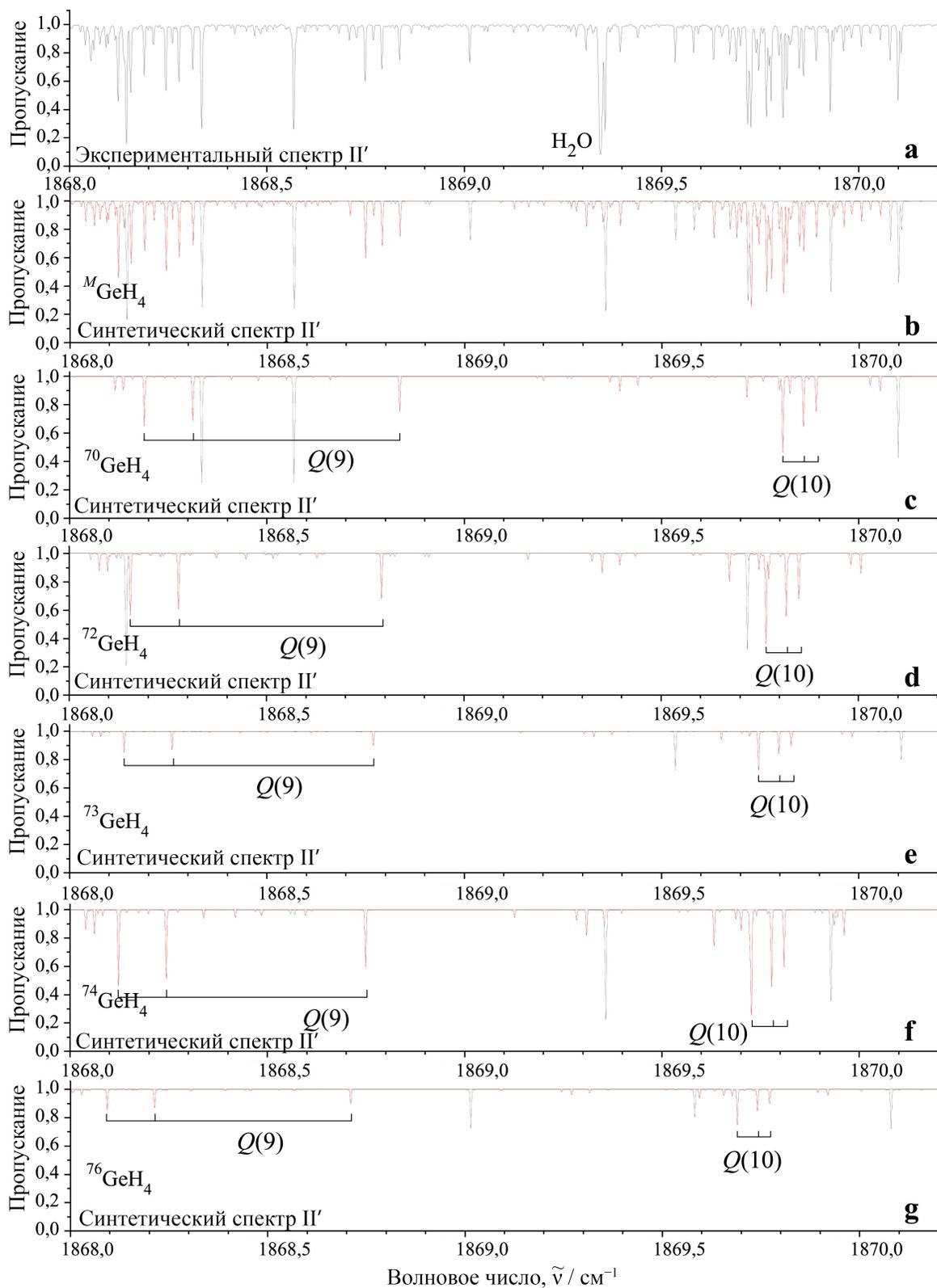


Рисунок 3.6.6. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения Π' молекулы германа в области полосы $2\nu_2$ (верхняя часть рисунка). На (b)-(g) приведены соответствующие смоделированные спектры. Кластеры $Q(9, \Gamma)$ ($\Gamma = F_2, F_1, A_1$) и $Q(10, \Gamma)$ ($\Gamma = A_2, F_2, E$), принадлежащие подполосе $2\nu_2$ (E) для всех пяти изотопологов $^M\text{GeH}_4$. Рисунок (b) представляет собой глобальный смоделированный спектр как сумму смоделированных спектров (c)-(g).

Таблица 3.6.2. Спектроскопические параметры взаимодействующих состояний (0002)/(0101)/(0200) молекулы германа (в см⁻¹).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$^{70}\text{GeH}_4$	$^{72}\text{GeH}_4$	$^{73}\text{GeH}_4$	$^{74}\text{GeH}_4$	$^{76}\text{GeH}_4$
(0200, A ₁)	(0200, A ₁)	0(0, A ₁)	-2,68369	-2,68369	-2,68369	-2,68369	-2,68369
(0200, A ₁)	(0200, A ₁)	2(0, A ₁)10 ³	-0,4716	-0,4716	-0,4716	-0,4716	-0,4716
(0200, A ₁)	(0200, E)	2(2, E)10 ³	-0,256300(53)	-0,256050(67)	-0,255925(48)	-0,255800(69)	-0,255550(52)
(0200, E)	(0200, E)	0(0, A ₁)	0,8409419(71)	0,8409873(84)	0,8410100(69)	0,8408000(88)	0,8410781(62)
(0200, E)	(0200, E)	2(2, E)10 ³	0,3393	0,3393	0,3393	0,3393	0,3393
(0200, E)	(0200, E)	3(3, A ₂)10 ⁵	0,26045	0,26045	0,26045	0,26045	0,26045
(0200, A ₁)	(0101, F ₂)	2(2, F ₂)10 ³	-0,118	-0,118	-0,118	-0,118	-0,118
(0200, E)	(0101, F ₁)	1(1, F ₁)	0,0265785(★)	0,02665183(81)	0,0267024(★)	0,0267437(42)	0,0268263(52)
(0200, E)	(0101, F ₁)	2(2, F ₂)10 ³	-0,21017	-0,21017	-0,21017	-0,21017	-0,21017
(0200, E)	(0101, F ₁)	3(3, F ₂)10 ⁵	-0,4234	-0,4234	-0,4234	-0,4234	-0,4234
(0200, E)	(0101, F ₂)	1(1, F ₁)	0,0314582(32)	0,0316810(10)	0,0317159(24)	0,0319180(12)	0,0319736(22)
(0200, E)	(0101, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁵	-0,4543	-0,4543	-0,4543	-0,4543	-0,4543
(0200, A ₁)	(0002, A ₁)	0(0, A ₁)	-5,46835(★)	-5,46143(16)	-5,45797(★)	-5,45618(19)	-5,45261(14)
(0200, A ₁)	(0002, A ₁)	2(0, A ₁)10 ³	0,49891(★)	0,51523(50)	0,52339(★)	0,52959(63)	0,54198(70)
(0200, E)	(0002, E)	0(0, A ₁)	0,196859(35)	0,183966(51)	0,17752(11)	0,170639(39)	0,15817(14)
(0200, E)	(0002, E)	2(2, E)10 ³	0,45655(★)	0,46278(41)	0,46590(★)	0,46902(35)	0,47525(38)
(0200, E)	(0002, F ₂)	1(1, F ₁)	0,2300846(47)	0,2305662(91)	0,2308070(49)	0,2310334(96)	0,2314435(44)
(0200, E)	(0002, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁵	-0,3016	-0,3016	-0,3016	-0,3016	-0,3016
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	0(0, A ₁)	2,2698322(64)	2,2677959(68)	2,2667778(58)	2,2652072(64)	2,2635159(64)
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	1(1, F ₁)	-0,0510521	-0,0510521	-0,0510521	-0,0510521	-0,0510521
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	2(0, A ₁)10 ⁵	-0,509	-0,509	-0,509	-0,509	-0,509
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	2(2, F ₂)10 ³	-0,7694	-0,7694	-0,7694	-0,7694	-0,7694
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	1(1, F ₁)	-0,05658910(33)	-0,05647082(57)	-0,0564319(20)	-0,05636944(60)	-0,0562747(25)
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	2(2, E)10 ⁴	0,7774	0,7774	0,7774	0,7774	0,7774
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	2(2, F ₂)10 ³	0,79071	0,79071	0,79071	0,79071	0,79071
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁵	-0,58181	-0,58181	-0,58181	-0,58181	-0,58181
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	0(0, A ₁)	-2,0151218(63)	-2,0143817(66)	-2,0140117(82)	-2,0147598(52)	-2,013554(10)
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	1(1, F ₁)	-0,0549982(★)	-0,0548642(13)	-0,0547972(★)	-0,0547456(67)	-0,0546425(89)
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	2(0, A ₁)10 ³	-0,378988(★)	-0,378744(61)	-0,378622(★)	-0,378500(56)	-0,378256(75)
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	2(2, E)10 ³	0,3357	0,3357	0,3357	0,3357	0,3357
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	2(2, F ₂)10 ³	-0,8515	-0,8515	-0,8515	-0,8515	-0,8515
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁴	-0,18456	-0,18456	-0,18456	-0,18456	-0,18456
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	3(3, F ₁)10 ⁴	-0,14931	-0,14931	-0,14931	-0,14931	-0,14931
(0101, F ₁)	(0002, A ₁)	1(1, F ₁)	0,0647354(46)	0,06520650(75)	0,0654537(49)	0,0656188(55)	0,0659491(38)
(0101, F ₁)	(0002, E)	1(1, F ₁)10 ³	0,2899	0,2899	0,2899	0,2899	0,2899
(0101, F ₁)	(0002, F ₂)	1(1, F ₁)10 ²	-0,14314(40)	-0,12377(36)	-0,11409(37)	-0,10482(46)	-0,08504(53)

Таблица 3.14. (Продолж.) Спектроскопические параметры взаимодействующих состояний (0002)/(0101)/(0200) молекулы германа (в см⁻¹).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$^{70}\text{GeH}_4$	$^{72}\text{GeH}_4$	$^{73}\text{GeH}_4$	$^{74}\text{GeH}_4$	$^{76}\text{GeH}_4$
	(0002, F_2)	$2(2, E)10^3$	0,15012(*)	0,15230(23)	0,15344(*)	0,15455(15)	0,15676(17)
	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^5$	0,1592	0,1592	0,1592	0,1592	0,1592
	(0002, F_2)	$3(1, F_2)10^5$	-0,2948	-0,2948	-0,2948	-0,2948	-0,2948
	(0002, F_2)	$3(3, A_2)10^5$	0,3359	0,3359	0,3359	0,3359	0,3359
	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,9951	-0,9951	-0,9951	-0,9951	-0,9951
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^6$	0,692	0,692	0,692	0,692	0,692
(0101, F_2)	(0002, A_1)	$2(2, F_2)10^3$	0,3879	0,3879	0,3879	0,3879	0,3879
	(0002, A_1)	$3(3, F_2)10^5$	-0,16538(*)	-0,19259(49)	-0,20619(*)	-0,21979(70)	-0,2470(12)
(0101, F_2)	(0002, E)	$3(1, F_1)10^4$	-0,14660(*)	-0,14509(19)	-0,14434(*)	-0,14359(11)	-0,14208(16)
(0101, F_2)	(0002, F_2)	$0(0, A_1)$	-4,3042400(81)	-4,3029156(92)	-4,301978(66)	-4,3013164(97)	-4,299716(86)
	(0002, F_2)	$1(1, F_1)$	0,0255963(18)	0,02563302(82)	0,0257512(43)	0,0257927(78)	0,0258758(55)
	(0002, F_2)	$2(0, A_1)10^3$	0,63352	0,63352	0,63352	0,63352	0,63352
	(0002, F_2)	$2(2, E)10^4$	-0,2856	-0,2856	-0,2856	-0,2856	-0,2856
	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^5$	-0,14470(*)	-0,13987(71)	-0,13742(*)	-0,13499(56)	-0,13014(85)
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^4$	0,14725	0,14725	0,14725	0,14725	0,14725
(0002, A_1)	(0002, A_1)	$0(0, A_1)$	-13,057692(23)	-13,048400(27)	-13,043753(11)	-13,039565(19)	-13,029825(13)
	(0002, A_1)	$2(0, A_1)10^4$	0,1675	0,1675	0,1675	0,1675	0,1675
(0002, A_1)	(0002, E)	$2(2, E)10^3$	0,209738(*)	0,212909(23)	0,216019(*)	0,21811(60)	0,22230(16)
(0002, A_1)	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^3$	-0,295192(*)	-0,299278(38)	-0,301321(*)	-0,303364(65)	-0,30745(28)
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^4$	0,09870(*)	0,100399(11)	0,101248(*)	0,103529(77)	0,10809(30)
(0002, E)	(0002, E)	$0(0, A_1)$	1,479011(*)	1,4823090(12)	1,4839581(*)	1,484975(98)	1,488355(16)
	(0002, E)	$2(2, E)10^3$	-0,522400(*)	-0,521680(49)	-0,521325(*)	-0,520967(83)	-0,52025(15)
	(0002, E)	$3(3, A_2)10^4$	0,10591	0,10591	0,10591	0,10591	0,10591
(0002, E)	(0002, F_2)	$1(1, F_1)$	0,03036044(*)	0,03030544(45)	0,03025272(*)	0,03021681(75)	0,0301450(13)
	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^3$	-0,596369(*)	-0,598808(63)	-0,600027(*)	-0,600138(67)	-0,60036(15)
	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^6$	-0,353	-0,353	-0,353	-0,353	-0,353
	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,196	-0,196	-0,196	-0,196	-0,196
	(0002, F_2)	$3(3, F_2)10^5$	-0,5111	-0,5111	-0,5111	-0,5111	-0,5111
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$0(0, A_1)$	-1,2525012(86)	-1,2437923(28)	-1,2394022(75)	-1,235805(11)	-1,227372(10)
	(0002, F_2)	$1(1, F_1)$	-0,0331738(*)	-0,0331210(41)	-0,0331085(*)	-0,0330867(68)	-0,0330432(94)
	(0002, F_2)	$2(0, A_1)10^4$	-0,1478	-0,1478	-0,1478	-0,1478	-0,1478
	(0002, F_2)	$2(2, E)10^3$	0,119	0,119	0,119	0,119	0,119
	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^3$	0,59665(53)	0,59118(68)	0,58844(58)	0,58570(76)	0,58023(49)
	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^6$	-0,3567	-0,3567	-0,3567	-0,3567	-0,3567
	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^5$	-0,5775	-0,5775	-0,5775	-0,5775	-0,5775

3.6.3 Анализ интенсивностей линий триады деформационных колебаний $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ и $2\nu_4$ молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)

В Разделе 1.3 была введена формула (1.3.2) для расчета интенсивности колебательно-вращательной линии в отсутствие внешних полей. Стоит здесь отметить, что статистический вес ядерного спина (от которого зависит величина интенсивности) молекулы GeH_4 : $g_A = 5, 5, 2, 3$ и 3 для колебательных состояний симметрий A_1, A_2, E, F_1 и F_2 , соответственно [138]. В настоящей работе значение статистической суммы $Q(T)$ для изотополога $^{74}\text{Ge}_4$, рассчитанное по формуле из работы [63], составило $Q(296, 75) = 1724,46$. Для расчета статистической суммы значение вращательного параметра основного состояния $B_{\text{gr}} = 2,695864734 \text{ см}^{-1}$ было взято из [116]. Аналогично были получены статистические суммы для четырех других изотопологов германа (значения представлены в Таблице 3.6.3).

Для анализа интенсивности линий полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) использовался спектр III' (см. Рисунок 3.6.1). Анализ интенсивности линий более слабых полос $2\nu_2$ и $2\nu_4$ был выполнен со спектром II' (см. Рисунок 3.6.2). Спектр II' также использовался для анализа переходов, соответствующих высоким значениям квантового числа J , полосы $\nu_2 + \nu_4$. В этих двух экспериментальных спектрах 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 (полный список представлен в Приложении 2 к опубликованной работе [117]). Значения интегральных интенсивностей выбранных переходов определялись из аппроксимации формы линии контуром Артмана–Тран (1.3.11). Чтобы проиллюстрировать качество анализа, на Рисунке 3.6.8 показаны примеры аппроксимации формы линии $R(7, A_2)$ (для сравнения приведены переходы всех пяти изотопологов), по которой были определены интенсивности. При этом учитывалось, что исследуемый образец содержал примеси – 0,001 % CO_2 , 0,17 % N_2O и 0,49 % H_2O .

На втором этапе анализа для взвешенной аппроксимации параметров эффективного дипольного момента (2.6.6) были использованы 556 экспериментальных интенсивностей линий изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ и были получены семь параметров эффективного дипольного момента (параметры, полученные из процедуры аппроксимации представлены в столбце 7 Таблицы 3.6.3 вместе с их статистическими доверительными интервалами, которые

приведены в скобках). Эти семь параметров, полученные в результате взвешенной аппроксимации, воспроизводят 556 исходных экспериментальных значений интенсивностей линий изотополога $^{74}\text{GeH}_4$, использованных в анализе, с $d_{\text{rms}} = 3,42\%$ (более подробно см. статистическую информацию в нижней части Таблицы 3.6.3. Величина d_{rms} определялась по формуле (3.5.11). В Приложении 2 к опубликованной работе [117] приведены экспериментальные значения интенсивностей линий (в $\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$) и значения разниц между экспериментальными и рассчитанными с параметрами из Таблицы 3.6.3 интенсивностями линий (в %). Для удобства читателя небольшая часть Приложения 2 приведена в Таблице 3.6.4. На Рисунке 3.6.9 представлены невязки для интенсивностей линий как функция квантового числа, что иллюстрирует хорошее качество результата (см. также смоделированные спектры на Рисунках 3.6.2-3.6.6).

В качестве последнего шага 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 $^{76}\text{GeH}_4$ ограничивалась значениями 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. Полученные значения параметров показаны в столбцах 4, 5, 6 и 8 Таблицы 3.6.3. Видна хорошая корреляция между соответствующими параметрами различных изотопологов. Параметры 2, 2, 1 и 1, полученные в результате процедуры варьирования, 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_{rms} равными 3,46 %, 3,49 %, 3,34 % и 3,36 %, соответственно. Результаты расчета интенсивностей линий, а также разницы между экспериментальными и рассчитанными интенсивностями линий представлены также в Приложении 2 к опубликованной работе [117]. В качестве подтверждения правильности результатов см. также Рисунок 3.6.9, где представлены невязки для интенсивностей линий в зависимости от квантового числа J , и смоделированные спектры на Рисунках 3.6.2-3.6.6.

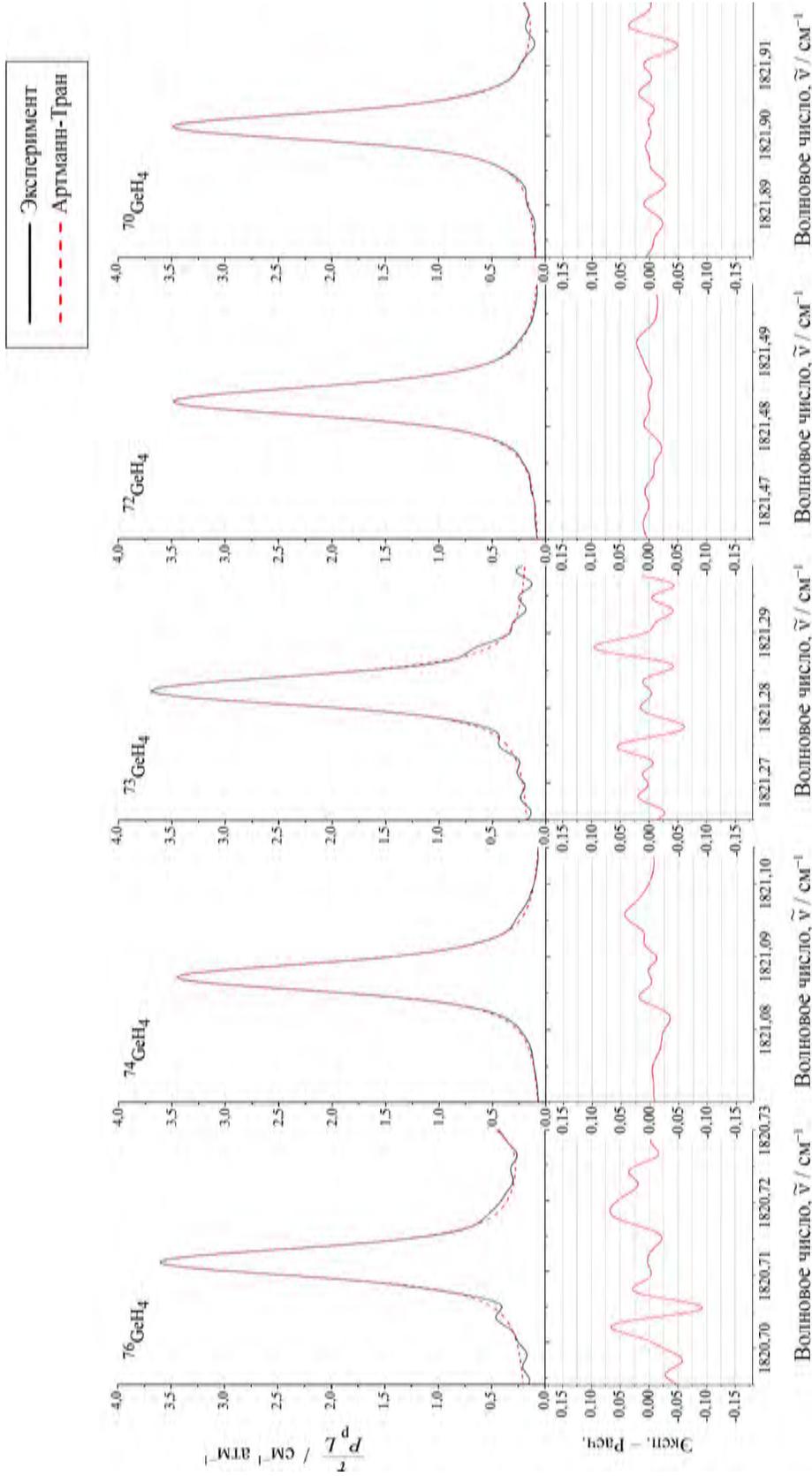


Рисунок 3.6.8. Экспериментальная форма линии перехода $P(6, A_2)$ полосы $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ для пяти различных изотопов германия (условия эксперимента смотри в Разделе 1.3 в Таблице 3.1.2). Варьирование экспериментальных форм линий осуществлялась контуром Артмана-Гран. Сплошная и штриховая линии соответствуют экспериментальному и расчетному значению $\tau(\nu)$. В нижней части рисунка показана разница между экспериментальным и расчетным контурами (Эксп.-Расч.).

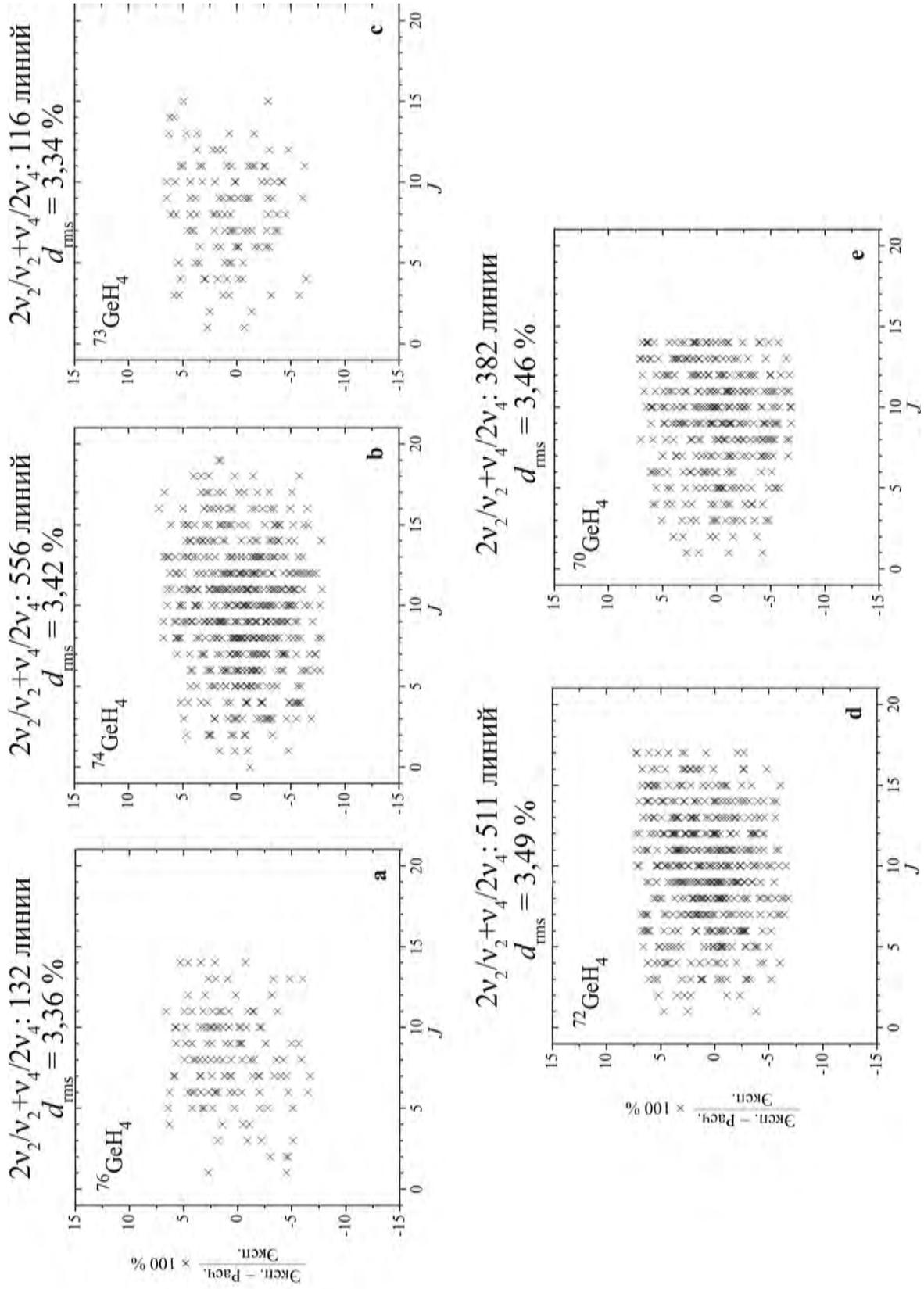


Рисунок 3.6.9. Значения невязок для интенсивностей в зависимости от квантового числа J для пяти изотопологов молекулы германа.

Таблица 3.6.3. Спектроскопические параметры $P_{(v_l\Gamma_l)(v_u\Gamma_u)}^{(\Omega K \Gamma)}$ эффективного дипольного момента полос $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_2$ и $2\nu_4$ изотопологов $M\text{GeH}_4$ (в Д)^а.

$(v_l, \Gamma_l)/(v_u, \Gamma_u)$	Γ_{sb}^b	(Ω, K, Γ)	$M = 70$	$M = 72$	$M = 73$	$M = 74$	$M = 76$
$(0000, A_1)/(0200, E)$	E	$(1, 1, F_1) \times 10^4$	-0,5200	-0,5200	-0,5200	-0,5200(32)	-0,5200
$(0000, A_1)/(0101, F_1)$	F_1	$(1, 1, F_1) \times 10^4$	-0,6932	-0,6932	-0,6932	-0,6932(38)	-0,6932
$(0000, A_1)/(0101, F_2)$	F_2	$(0, 0, A_1) \times 10^1$	0,175352(55)	0,175202(48)	0,175114(51)	0,175010(24)	0,174847(84)
$(0000, A_1)/(0101, F_2)$	F_2	$(1, 1, F_1) \times 10^3$	0,21711	0,21711	0,21711	0,21711(38)	0,21711
$(0000, A_1)/(0002, E)$	E	$(1, 1, F_1) \times 10^4$	-0,5219	-0,5219	-0,5219	-0,5219(25)	-0,5219
$(0000, A_1)/(0002, F_2)$	F_2	$(0, 0, A_1) \times 10^2$	-0,36664(25)	-0,36410(23)	-0,36290 ^с	-0,36161(64)	-0,35950 ^с
$(0000, A_1)/(0002, F_2)$	F_2	$(1, 1, F_1) \times 10^4$	0,9064	0,9064	0,9064	0,9064(56)	0,9064
$N^{\text{tr}}/J^{\text{max}}$			382/14	511/17	116/15	556/19	132/14
d_{rms}			3,46%	3,49%	3,34%	3,42%	3,36%
$Z(296.75)$			1724,08	1724,26	1724,37	1724,46	1724,64

^а В скобках указаны статистические доверительные интервалы 1σ . Параметры, представленные без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров изотополога ${}^74\text{GeH}_4$.

^б Симметрия колебательных подуровней.

^с Параметры были ограничены теоретически оцененными значениями (подробности см. в тексте).

Таблица 3.6.4. Фрагмент экспериментальных интенсивностей, полуширин и сдвигов линий для полос $\nu_2 + \nu_4$ молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)^a.

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu^{\text{Exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{Exp}}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta, \%$	$\gamma_{\text{self}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta_{\text{self}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	Полоса	M
9	A_2	10	8	A_1	1	1832,6341	0,2191E-01	4,1	6,93(17)	-6,06(49)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
9	E	19	8	E	1	1832,8964	0,8282E-02	-0,8	7,17(04)	-5,32(16)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
9	F_2	28	8	F_1	1	1832,9415	0,1236E-01	-1,7	7,03(03)	-6,08(18)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
9	A_2	10	8	A_1	1	1833,0230	0,2117E-01	0,2	7,09(01)	-5,14(17)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
9	A_2	10	8	A_1	1	1833,2250	0,2149E-01	1,5	7,20(07)	-7,91(60)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
9	E	19	8	E	1	1833,3060	0,8213E-02	-2,0	7,47(05)	-6,05(45)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
9	A_2	10	8	A_1	1	1833,4334	0,2127E-01	0,3	9,24(93)	-7,81(44)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
9	F_2	28	8	F_1	1	1833,7836	0,1259E-01	-0,6	7,41(06)	-3,95(42)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
9	A_2	10	8	A_1	1	1833,8660	0,2167E-01	1,8	7,26(03)	-7,05(13)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
15	F_2	35	14	F_1	3	1834,2135	0,1241E-02	1,5	6,79(28)	-5,64(49)	$\nu_2 + \nu_4(F_1)$	74
15	F_1	37	14	F_2	4	1835,1132	0,1401E-02	-7,1	9,15(22)		$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	A_1	11	9	A_2	1	1835,7684	0,1501E-01	2,0	7,99(14)	-6,60(46)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
10	A_1	11	9	A_2	1	1836,1254	0,1491E-01	0,8	7,37(02)	-4,01(22)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	A_1	11	9	A_2	1	1836,3107	0,1545E-01	4,1	7,32(08)	-6,05(32)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
10	F_1	30	9	F_2	2	1836,6374	0,8229E-02	-0,8	7,55(04)	-3,87(34)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	F_2	30	9	F_1	3	1836,7787	0,9119E-02	5,5	8,22(27)	-4,46(51)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
10	F_1	30	9	F_2	2	1836,8241	0,7981E-02	-4,2	6,27(14)	-7,11(60)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
10	A_1	11	9	A_2	1	1836,8986	0,1522E-01	2,1	7,30(11)	-4,50(13)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70

Таблица 3.16. (Продолж.) Фрагмент экспериментальных интенсивностей, полуширин и сдвигов линий для полос $\nu_2 + \nu_4$ молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)^a.

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu^{\text{Exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{Exp}}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta, \%$	$\gamma_{\text{self}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta_{\text{self}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	Полоса	M
10	F_1	30	9	F_2	2	1837,0167	0,8462E-02	1,4	6,78(04)	-4,38(39)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
10	F_2	30	9	F_1	3	1837,1421	0,8424E-02	-2,9	7,44(03)	-4,66(22)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	F_2	30	9	F_1	3	1837,5254	0,8595E-02	-1,3	7,48(04)	-3,85(26)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
10	F_2	30	9	F_1	3	1837,9292	0,8788E-02	0,5	7,57(06)	-2,60(19)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
10	A_2	10	9	A_1	1	1838,1854	0,1620E-01	4,6	6,80(08)	-6,05(24)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
10	A_2	10	9	A_1	1	1838,5572	0,1550E-01	-0,2	7,52(03)	-4,73(20)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	A_2	10	9	A_1	1	1838,7503	0,1513E-01	-2,8	7,30(06)	-5,46(54)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
10	F_2	31	9	F_1	2	1838,8620	0,9477E-02	-2,0	6,62(05)	-8,06(29)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
10	A_2	10	9	A_1	1	1838,9493	0,1539E-01	-1,3	7,39(04)	-4,55(29)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
10	F_2	31	9	F_1	2	1839,2378	0,9619E-02	-1,0	7,22(01)	-5,99(15)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	A_2	10	9	A_1	1	1839,3627	0,1560E-01	-0,3	7,66(03)	-2,82(32)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
10	E	21	9	E	1	1839,4373	0,6454E-02	-2,3	6,77(03)	-9,85(77)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	E	21	9	E	1	1839,8349	0,6931E-02	4,4	6,89(05)	-4,12(36)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
10	E	21	9	E	1	1840,2541	0,6309E-02	-5,3	7,93(30)		$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
16	A_1	14	15	A_2	2	1841,2260	0,1812E-02	1,7	6,34(16)	-6,24(24)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	F_2	32	9	F_1	1	1842,3102	0,1088E-01	2,4	6,54(11)	-2,65(16)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
10	F_1	31	9	F_2	1	1842,6406	0,1057E-01	-0,6	6,94(04)	-5,90(19)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	F_2	32	9	F_1	1	1842,7016	0,1052E-01	-1,4	7,01(04)	-5,17(11)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74

Таблица 3.16. (Продолж.) Фрагмент экспериментальных интенсивностей, полуширин и сдвигов линий для полос $\nu_2 + \nu_4$ молекулы $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$)^а.

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu^{\text{Exp}}, \text{см}^{-1}$	$\text{Int}^{\text{Exp}}, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\delta, \%$	$\gamma_{\text{self}}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\delta_{\text{self}}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	Полоса	M
17	F_1	40	16	F_2	3	1842,7930	0,5620E-03	-0,7			$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
10	F_1	31	9	F_2	1	1842,8437	0,1126E-01	5,4	5,90(11)	-11,27(66)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
10	F_2	32	9	F_1	1	1842,9049	0,1091E-01	2,0	6,08(07)		$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
10	F_1	31	9	F_2	1	1843,0529	0,1042E-01	-2,4	7,05(05)	-7,01(19)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
10	F_2	32	9	F_1	1	1843,1144	0,1056E-01	-1,4	6,85(03)	-6,30(42)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
10	F_1	31	9	F_2	1	1843,4879	0,1058E-01	-1,2	8,20(09)	-2,88(31)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
10	F_2	32	9	F_1	1	1843,5497	0,1074E-01	-0,1	7,53(09)	-7,67(27)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	70
11	F_1	33	10	F_2	3	1844,6698	0,7060E-02	1,0	7,30(05)	-5,54(23)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
11	F_1	33	10	F_2	3	1844,8541	0,6822E-02	-2,6	6,74(30)	-4,74(28)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
11	E	22	10	E	2	1845,4026	0,4588E-02	2,1	7,27(06)	-4,42(34)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
11	E	22	10	E	2	1845,7808	0,4617E-02	2,2	7,08(10)	-4,78(43)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
11	F_2	33	10	F_1	2	1845,8618	0,6884E-02	-0,9	7,84(01)	-4,11(14)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
11	F_2	33	10	F_1	2	1846,0496	0,6863E-02	-1,4			$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73
11	F_2	33	10	F_1	2	1846,2436	0,7021E-02	0,6	8,06(13)	-7,38(29)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	72
11	A_2	12	10	A_1	1	1846,4633	0,1309E-01	4,7	7,29(28)	-5,85(36)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	76
11	A_2	12	10	A_1	1	1846,8316	0,1264E-01	0,8	7,25(02)	-5,56(31)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	74
11	A_2	12	10	A_1	1	1847,0230	0,1296E-01	3,1	6,81(06)	-6,03(41)	$\nu_2 + \nu_4(F_2)$	73

^а Температура 296,75 К. .

3.6.4 Анализ форм линий триады деформационных полос $2\nu_2/\nu_2 + \nu_4/2\nu_4$ в районе пентады

Для анализа полуширин линий (или полная ширина на уровне половины высоты) использовались спектры, зарегистрированные при различных давлениях от 20 гПа до 150 гПа (подробности см. в Таблице 3.1.2). Линии полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) всех пяти изотопологов проанализировали с помощью мультиспектральной аппроксимации контуром Артмана–Тран (см. Рисунок 3.6.10, где показаны те же линии, что и на Рисунке 3.6.8) в соответствии с формулой

$$\gamma = \gamma_{\text{self}} \times P, \quad (3.6.1)$$

где γ_{self} – коэффициент самоуширения и

$$\delta_{\nu_0} = \delta_{\text{self}} \times P, \quad (3.6.2)$$

где δ_{self} – коэффициент сдвига линии. Полученные значения коэффициентов γ_{self} (для 993 линий) и δ_{self} (для 676 линий) приведены в Дополнительных материалах 2 к опубликованной работе [117]. Для иллюстрации качества выполненного анализа в верхней части Рисунка 3.6.10 представлена зависимость полуширины от давления для того же перехода полосы $\nu_2 + \nu_4$ (F_2), что и на Рисунке 3.6.8. Нижняя часть Рисунка 3.6.10 показывает корректность определения коэффициентов самоуширения и сдвигов линий.

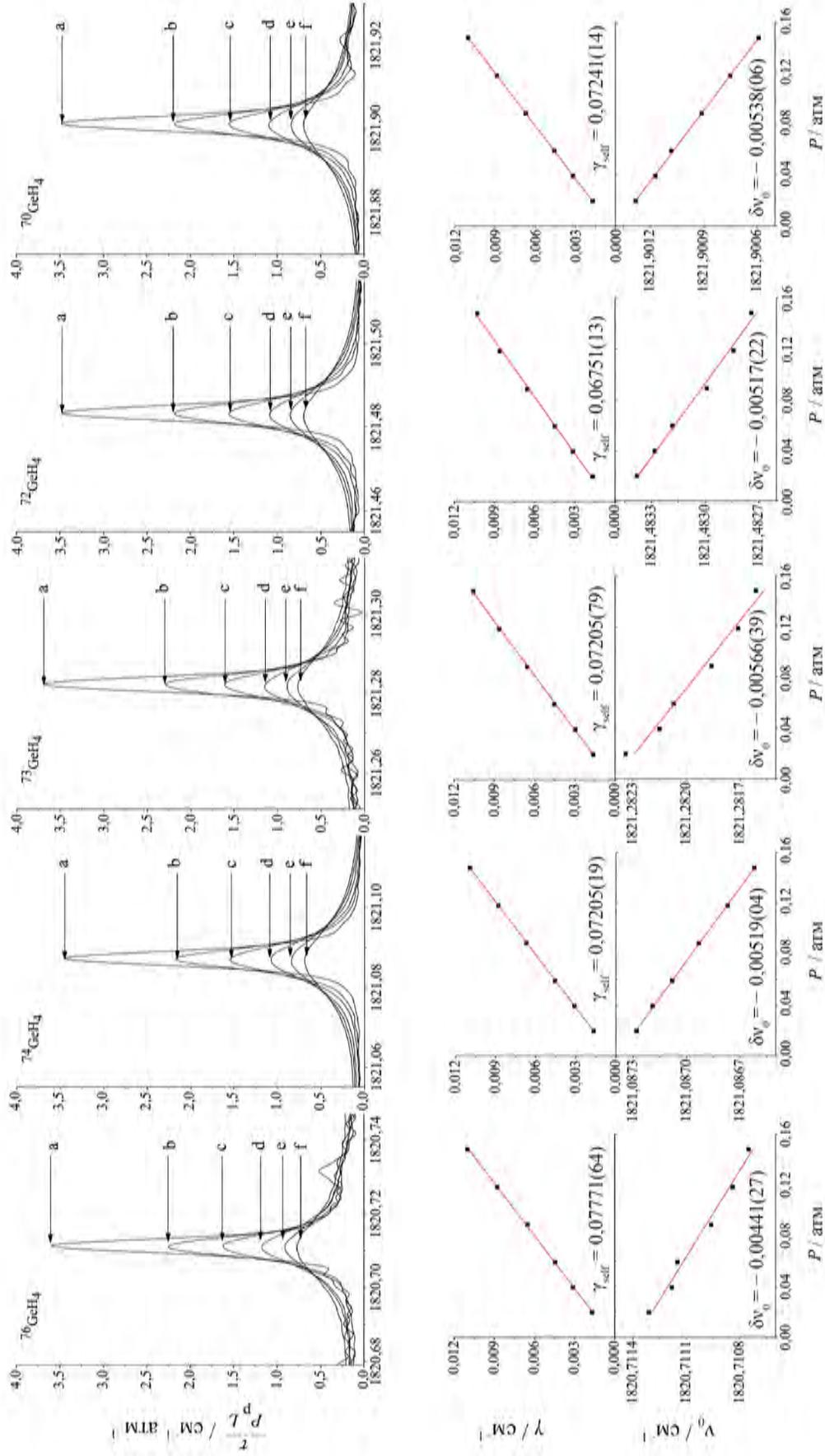


Рисунок 3.6.10. Верхняя часть: линии спектров Π' -VIII', зарегистрированные при различных давлениях для перехода $R(7, A_2)$ полосы $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) для пяти различных изотопов германа (см. условия эксперимента в Разделе 3.1 в Таблице 3.1.2). Нижняя часть: измеренные коэффициенты самоуширения и максимального смещения линии при комнатной температуре в зависимости от давления.

3.7 Колебательно-вращательный спектр высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в районе октады

На Рисунке 3.7.1 представлен экспериментальный спектр высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазоне октады с достаточно четко выраженной структурой полос $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $2\nu_2 + \nu_4$. Для иллюстрации высокого разрешения на Рисунке 3.7.2 представлен спектр в увеличенном масштабе. Темными треугольниками отмечены переходы, относящиеся к полосе $3\nu_4$ ($1F_2$), светлыми треугольниками – к $3\nu_4$ (F_1) и светлыми кружками – к $3\nu_4$ ($2F_2$).

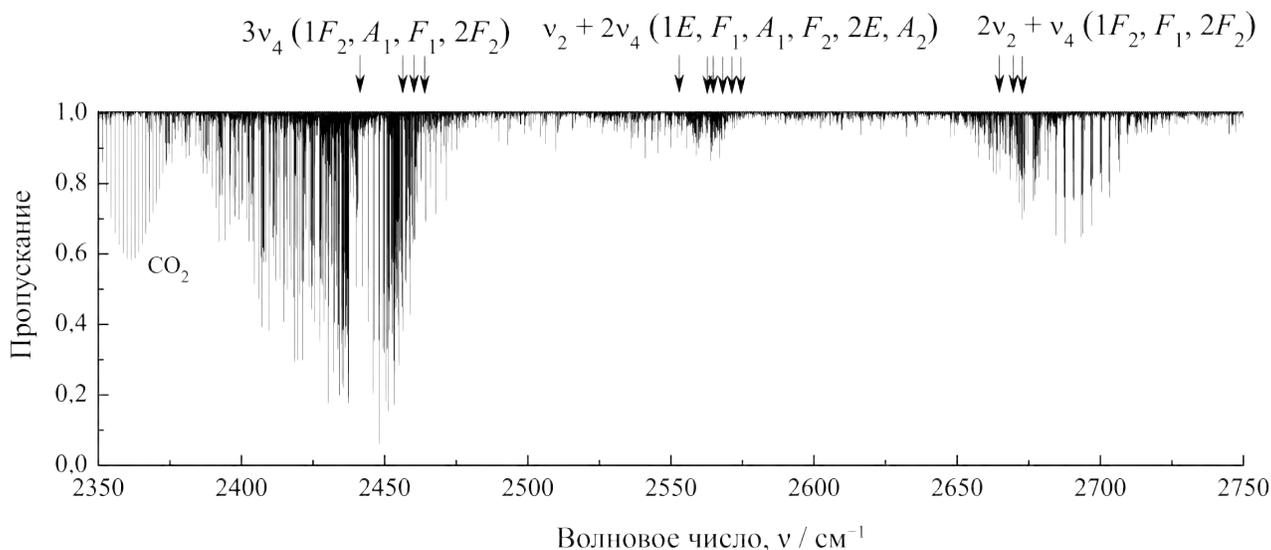


Рисунок 3.7.1. Обзорный экспериментальный спектр VIII молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в области $2350\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ (условия эксперимента смотри в Разделе 3.1 в Таблице 3.1.1).

На начальном этапе был впервые проведен анализ положения линий, который осуществлялся с помощью программного пакета Dijon XTDS. В качестве начального приближения использовались параметры основного состояния, диады и пентады (см. предыдущие Разделы 3.2-3.6). В результате было идентифицировано 688 линий для полос $3\nu_4$ ($1F_2$, F_1 , $2F_2$), 447 линий для $\nu_2 + 2\nu_4$ ($1E$, F_1 , F_2 , $2E$) и 591 линия для $2\nu_2 + \nu_4$ ($1F_2$, A_1 , $2F_2$) с максимальным квантовым числом $J^{\max} = 17$. Подробная статистическая информация представлена в Таблице 3.7.1. В настоящем исследовании переходы, относящиеся к полосам $3\nu_4$ (A_1) и $\nu_2 + 2\nu_4$ (A_1 , A_2), идентифицировать не удалось. Как следствие, эти полосы рассматриваются в качестве «темных». Однако несмотря на отсутствие обнаруженных пе-

Таблица 3.7.1. Статистическая информация для полос $3\nu_4$, $\nu_2+2\nu_4$ и $2\nu_2+\nu_4$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$.

Полоса	Центр, см^{-1}	J^{\max}	N_{tr}^{a}	d_{rms} , см^{-1}	m_1^{b}	m_2^{b}	m_3^{b}
$3\nu_4 (1F_2)$	2440,5569	17	475		61,5	11,0	3,9
$3\nu_4 (A_1)^{\text{c}}$	2458,57						
$3\nu_4 (F_1)$	2461,8360	17	96		48,1	8,0	2,1
$3\nu_4 (2F_2)$	2464,7400	17	117		52,7	10,7	3,6
			688	$7,4 \cdot 10^{-4}$			
$\nu_2 + 2\nu_4 (1E)$	2557,7538	17	119		52,4	19,2	7,3
$\nu_2 + 2\nu_4 (F_1)$	2569,2424	14	100		63,8	18,4	11,3
$\nu_2 + 2\nu_4 (A_1)^{\text{c}}$	2570,54						
$\nu_2 + 2\nu_4 (F_2)$	2573,0315	17	173		64,7	22,3	9,8
$\nu_2 + 2\nu_4 (2E)$	2575,0113	14	55		51,0	17,2	7,2
$\nu_2 + 2\nu_4 (A_2)^{\text{c}}$	2578,11						
			447	$7,2 \cdot 10^{-4}$			
$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$	2676,0054	17	297		69,1	29,0	4,9
$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$	2682,1692	16	160		67,0	21,7	6,5
$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$	2684,9711	15	134		57,9	28,6	5,5
			591	$7,9 \cdot 10^{-4}$			

^a N_{tr} – количество найденных переходов.

^b $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $\delta = \nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}$ удовлетворяют условию $\delta \leq 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $\delta > 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

^c Данные полосы рассматриваются в качестве «темных».

реходов, эти полосы оказывают влияние на общую колебательно-вращательную структуру рассматриваемых полос из-за наличия резонансных взаимодействий. Часть найденных переходов представлена в Таблицы 3.7.2.

Все 1726 переходов были использованы в качестве исходной информации в обратной спектроскопической задаче для определения параметров эффективного гамильтониана (2.4.2). Значения спектроскопических параметров, полученные в результате процедуры варьирования, представлены в Таблице 3.7.3 вместе с их доверительными статистическими интервалами (1σ). Значения параметров, которые представлены без доверительных интервалов, брались равными значениям соответствующих параметров изотополога $^{76}\text{GeH}_4$ и взяты из работы [139]. В результате анализа определены 35 спектроскопических пара-

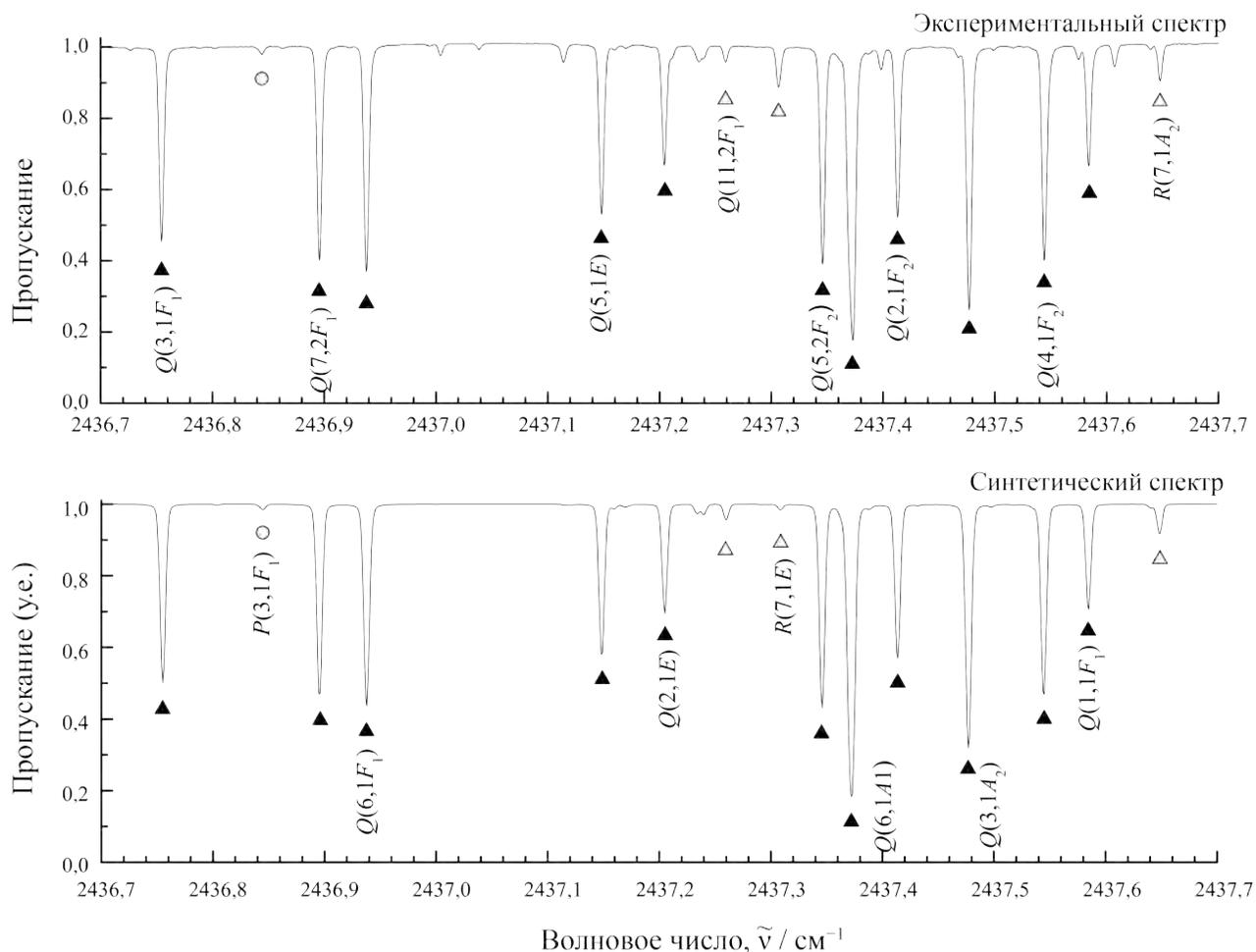


Рисунок 3.7.2. Небольшой фрагмент экспериментального спектра высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазоне полосы $3\nu_4$. На нижнем графике показаны соответствующие смоделированные спектральные линии данной полосы.

метров (см. Таблицу 3.7.3), которые воспроизводят 1726 экспериментальных линий десяти колебательных состояний молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ с погрешностью $d_{\text{rms}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В нижней части Рисунка 3.7.2 показан теоретически рассчитанный спектр, который был получен на основе параметров из Таблицы 3.7.3. Для оценки относительных интенсивностей были использованы пять параметров эффективного дипольного момента (по одному основному параметру эффективного дипольного момента для каждой из пяти полос симметрии F_2). Относительные значения этих пяти основных параметров эффективного дипольного момента были оценены по специально измеренным 10 линиям в экспериментальном спектре, и как было оценено, соотносятся в пропорциях 6.0/0.9/(-1.1)/3.0/1.3 для полос $3\nu_4$ ($1F_2$, $2F_2$), $\nu_2 + 2\nu_4$ (F_2) и $2\nu_2 + \nu_4$ ($1F_2$, $2F_2$). В качестве подтверждения правильности резуль-

татов см. Рисунок 3.7.3, где представлены невязки для частот переходов в зависимости от квантового числа J .

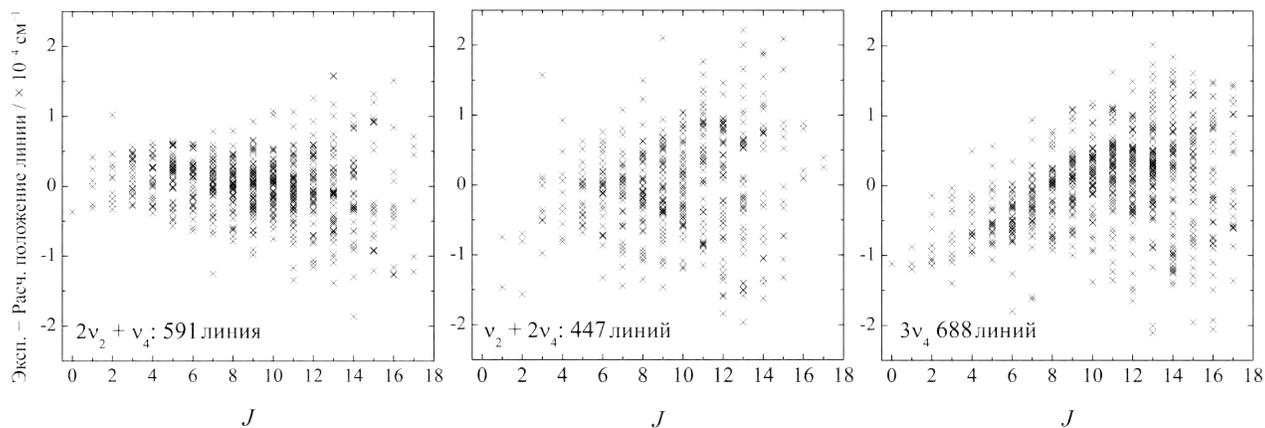


Рисунок 3.7.3. Значения невязок для частот переходов в зависимости от квантового числа J для полос $2\nu_2 + \nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $3\nu_4$.

Таблица 3.7.2. Небольшой фрагмент найденных переходов в спектре молекулы $^{72}\text{GeN}_4$ в районе октады.

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu^{\text{exp}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{г.а}}, \text{см}^{-1}$	Пропускание, %	$E^{\text{b}}, \text{см}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$	Полоса
3	F_1	23	4	F_2	1	2653,1245	53,9056	88,2	2707,0302	2,0	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
3	F_1	23	3	F_2	1	2674,6845	32,3456	78,0		2,5	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
6	A_1	15	7	A_2	1	2635,6900	150,8649	86,0	2786,5559	-9,5	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
6	A_1	15	6	A_2	1	2673,3922	113,1628	62,0		-9,8	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
8	F_2	53	7	F_1	1	2701,4863	150,8489	88,1	2852,3353	3,3	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
8	F_2	53	9	F_1	3	2609,9494	242,3859	88,5		3,8	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9	F_1	59	8	F_2	1	2705,1877	193,9310	88,8	2899,1188	1,8	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9	F_1	59	10	F_2	3	2602,9231	296,1957	87,3		1,9	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
6	A_1	14	6	A_2	1	2660,9226	113,1628	86,7	2774,0854	-8,1	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
6	A_1	14	7	A_2	1	2623,2205	150,8649	85,4		-8,8	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
9	A_2	20	9	A_1	1	2653,1376	242,3736	88,0	2895,5112	-3,8	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
9	A_2	20	10	A_1	1	2599,3475	296,1638	88,4		-3,2	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
9	A_2	20	8	A_1	1	2701,6086	193,9026	87,5		-3,1	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
7	F_2	2	8	F_1	4	2452,4824	150,8702	53,6	2603,3527	5,1	$3\nu_4 (F_2)$
7	F_2	1	8	F_1	4	2452,5019	150,8508	48,6		5,1	$3\nu_4 (F_2)$
8	F_1	1	9	F_2	9	2481,6355	193,9043	89,5	2675,5398	8,8	$3\nu_4 (F_2)$
9	F_1	2	9	F_2	9	2433,1793	242,3605	41,0		9,0	$3\nu_4 (F_2)$
10	A_1	1	9	A_2	4	2379,8759	296,1638	88,2	2676,0397	7,5	$3\nu_4 (F_2)$
8	A_1	1	9	A_2	4	2482,1371	193,9026	88,0		8,0	$3\nu_4 (F_2)$
9	A_1	1	9	A_2	6	2459,8995	242,3736	88,3	2702,2731	0,4	$3\nu_4 (F_2)$
10	A_1	1	9	A_2	6	2406,1093	296,1638	47,0		1,1	$3\nu_4 (F_2)$
8	F_1	2	7	F_2	11	2414,7993	193,9406	88,6	2608,7400	-5,8	$3\nu_4 (F_2)$
8	F_1	1	7	F_2	11	2414,8357	193,9043	48,5		-5,4	$3\nu_4 (F_2)$

^a Значения энергий вращательных термов основного колебательного состояния, полученных в работе [119].

^b Значения энергий возбужденных колебательно-вращательных состояний.

^c Разности между экспериментальными ν^{exp} и расчетными ν^{calc} значениями положений линий.

Таблица 3.7.3. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ колебательных состояний (0300)/(0201)/(0102)/(0003) молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$	(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$
(0300, E)	(0300, E)	$0(0, A_1)10^2$	-6,249	(0201, 1F ₂)	(0003, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-9,143
(0300, A ₁)	(0300, A ₁)	$0(0, A_1)10^1$	-3,1675	(0201, 1F ₂)	(0003, 2F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-9,2794(63)
(0300, A ₂)	(0300, A ₂)	$0(0, A_1)10^1$	-1,160	(0201, F ₁)	(0003, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^2$	1,4865(18)
(0300, E)	(0201, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	-4,700	(0201, F ₁)	(0003, A ₁)	$1(1, F_1)10^2$	1,5087(22)
(0300, A ₁)	(0201, F ₁)	$1(1, F_1)10^2$	1,0707	(0201, F ₁)	(0003, F ₁)	$0(0, A_1)10^1$	-2,1667(10)
(0300, A ₂)	(0201, F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-6,040	(0201, F ₁)	(0003, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^2$	-2,0540
(0201, 1F ₂)	(0201, 1F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-6,80325(66)	(0201, 2F ₂)	(0003, 1F ₂)	$0(0, A_1)10^1$	-2,22916(74)
	(0201, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	1,3965	(0201, 2F ₂)	(0003, A ₁)	$2(2, F_2)10^4$	-2,424
(0201, 1F ₂)	(0201, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	1,4251	(0201, 2F ₂)	(0003, F ₁)	$1(1, F_1)10^2$	-1,5157
	(0201, F ₁)	$2(2, E)10^5$	3,530	(0102, 1E)	(0102, 1E)	$0(0, A_1)10^1$	-2,04389(14)
(0201, 1F ₂)	(0201, 2F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-7,19115(94)		(0102, 1E)	$2(0, A_1)10^5$	4,918
(0201, F ₁)	(0201, F ₁)	$0(0, A_1)10^2$	-2,7130(14)	(0102, 1E)	(0102, A ₂)	$2(2, E)10^5$	-9,731
	(0201, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	2,3085	(0102, 1E)	(0102, 2E)	$0(0, A_1)10^2$	1,8759(25)
(0201, F ₁)	(0201, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-5,2568		(0102, 2E)	$2(0, A_1)10^5$	-2,971
	(0201, 1F ₂)	$2(2, E)10^5$	-3,077	(0102, 1E)	(0102, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	7,011
(0201, 2F ₂)	(0201, 2F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-5,3110(15)	(0102, 1E)	(0102, F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-9,569
	(0201, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-1,4003		(0102, F ₂)	$2(2, F_2)10^5$	4,798
(0201, 1F ₂)	(0102, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	-5,7282	(0102, A ₁)	(0102, A ₁)	$0(0, A_1)10^2$	-5,3854
(0201, 1F ₂)	(0102, F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	2,2661(17)	(0102, A ₁)	(0102, F ₁)	$1(1, F_1)10^2$	1,0346
	(0102, F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-2,5781	(0102, A ₂)	(0102, A ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-4,6393
(0201, F ₁)	(0102, 1E)	$1(1, F_1)10^3$	2,444	(0102, A ₂)	(0102, 2E)	$2(2, E)10^5$	-5,693
(0201, F ₁)	(0102, F ₁)	$0(0, A_1)10^1$	-1,17198(29)	(0102, A ₂)	(0102, F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-2,4403(29)
(0201, F ₁)	(0102, F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	4,306	(0102, 2E)	(0102, 2E)	$0(0, A_1)10^2$	1,4506(31)
(0201, 2F ₂)	(0102, 2E)	$1(1, F_1)10^3$	2,144	(0102, 2E)	(0102, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	-1,973
(0201, 2F ₂)	(0102, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	5,013		(0102, F ₁)	$2(2, F_2)10^5$	7,552
(0102, 2E)	(0102, F ₂)	$1(1, F_1)10^4$	2,355	(0102, F ₂)	(0003, F ₁)	$1(1, F_1)10^2$	-1,78127(60)
(0102, F ₁)	(0102, F ₁)	$0(0, A_1)10^1$	-1,31525(24)		(0003, F ₁)	$2(2, E)10^4$	-1,1936
	(0102, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	7,9247(52)	(0102, F ₂)	(0003, 2F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	8,2441(42)
	(0102, F ₁)	$2(0, A_1)10^5$	2,925		(0003, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	3,880
(0102, F ₁)	(0102, F ₂)	$1(1, F_1)10^2$	-1,41120(47)	(0102, F ₂)	(0003, 2F ₂)	$2(0, A_1)10^4$	-1,174
	(0102, F ₂)	$2(2, E)10^5$	-6,705	(0003, 1F ₂)	(0003, 1F ₂)	$0(0, A_1)10^1$	-2,367679
(0102, F ₂)	(0102, F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-3,9715(22)		(0003, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	6,8382(26)
	(0102, F ₂)	$2(0, A_1)10^5$	-1,597		(0003, 1F ₂)	$2(0, A_1)10^5$	-2,704
(0102, 1E)	(0003, 1F ₂)	$2(2, F_2)10^5$	4,619		(0003, 1F ₂)	$2(2, E)10^4$	-1,0838
(0102, 1E)	(0003, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-8,104		(0003, 1F ₂)	$2(2, F_2)10^5$	5,433
(0102, A ₁)	(0003, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	-6,853	(0003, 1F ₂)	(0003, A ₁)	$2(2, F_2)10^4$	-1,8230(13)
(0102, A ₁)	(0003, 2F ₂)	$2(2, F_2)10^4$	2,6442	(0003, 1F ₂)	(0003, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	9,5073(39)
(0102, A ₂)	(0003, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^2$	1,4413		(0003, F ₁)	$2(2, E)10^4$	-1,9745
(0102, A ₂)	(0003, F ₁)	$2(2, F_2)10^5$	-5,936	(0003, 1F ₂)	(0003, 2F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-8,8536(15)
(0102, 2E)	(0003, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	8,499		(0003, 2F ₂)	$2(0, A_1)10^4$	-2,2784
(0102, 2E)	(0003, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-2,315		(0003, 2F ₂)	$2(2, E)10^4$	-3,7255
(0102, F ₁)	(0003, A ₁)	$1(1, F_1)10^3$	-9,6148(64)	(0003, A ₁)	(0003, A ₁)	$0(0, A_1)10^2$	-5,1854(43)
(0102, F ₁)	(0003, F ₁)	$0(0, A_1)10^1$	1,52185(47)	(0003, A ₁)	(0003, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	-9,4548(42)
	(0003, F ₁)	$1(1, F_1)10^3$	1,817	(0003, F ₁)	(0003, F ₁)	$0(0, A_1)10^2$	3,0626(24)
(0102, F ₁)	(0003, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^2$	1,8650		(0003, F ₁)	$1(1, F_2)10^2$	-1,09980(45)
	(0003, 2F ₂)	$2(2, E)10^5$	6,32		(0003, F ₁)	$2(0, A_1)10^5$	-5,435
(0102, F ₂)	(0003, 1F ₂)	$0(0, A_1)10^1$	-1,91414(50)	(0003, F ₁)	(0003, 2F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	-1,4097(42)
	(0003, 1F ₂)	$1(1, F_1)10^3$	7,920	(0003, 2F ₂)	(0003, 2F ₂)	$0(0, A_1)10^2$	-2,7229(20)
	(0003, 1F ₂)	$2(0, A_1)10^5$	-6,979		(0003, 2F ₂)	$2(0, A_1)10^5$	5,216

Глава 4

Исследование

колебательно–вращательной структуры спектров молекулы силана

Настоящая глава диссертации посвящена исследованию тонкой колебательно–вращательной структуры спектров трех изотопологов молекулы силана в районе диады, тетрадекады и пентады. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [140–143].

4.1 Экспериментальные условия регистрации спектров молекулы SiD_4

Спектры I и II моносилана SiD_4 регистрировались в спектральном диапазоне 1060–2050 см^{-1} с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS125HR (прототип Zürich ZP2001 [121]); V и VI в диапазоне 2500–3700 см^{-1} с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS120HR в ИК-лаборатории Технического университета Брауншвейга (Брауншвейг, Германия). Регистрация спектров осуществлялась с использованием многоходовой ячейки Уайта из нержавеющей стали с длиной основания 1 м и максимальной длиной оптического пути 48 м, из которого использовались варианты 4 и 24 м (подробнее в Таблице 4.1.1). Образец газа SiD_4 был приобретен у компании Linde AG с заявленной чистотой 99,999%. Моносилан довольно токсичен и самовоспламеняется при комнатной

температуре, поэтому, по сравнению с метаном, при работе с образцами абсолютно необходимы повышенные меры предосторожности.

Для регистрации спектров I и II использовался теллурид кадмия-ртутный полупроводниковый детектор с ИК-фильтром (МСТ313) и светоделитель из бромида калия KBr, для спектров III и IV – детектор на основе антимонида индия (InSb) и светоделитель из фторида кальция (CaF₂). Кроме того, оба спектрометра были оснащены источником ИК-излучения Globar. Подробные детали регистрации спектров см. в Таблице 4.1.1. Номинальное оптическое разрешение для спектров I и II составляло от 0,0016 до 0,0021 см⁻¹, что приводило к инструментальной ширине линии от 0,00109 до 0,00143 см⁻¹ в сочетании с самоаподизацией (коэффициент Вохсаг равен 0,68). В случае регистрации спектров III и IV номинальное инструментальное разрешение – 0,003 см⁻¹ с инструментальной шириной линии 0,0024 см⁻¹ в сочетании со слабой аподизацией Нортон-Бира (коэффициент аподизации 0,81).

Доплеровское уширение для ²⁸SiD₄ в спектрах I и II при температуре 297,15 К находится в диапазоне от 0,0013 до 0,0033 см⁻¹. Уширение линий при давлениях, используемых для анализа положения линий, составляло от 0,000002 до 0,0008 см⁻¹, что лишь незначительно влияет на полную ширину линий, и попадало в диапазон от 0,0017 до 0,0037 см⁻¹. Доплеровское уширение для SiD₄ в спектрах III и IV при температуре 297 К и 3140 см⁻¹ (центр полосы ν_3) преобладает над полной шириной линии и составляет 0,0069 см⁻¹. Общие ширины линий аппроксимированы квадратным корнем из доплеровской свертки, давления и инструментальной ширины линии и согласуются с экспериментальными результатами. Температуру контролировали с помощью термометра сопротивления PT100 (Ahlborn Almemo 2590). Мониторинг давления осуществлялся термокомпенсирующим емкостным датчиком Pfeiffer CMR по керамической технологии в диапазоне давлений до 10 гПа (в каскаде с дополнительными датчиками на 100 и 1000 гПа). Эти датчики не зависят от вида газа и устойчивы к агрессивным газообразным средам. Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям молекул H₂O и CO₂.

Таблица 4.1.1. Экспериментальные детали регистрации ИК-спектров в диапазоне 1060-3640 см^{-1} молекулы SiD_4 .

Спектр	Диапазон, см^{-1}	Разреш., см^{-1}	Число скан.	Апертура, мм	Темп., $^{\circ}\text{C}$	Опт. длина пути, м	Свето- дел.
I	1060-2050	0,0021	500	1,15	$24 \pm 0,5$	4	KBr
II	1060-2050	0,0021	450	1,3	$24 \pm 0,5$	24	KBr
III	2580-3640	0,003	350	1,0	$24 \pm 1,0$	4	CaF_2
IV	2580-3640	0,003	350	1,15	$24 \pm 1,0$	24	CaF_2

4.2 Исследование колебательно–вращательной энергетической

структуры деформационных колебательных полос молекулы SiD_4 в районе пентады

4.2.1 Описание спектров и идентификация переходов

Чтобы дать читателю представление об относительных интенсивностях валентных и деформационных полос в диапазоне пентады, на Рисунке 4.2.1 представлены обзорные спектры I (черный) и II (оранжевый). На этом рисунке отчетливо видна полоса $\nu_2 + \nu_4$ (подполосы $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ и $\nu_2 + \nu_4 (F_1)$) с центром около 1365 см^{-1} . Полосы $2\nu_4$ с центром около 1345 см^{-1} и $2\nu_2$ с центром около 1379 см^{-1} значительно слабее и полностью перекрываются сильными линиями полосы $\nu_2 + \nu_4$. Для иллюстрации качества высокого разрешения зарегистрированных спектров на Рисунках 4.2.2-4.2.4 приведены небольшие фрагменты: вблизи центральной части спектра I (см. Рисунок 4.2.2) и в *P*- и *R*-крыльях спектра II (см. Рисунки 4.2.3 и 4.2.4).

Молекула SiD_4 также представляет собой молекулу типа сферического волчка с группой симметрии, изоморфной точечной группе T_d . Как следствие, переходы в поглощении «разрешены» только между колебательными состояниями $(\nu\Gamma)$ и $(\nu'\Gamma')$ для которых выполняется условие (3.2.1). Переходы разрешены по симметрии только из основного колебательного состояния (симметрия A_1) в колебательные состояния F_2 -типа (в данном случае это подполосы $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ и $2\nu_4 (F_2)$). Переходы, принадлежащие колебательным

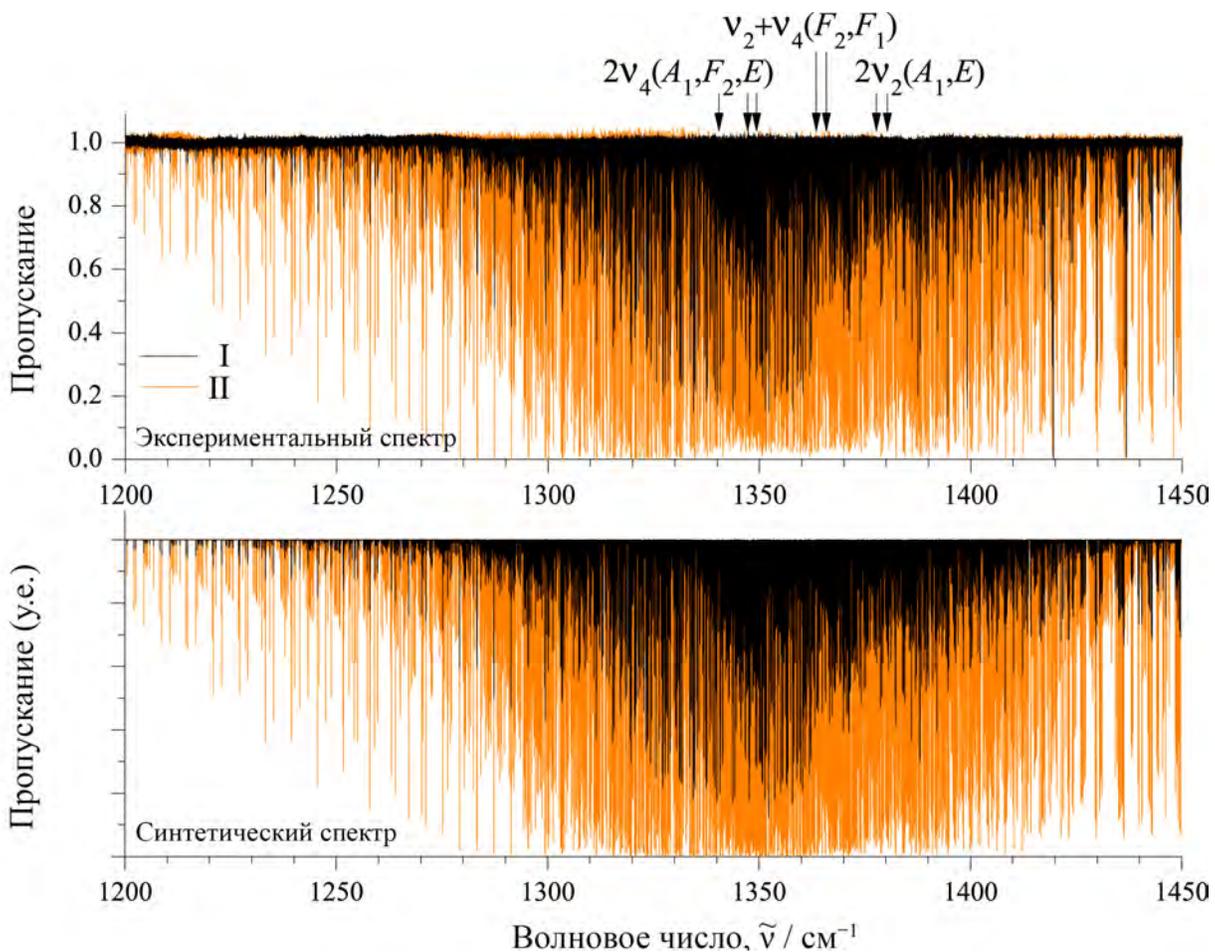


Рисунок 4.2.1. Обзорные спектры SiD_4 в области пентады. На верхнем графике представлены экспериментальные спектры I (черный) и II (оранжевый). Условия эксперимента см. в Разделе 4.1 в Таблице 4.2.1. На нижней части рисунка представлен соответствующий смоделированный спектр.

полосам любой другой симметрии, могут проявляться в спектрах поглощения только за счет резонансных взаимодействий с колебательными полосами симметрии F_2 -типа (в данном случае это $2\nu_2(A_1)$, $2\nu_2(E)$, $\nu_2 + \nu_4(F_1)$, $2\nu_4(A_1)$ и $2\nu_4(E)$). Из-за наличия сильных резонансных взаимодействий даже структура «разрешенных» полос $\nu_2 + \nu_4(F_2)$ и $2\nu_4(F_2)$ выглядит далеко от обычной J -кластерной структуры, которая характерна для данного типа полос.

Идентификация переходов осуществлялась в программе Dijon XTDS. При этом необходимые для анализа параметры основного колебательного состояния, $(0100, E)$ и $(0001, F_2)$ взяты из работы [144] (для удобства читателя они воспроизведены в Таблице 4.2.2). В результате анализа спектров I и II было впервые определено 2332, 1265, 1253, 485, 302, 29 и 824 переходов со значением квантового числа $J^{\max} = 33, 32, 33, 33, 25, 23$ и 31 для $\nu_2 + \nu_4$

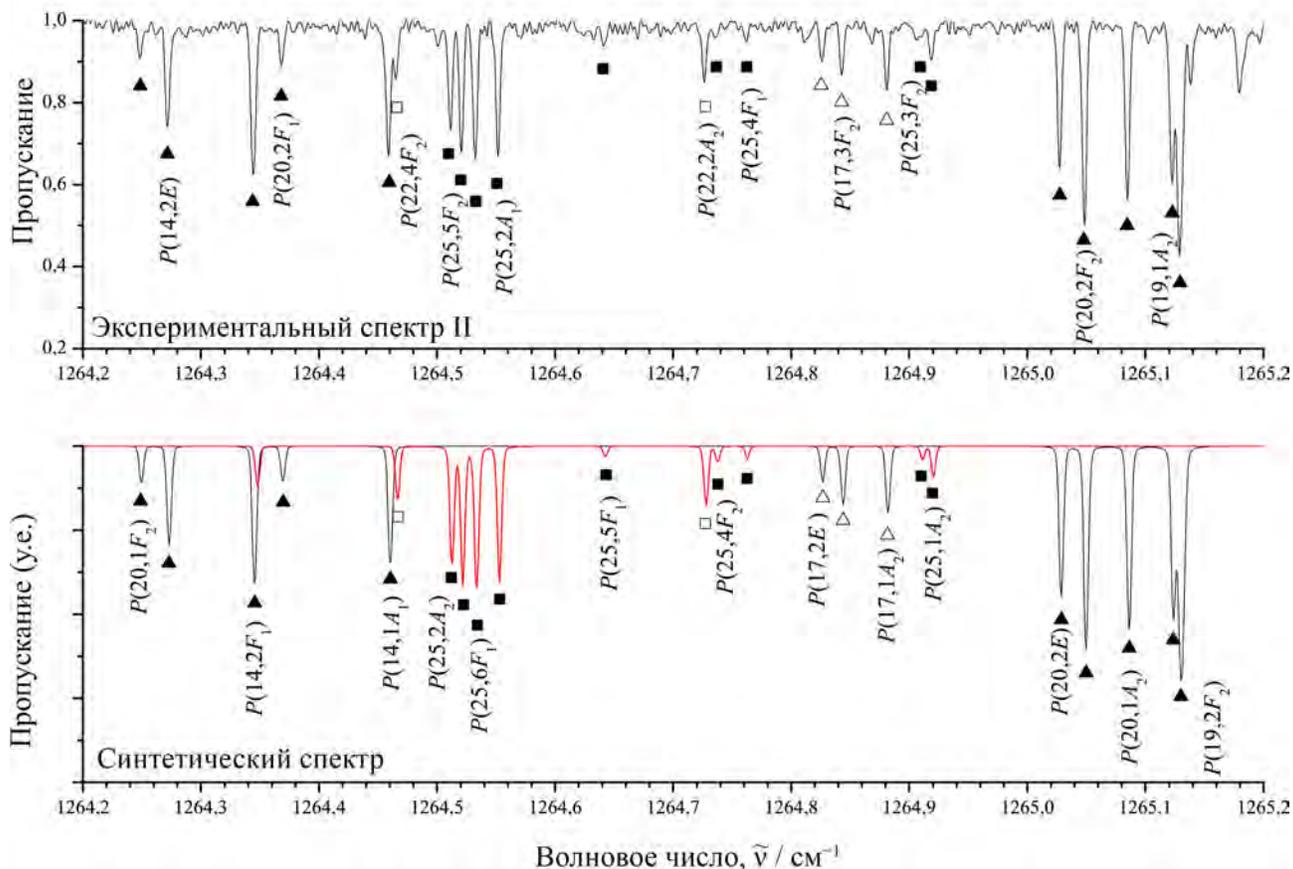


Рисунок 4.2.2. Небольшая часть спектра II высокого разрешения молекулы $^{28}\text{SiD}_4$ вблизи центральной части исследуемого диапазона (верхняя часть рисунка). Условия эксперимента см. в Таблице 4.2.1. Линии, принадлежащие подполосам $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) (красный цвет), отмечены темными и светлыми квадратами; линии, принадлежащие подполосам $2\nu_4$ (F_2) и $2\nu_4$ (E) (черный цвет), отмечены темными и светлыми треугольниками; и линии подполосы $2\nu_4$ (A_1) отмечены незаштрихованными звездами. На нижней части рисунка представлен соответствующий смоделированный спектр.

(F_2), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1), $2\nu_4$ (F_2), $2\nu_4$ (E), $2\nu_4$ (A_1), $2\nu_2$ (A_1) и $2\nu_2$ (E) для изотополога $^{28}\text{SiD}_4$. Подробную статистическую информацию см. в Таблице 4.2.3. Полный список найденных переходов представлен в Дополнительных материалах I к опубликованной статье [119].

4.2.2 Анализ колебательно-вращательной структуры колебательных состояний ($\nu_4 = 2$), ($\nu_2 = \nu_4 = 2$), ($\nu_2 = 2$) и определение спектроскопических параметров молекулы $^{28}\text{SiD}_4$

Как обсуждалось в Разделе 4.2.1, впервые проинтерпретированны 6490 переходов с максимальным значением квантового числа $J^{\max} = 33, 32, 33, 33, 25, 23$ и 31 для семи

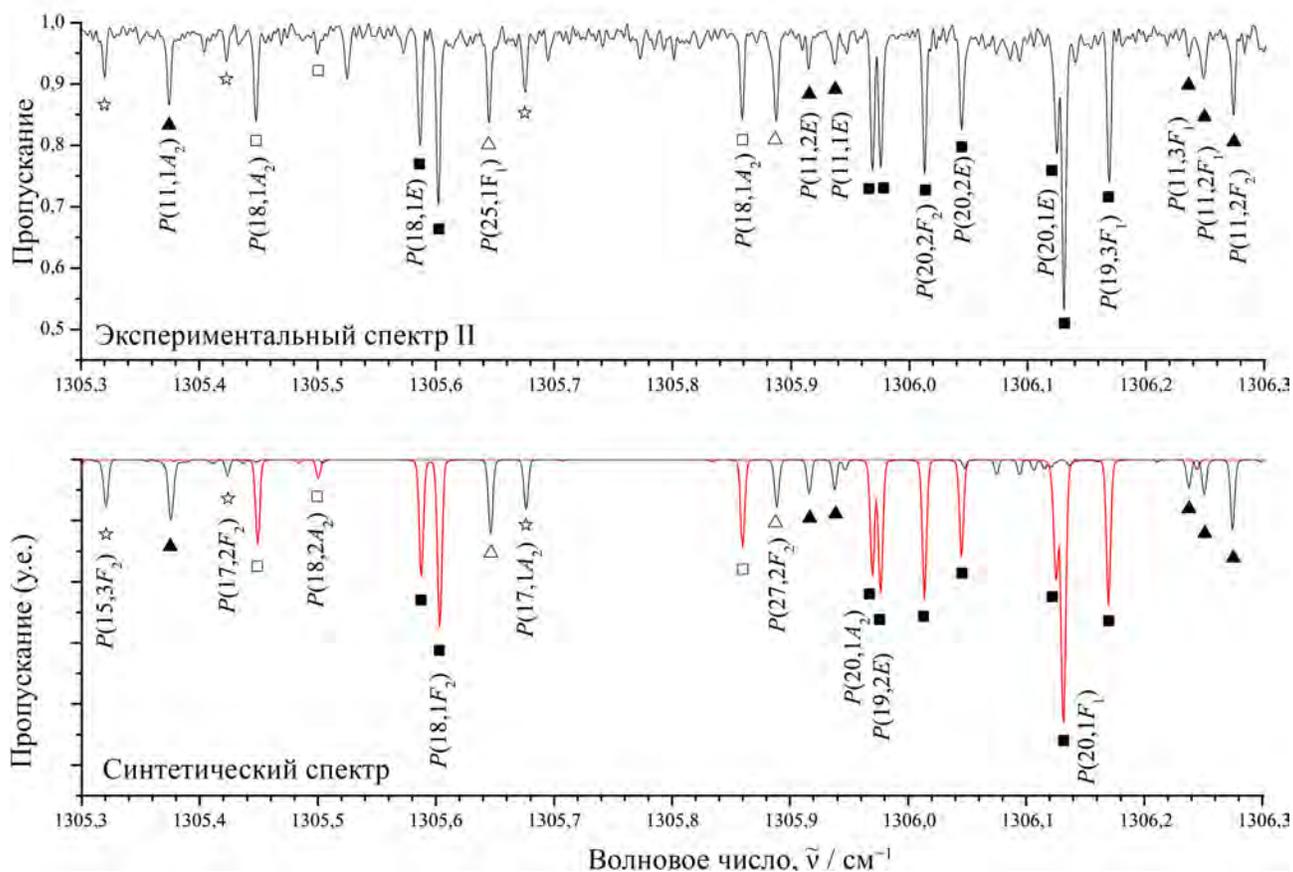


Рисунок 4.2.3. Небольшая часть спектра высокого разрешения II молекулы $^{28}\text{SiD}_4$ в «красной» части исследуемого диапазона. Линии, принадлежащие подполосам $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) (красный цвет), отмечены темными и светлыми квадратами; линии подполос $2\nu_4$ (F_2) и $2\nu_4$ (E) (черный цвет) отмечены темными и светлыми треугольниками. На нижней части рисунка представлен соответствующий смоделированный спектр.

колебательных полос – $\nu_2 + \nu_4$ (F_2), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1), $2\nu_4$ (F_2), $2\nu_4$ (E), $2\nu_4$ (A_1), $2\nu_2$ (A_1) и $2\nu_2$ (E) молекулы $^{28}\text{SiD}_4$. Затем полученные значения переходов использовались в процедуре взвешенной аппроксимации с эффективным гамильтонианом (в этом случае для анализа также использовался программный пакет Dijon XTDS). В результате аппроксимации были получены 69 эмпирических эффективных параметров (23 параметра диагональных блоков и 46 параметров резонансного взаимодействия), значения которых представлены в столбце 4 Таблицы 4.2.3 вместе с их доверительными статистическими интервалами (1σ). Для расчета колебательно-вращательной структуры полос в диапазоне пентады ($\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$, $2\nu_2$) также требуются параметры как основного колебательного состояния, так и $(\nu_2 = 1)/(\nu_4 = 1)$ (параметры приведены в Таблице 4.2.1). Набор из 69 параметров, полученных в результате взвешенной аппроксимации, воспроизводит 6490 начальных значений

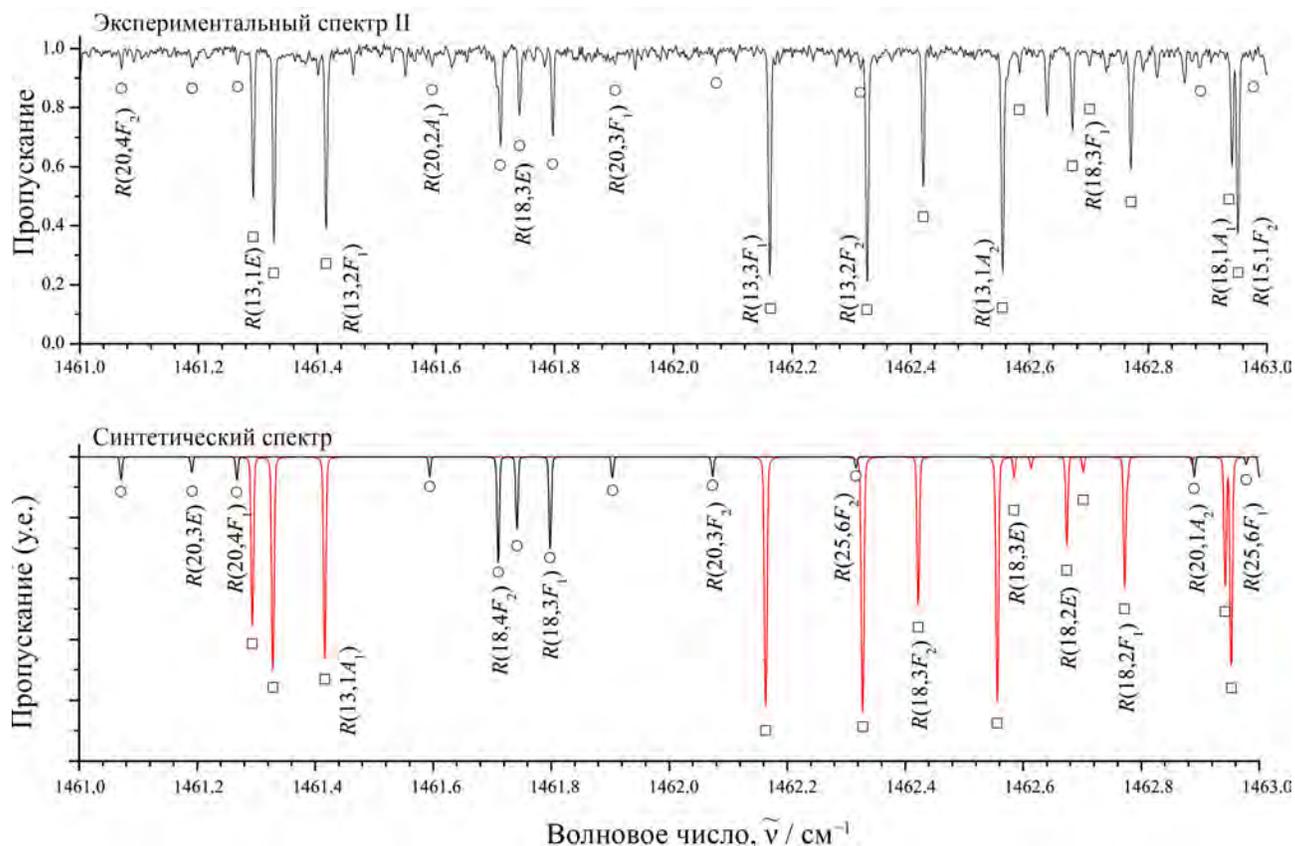


Рисунок 4.2.4. Небольшая часть спектра высокого разрешения II молекулы $^{28}\text{SiD}_4$ в «голубой» части исследуемого диапазона. Линии подполос $2\nu_2$ (E) (черный цвет) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) (красный цвет) отмечены незаштрихованными кружками и квадратами. На нижней части рисунка представлен соответствующий смоделированный спектр.

экспериментальных колебательно-вращательных энергий с $d_{\text{rms}} = 3,12 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что близко к экспериментальным погрешностям. Этот результат подтверждает хорошее качество проведенного анализа. Для большей наглядности в Дополнительном материале к опубликованной работе [119] представлены разницы $\delta \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ между экспериментальными и расчетными значениями, где видно хорошее соответствие между данными. В качестве дополнительной иллюстрации правильности полученных результатов на Рисунке 4.2.5 показаны невязки аппроксимации положений линий в зависимости от квантового числа J . На Рисунках 4.2.1-4.2.4 представлены смоделированные спектры в исследуемой области (нижние части рисунков), которые показывают хорошее соответствие с экспериментальными (верхние части рисунков). Для моделирования спектров были рассчитаны относительные интенсивности линий на основе двух главных параметров эффективного дипольного момента двух «разрешенных» полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) и $2\nu_4$ (F_2), которые соотносятся

Таблица 4.2.1. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ основного колебательного состояния и колебательных состояний (0100)/(0001) молекулы SiD₄ (в см⁻¹).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	²⁸ SiD ₄	²⁹ SiD ₄	³⁰ SiD ₄
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	2(0, A ₁)	1,435023507	1,435036051	1,435048705
	(0000, A ₁)	4(0, A ₁) 10 ⁵	-0,912211	-0,912211	-0,912211
	(0000, A ₁)	4(4, A ₁) 10 ⁶	-0,4243309	-0,4243309	-0,4243309
	(0000, A ₁)	6(0, A ₁) 10 ⁹	0,157994	0,157994	0,157994
	(0000, A ₁)	6(4, A ₁) 10 ¹¹	-0,69505	-0,69505	-0,69505
	(0000, A ₁)	6(6, A ₁) 10 ¹¹	-0,156444	-0,156444	-0,156444
(0100, E)	(0100, E)	0(0, A ₁)	689,8732108	689,8867897	689,8995006
	(0100, E)	2(0, A ₁) 10 ³	0,499917	0,471102	0,444109
	(0100, E)	2(2, E) 10 ²	-0,2996611	-0,3021143	-0,3043944
	(0100, E)	3(3, A ₂) 10 ⁵	0,63271	0,63271	0,63271
	(0100, E)	4(2, E) 10 ⁷	-0,68717	-0,68717	-0,68717
	(0100, E)	4(4, A ₁) 10 ⁷	-0,164	-0,164	-0,164
	(0100, E)	5(3, A ₂) 10 ⁹	0,232	0,232	0,232
	(0100, E)	6(2, E) 10 ¹¹	-0,124	-0,124	-0,124
(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	1(1, F ₁)	-2,66442754	-2,65624969	-2,64857966
	(0001, F ₂)	2(2, F ₂) 10 ²	-0,7643753	-0,7659702	-0,7674349
	(0001, F ₂)	3(1, F ₁) 10 ⁴	-0,3100749	-0,3107712	-0,3111442
	(0001, F ₂)	3(3, F ₂) 10 ⁵	0,225209	0,228183	0,232701
	(0001, F ₂)	4(4, F ₁) 10 ⁷	-0,13656	-0,13656	-0,13656
	(0001, F ₂)	4(4, F ₂) 10 ⁷	-0,25553	-0,25553	-0,25553
	(0001, F ₂)	5(1, F ₁) 10 ⁹	-0,36804	-0,36804	-0,36804
	(0001, F ₂)	5(3, F ₂) 10 ⁹	0,10222	0,10222	0,10222
	(0001, F ₂)	5(5, F ₂) 10 ⁹	-0,099	-0,099	-0,099
(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	0(0, A ₁)	674,5313504	672,9338415	671,432274
	(0001, F ₂)	1(1, F ₁)	2,65700318	2,68057598	2,702642
	(0001, F ₂)	2(0, A ₁) 10 ³	0,14	0,14	0,14
	(0001, F ₂)	2(2, E) 10 ²	-0,1042923	-0,1045317	-0,1046633
	(0001, F ₂)	2(2, F ₂) 10 ²	-0,4742084	-0,4718821	-0,4696996
	(0001, F ₂)	3(1, F ₁) 10 ⁴	0,1442411	0,1454303	0,1469171
	(0001, F ₂)	3(3, F ₁) 10 ⁴	-0,1399878	-0,1397671	-0,1393144
	(0001, F ₂)	4(0, A ₁) 10 ⁶	-0,130833	-0,130833	-0,130833
	(0001, F ₂)	4(2, E) 10 ⁷	-0,46797	-0,46797	-0,46797
	(0001, F ₂)	4(2, F ₂) 10 ⁸	0,4582	0,4582	0,4582
	(0001, F ₂)	4(4, A ₁) 10 ⁸	0,47072	0,47072	0,47072
	(0001, F ₂)	4(4, E) 10 ⁷	0,46858	0,46858	0,46858
	(0001, F ₂)	4(4, F ₂) 10 ⁷	0,36026	0,36026	0,36026
	(0001, F ₂)	5(3, F ₁) 10 ⁹	-0,50578	-0,50578	-0,50578
	(0001, F ₂)	5(5, F ₁) 10 ¹⁰	0,1767	0,1767	0,1767
	(0001, F ₂)	6(0, A ₁) 10 ¹¹	0,482	0,482	0,482

в пропорциях 1:4. Для построения контура линий использовался Доплеровский профиль.

Также были проанализированы некоторые «горячие» колебательные полосы диады/пентады. При этом использовался зарегистрированный ранее спектр в области 600–760 см⁻¹, который обсуждался в работе [144]. Всего проинтерпритированно 5545 «горячих» переходов, которые опубликованы в Дополнительных материалах II к работе [119] (также

Таблица 4.2.2. Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

Полоса	Энергия ^a , см^{-1}	J^{\max}	N_{tr}^{b}	N_1^{c}	m_1^{d}	m_2^{d}	m_3^{d}
${}^{28}\text{SiD}_4$							
$2\nu_2$ (A_1) – ν_2 (E)		23	18				
$2\nu_2$ (A_1) – ν_4 (F_2)		22	6				
$2\nu_2$ (A_1)	1377,7367	23	29	34	56,6	24,1	19,3
$2\nu_2$ (E) – ν_2 (E)		23	338				
$2\nu_2$ (E) – ν_4 (F_2)		24	171				
$2\nu_2$ (E)	1380,2607	31	824	477	70,3	19,2	10,5
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1) – ν_2 (E)		25	586				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1) – ν_4 (F_2)		28	518				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1)	1365,8605	32	1265	888	65,4	22,6	12,0
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2) – ν_2 (E)		28	708				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2) – ν_4 (F_2)		27	738				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2)	1363,4160	33	2332	998	69,7	20,6	9,7
$2\nu_4$ (A_1) – ν_2 (E)		22	49				
$2\nu_4$ (A_1) – ν_4 (F_2)		26	428				
$2\nu_4$ (A_1)	1340,4780	25	302	163	67,9	23,4	8,7
$2\nu_4$ (E) – ν_2 (E)		24	138				
$2\nu_4$ (E) – ν_4 (F_2)		30	534				
$2\nu_4$ (E)	1349,3385	33	485	394	69,2	21,4	9,4
$2\nu_4$ (F_2) – ν_2 (E)		21	85				
$2\nu_4$ (F_2) – ν_4 (F_2)		30	1228				
$2\nu_4$ (F_2)	1347,1689	33	1253	847	70,6	20,2	9,2
Всего N_{tr}^{e}			6490				
Всего N_{tr}^{f}			5545				
Всего N_1				3801			
$d_{\text{rms}}^{\text{e}}$	$3,12 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$						
$d_{\text{rms}}^{\text{f}}$	$2,33 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$						

Таблица 4.3. (Продолжс.) Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

Полоса	Энергия ^a , см ⁻¹	J^{\max}	N_{tr}^{b}	N_1^{c}	m_1^{d}	m_2^{d}	m_3^{d}
²⁹ SiD ₄							
$2\nu_2$ (E) – ν_2 (E)		14	5				
$2\nu_2$ (E)	1380,2806	22	56	59	37,7	27,9	34,4
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1) – ν_2 (E)		13	9				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1) – ν_4 (F_2)		22	15				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1)	1364,2694	20	82	105	41,5	29,3	29,2
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2) – ν_2 (E)		18	14				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2) – ν_4 (F_2)		18	8				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2)	1361,7962	25	214	218	39,0	22,0	39,0
ν_4 (A_1) – ν_4 (F_2)	1337,3805	13	4	4	75,0	0,0	25,0
$2\nu_4$ (E) – ν_4 (F_2)		20	22				
$2\nu_4$ (E)	1346,1551	19	2	24	16,7	25,0	58,3
$2\nu_4$ (F_2) – ν_2 (E)		16	1				
$2\nu_4$ (F_2) – ν_4 (F_2)		22	93				
$2\nu_4$ (F_2)	1344,0352	33	47	132	39,7	25,6	34,7
Всего N_{tr}^{e}			403				
Всего N_{tr}^{f}			171				
Всего N_1				542			
$d_{\text{rms}}^{\text{e}}$	$4,72 \times 10^{-4}$ см ⁻¹						
$d_{\text{rms}}^{\text{f}}$	$4,76 \times 10^{-4}$ см ⁻¹						
³⁰ SiD ₄							
$2\nu_2$ (E) – ν_2 (E)		13	2				
$2\nu_2$ (E)	1380,3051	22	15	17	52,9	35,3	11,8
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1) – ν_2 (E)		12	4				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1) – ν_4 (F_2)		19	7				

Таблица 4.3. (Продолж.) Статистическая информация для полос $2\nu_2$ (A_1, E), $\nu_2 + \nu_4$ (F_1, F_2) и $2\nu_4$ (A_1, E, F_2) молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

Полоса	Энергия ^a , см^{-1}	J^{max}	N_{tr}^{b}	N_1^{c}	m_1^{d}	m_2^{d}	m_3^{d}
$\nu_2 + \nu_4$ (F_1)	1362,7810	21	39	50	34,0	22,0	44,0
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2) – ν_2 (E)		15	10				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2) – ν_4 (F_2)		16	5				
$\nu_2 + \nu_4$ (F_2)	1360,2851	20	57	69	31,9	16,7	51,4
ν_4 (A_1) – ν_4 (F_2)	1334,3903	11	5	5	20,0	0,0	80,0
$2\nu_4$ (E) – ν_4 (F_2)	1343,1555	16	13	13	7,7	23,1	69,2
$2\nu_4$ (F_2) – ν_4 (F_2)		21	53				
$2\nu_4$ (F_2)	1341,0526	23	25	69	26,9	33,3	39,8
Всего N_{tr}^{e}			136				
Всего N_{tr}^{f}			99				
Всего N_1				223			
$d_{\text{rms}}^{\text{e}}$	$5,28 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$						
$d_{\text{rms}}^{\text{f}}$	$6,33 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$						

^a Энергии верхних колебательных уровней.

^b N_{tr} – количество переходов.

^c N_1 – количество энергий верхних уровней.

^d $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $\delta = \nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}$ удовлетворяют условиям $\delta \leq 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $\delta > 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

^e Для «холодных» полос.

^f Для «горячих» полос.

см. статистическую информацию в Таблице 4.2.2). При сравнении с теоретически рассчитанными положениями «горячих» линий эти 5545 экспериментальных значений дают $d_{\text{rms}} = 2,33 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. На Рисунке 4.2.5 показаны невязки для обсуждаемых положений линий в зависимости от квантового числа J .

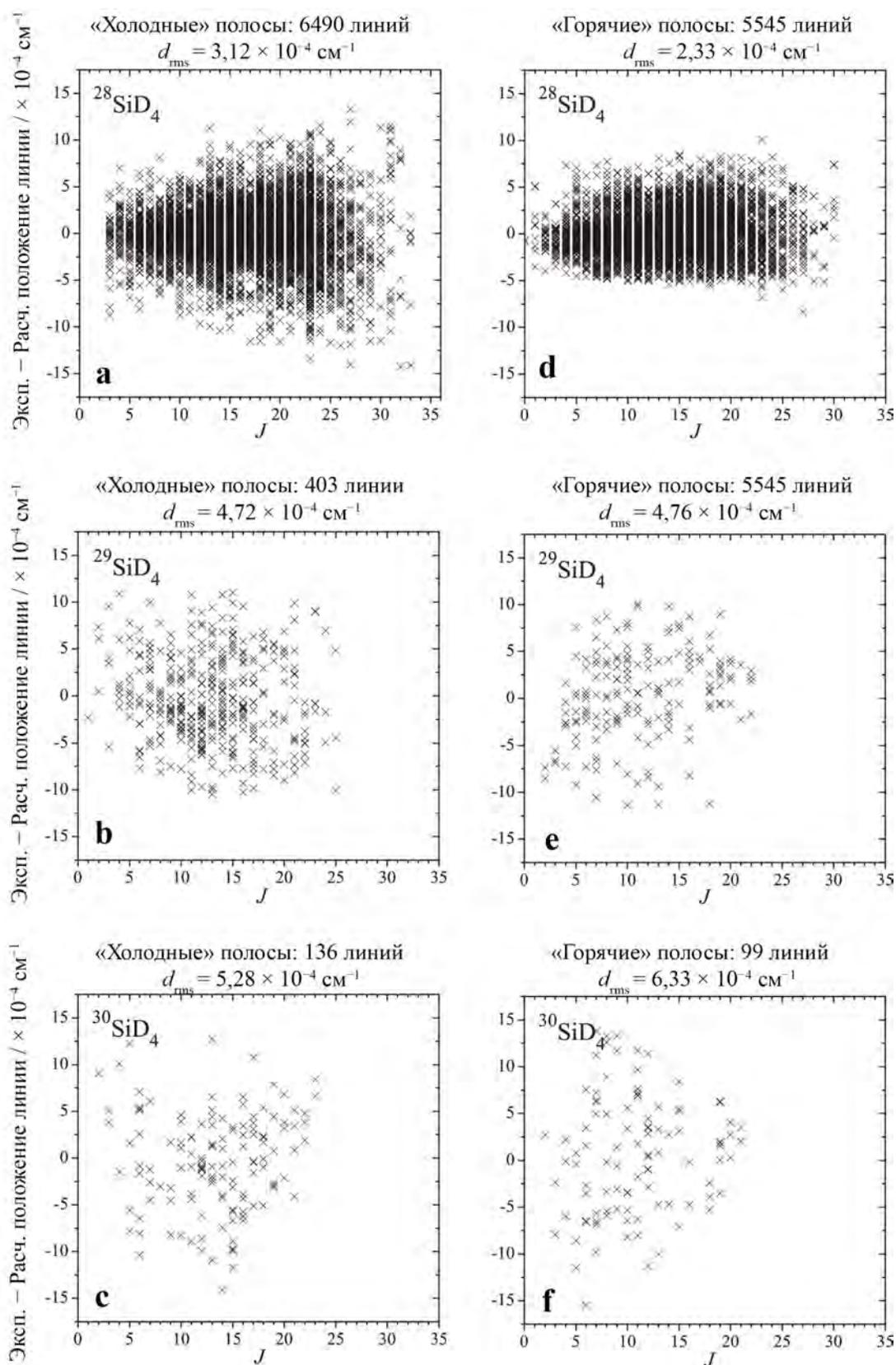


Рисунок 4.2.5. Значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа J для «холодных» полос (a, b, c) и «горячих» полос (d, e, f) изотопологов $^{28}\text{SiD}_4$, $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$, соответственно.

Таблица 4.2.3. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ колебательных состояний (0200)/(0101)/(0020) молекулы SiD₄ (в см⁻¹).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	²⁸ SiD ₄	²⁹ SiD ₄	³⁰ SiD ₄
(0200, A ₁)	(0200, A ₁)	0(0, A ₁)	-2,17636(27)	-2,172736(97)	-2,16912
(0200, A ₁)	(0200, E)	2(2, E) 10 ⁵	6,252(27)	6,252	6,252
(0200, E)	(0200, E)	0(0, A ₁)10 ¹¹	4,97057(63)	4,95032(20)	4,92859(43)
(0200, E)	(0200, E)	2(0, A ₁)10 ⁵	-7,817(56)	-7,817	-7,817
(0200, E)	(0200, E)	2(2, E) 10 ⁴	-2,3303(93)	-2,3303	-2,3303
(0200, A ₁)	(0101, F ₁)	1(1, F ₁)10 ²	-6,243(11)	-6,2762(29)	-6,309651
(0200, A ₁)	(0101, F ₁)	3(1, F ₁)10 ⁶	-1,4266(57)	-1,4266	-1,4266
(0200, E)	(0101, F ₁)	1(1, F ₁)10 ²	5,308(13)	5,308	5,308
(0200, E)	(0101, F ₁)	2(2, F ₂)10 ⁵	-3,128(34)	-3,128	-3,128
(0200, E)	(0101, F ₁)	3(1, F ₁)10 ⁷	2,929(28)	2,929	2,929
(0200, E)	(0101, F ₂)	1(1, F ₁)10 ³	3,999(12)	3,8787(13)	3,7583
(0200, E)	(0101, F ₂)	2(2, F ₂)10 ⁴	2,8632(67)	2,8632	2,8632
(0200, E)	(0101, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁶	-1,1401(15)	-1,1401	-1,1401
(0200, A ₁)	(0002, A ₁)	0(0, A ₁)	-2,4829(20)	-2,35760(58)	-2,23206(14)
(0200, A ₁)	(0002, F ₂)	2(2, F ₂)10 ⁴	2,6189(97)	2,6189	2,6189
(0200, E)	(0002, A ₁)	2(2, E) 10 ⁴	-1,7648(45)	-1,7648	-1,7648
(0200, E)	(0002, E)	0(0, A ₁)10 ¹	7,183(13)	6,41065(25)	5,66300(43)
(0200, E)	(0002, E)	2(0, A ₁)10 ⁵	-8,950(16)	-8,95	-8,95
(0200, E)	(0002, F ₂)	1(1, F ₁)10 ²	9,517(15)	9,59288(52)	9,66872
(0200, E)	(0002, F ₂)	2(2, F ₂)10 ⁴	2,3440(67)	2,344	2,344
(0200, E)	(0002, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁶	1,1446(29)	1,1446	1,1446
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	0(0, A ₁)	1,4554961(80)	1,449252(25)	1,444668(38)
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	1(1, F ₁)10 ²	-1,37041(19)	-1,37041	-1,37041
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	2(0, A ₁)10 ⁴	-1,5094(34)	-1,5094	-1,5094
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	2(2, F ₂)10 ⁴	2,7998(50)	2,7998	2,7998
(0101, F ₁)	(0101, F ₁)	3(1, F ₁)10 ⁷	-5,441(24)	-5,441	-5,441
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	1(1, F ₁)10 ²	-4,5104(46)	-4,49420(23)	-4,47856(40)
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	2(2, E) 10 ⁵	9,076(16)	9,076	9,076
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	2(2, F ₂)10 ⁴	-1,7258(74)	-1,7258	-1,7258
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁷	-4,532(21)	-4,532	-4,532
(0101, F ₁)	(0101, F ₂)	3(3, A ₂) 10 ⁷	-2,386(15)	-2,386	-2,386
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	0(0, A ₁)	-1,30090(11)	-1,304333(11)	-1,307041(29)
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	1(1, F ₁)10 ²	-9,516(16)	-9,47472(43)	-9,43303
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	2(0, A ₁)10 ⁴	1,8134(55)	1,8134	1,8134
(0101, F ₂)	(0101, F ₂)	2(2, E) 10 ⁵	-5,174(88)	-5,174	-5,174
(0101, F ₁)	(0002, A ₁)	1(1, F ₁)10 ²	9,381(15)	9,4911(40)	9,55100(61)
(0101, F ₁)	(0002, A ₁)	3(1, F ₁)10 ⁶	1,8257(72)	1,8257	1,8257
(0101, F ₁)	(0002, E)	1(1, F ₁)10 ²	4,704(12)	4,704	4,704
(0101, F ₁)	(0002, E)	2(2, F ₂)10 ⁴	-3,1061(40)	-3,1061	-3,1061
(0101, F ₁)	(0002, F ₂)	1(1, F ₁)10 ²	-3,2093(65)	-3,15125(36)	-3,12515(59)
(0101, F ₁)	(0002, F ₂)	2(2, E) 10 ⁵	-5,697(56)	-5,697	-5,697
(0101, F ₁)	(0002, F ₂)	2(2, F ₂)10 ⁴	2,0814(62)	2,0814	2,0814
(0101, F ₁)	(0002, F ₂)	3(1, F ₁)10 ⁷	-1,237(22)	-1,237	-1,237
(0101, F ₁)	(0002, F ₂)	3(3, A ₂)10 ⁷	4,763(12)	4,763	4,763
(0101, F ₂)	(0002, A ₁)	2(2, F ₂)10 ⁴	1,6811(30)	1,6811	1,6811
(0101, F ₂)	(0002, E)	1(1, F ₁)10 ²	2,736(12)	2,68676(51)	2,64670(53)
(0101, F ₂)	(0002, E)	2(2, F ₂)10 ⁴	-2,649(10)	-2,649	-2,649
(0101, F ₂)	(0002, E)	3(1, F ₁) 10 ⁷	5,827(28)	5,827	5,827
(0101, F ₂)	(0002, F ₂)	0(0, A ₁)	-2,22899(37)	-2,211050(12)	-2,194751(23)
(0101, F ₂)	(0002, F ₂)	1(1, F ₁)10 ²	1,2454(34)	1,2454	1,2454

Таблица 4.4. (Продолжс.) Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ колебательных состояний (0200)/(0101)/(0020) молекулы SiD_4 (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$^{28}\text{SiD}_4$	$^{29}\text{SiD}_4$	$^{30}\text{SiD}_4$
(0101, F_2)	(0002, F_2)	$2(0, A_1)10^5$	5,147(22)	5,147	5,147
(0101, F_2)	(0002, F_2)	$2(2, E) 10^5$	5,784(14)	5,784	5,784
(0101, F_2)	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^7$	6,052(16)	6,052	6,052
(0002, A_1)	(0002, A_1)	$0(0, A_1)$	-8,41924(27)	-8,345677(94)	-8,274585(48)
(0002, A_1)	(0002, A_1)	$2(0, A_1)10^4$	2,0058(35)	2,0058	2,0058
(0002, A_1)	(0002, E)	$2(2, E) 10^5$	5,199(24)	5,199	5,199
(0002, A_1)	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^5$	8,473(35)	8,473	8,473
(0002, E)	(0002, E)	$0(0, A_1)10^1$	2,92129(63)	3,02023(31)	3,08393(58)
(0002, E)	(0002, E)	$2(0, A_1)10^4$	-4,1346(86)	-4,1346	-4,1346
(0002, E)	(0002, F_2)	$1(1, F_1)10^2$	1,29912(44)	1,29912	1,29912
(0002, E)	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^4$	2,8004(85)	2,8004	2,8004
(0002, E)	(0002, F_2)	$3(1, F_1)10^7$	7,586(15)	7,586	7,586
(0002, E)	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^7$	3,754(13)	3,754	3,754
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$0(0, A_1)$	-1,58264(11)	-1,554299(21)	-1,526487(44)
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$1(1, F_1)10^2$	4,804(16)	4,804	4,804
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$2(0, A_1)10^5$	4,124(35)	4,124	4,124
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$2(2, E) 10^4$	-1,1163(48)	-1,1163	-1,1163
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$2(2, F_2)10^4$	1,1858(91)	1,1858	1,1858
(0002, F_2)	(0002, F_2)	$3(3, F_1)10^7$	2,141(20)	2,141	2,141

4.2.3 Изотопозамещение $\text{H} \rightarrow \text{D}$ молекулы силана

Учитывая наличие точной информации о колебательной структуре молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ в диапазоне пентады [145], интересно сравнить результаты, полученные в настоящем анализе, с результатами теоретических оценок на основе теории изотопозамещения. В случае хорошей корреляции таких оценок с результатами, полученными из анализа экспериментальных данных, целесообразно рекомендовать соответствующие предварительные оценки спектроскопических параметров при исследовании спектров поглощения в более сложных для анализа коротковолновых областях длин волн.

Оценка различных спектроскопических параметров и смещений центров полос при изотопическом замещении ядер возможна на основе использования соотношений [146], которые справедливы для произвольного изотопозамещения в любой многоатомной молекуле:

1. Набор уравнений, позволяющий определить волновые числа всех гармоник ω'_{ν} , изотопически замещенной молекулы, от гармонических волновых чисел ω_{ν} , «материнской» молекулы (ниже в уравнениях (4.1.1)-(4.1.4), β и α могут принимать значения

x , y или z ; λ , μ и ν перечисляют колебательные моды: для молекул T_d -симметрии (XY_4 -типа) λ , μ и ν могут принимать значения 1; 2₁, 2₂; 3_x, 3_y, 3_z, или 4_x, 4_y, 4_z):

$$\sum_{\lambda} A_{\lambda\mu} \omega_{\lambda}^2 \alpha_{\lambda}^{\nu} = \alpha_{\mu}^{\nu} \omega_{\nu}^{\prime 2}. \quad (4.1.1)$$

Коэффициенты $\alpha_{\lambda}^{\nu}/\alpha_{\mu}^{\nu}$ являются решениями системы уравнений (4.1.1) и следующего соотношения:

$$\sum_{\zeta} \alpha_{\lambda}^{\zeta} \alpha_{\mu}^{\zeta} = A_{\lambda\mu}. \quad (4.1.2)$$

2. Коэффициенты $A_{\lambda\mu}$ определяются из следующих соотношений

$$A_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu} - \sum_{N\beta} \frac{(m'_N - m_N)}{m'_N} l_{N\beta\lambda} l_{N\beta\mu}, \quad (4.1.3)$$

где m_N и m'_N – массы ядер до и после изотопического замещения, $l_{N\beta\lambda}/l_{N\beta\mu}$ – константы форм колебаний (см., например, [99] для молекул XY_4 (T_d)).

3. Третье соотношение можно записать как

$$l'_{N\gamma\lambda} = \sum_{\beta\mu} K_{\beta\gamma}^e \left(\frac{m_n}{m'_n} \right)^{1/2} l_{N\beta\mu} (\alpha^{-1})_{\lambda}^{\mu}, \quad (4.1.4)$$

где $(\alpha^{-1})_{\lambda}^{\mu}$ – матричный элемент обратной матрицы α_{λ}^{μ} . Выражения (4.1.2) и (4.1.3) дают возможность рассчитать константы форм колебаний замещенного изотополога в зависимости от характеристик «материнской» молекулы. Значение $K_{\beta\gamma}^e$ – матрица, обеспечивающая поворот осей координат молекулярного равновесия от «материнской» к изотопозамещенной молекуле. С учетом констант форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$ для «материнской» молекулы, используемых в выражении (4.1.3), и если положить, что $m_D \approx 2m_H$, то нетрудно показать, что

А. Значения всех девяти диагональных значений $A_{\lambda\lambda}$ очень близки к $\frac{1}{2}$;

В. Все недиагональные элементы $A_{\lambda\mu}$ ($\lambda \neq \mu$) (за исключением $A_{3_{\alpha}4_{\alpha}}$ ($\alpha = x, y, z$)) равны нулю;

С. Пункт В действителен для трех коэффициентов $A_{3_{\alpha}4_{\alpha}}$: $A_{3_{\alpha}4_{\alpha}} \approx 0,060$. Если

использовать полученный результат в уравнении (4.1.2), то нетрудно показать, что соотношения

$$A_{\lambda\lambda} \approx \left(\frac{\omega'_{\lambda}}{\omega_{\lambda}} \right) \approx \frac{1}{2} \quad (4.1.5)$$

справедливы для всех четырех частот гармоник (девять диагональных коэффициентов $A_{\lambda\lambda}$).

Имеются два дополнительных важных следствия, которые вытекают из общей теории изотопозамещения и должны быть справедливы для замещения $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiD}_4$:

$$k'_{\lambda\dots\mu} \approx (A_{\lambda\lambda}\dots A_{\lambda\mu})^{1/4} k_{\lambda\dots\mu}, \quad (4.1.6)$$

где $k_{\lambda\dots\mu}$ и $k'_{\lambda\dots\mu}$ – ангармонические параметры внутримолекулярных потенциальных функций «материнской» молекулы (в нашем случае SiH_4) и изотопозамещенных модификаций (в нашем случае SiD_4); соответствующие потенциальные функции имеют вид

$$hcV = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\zeta} k_{\lambda\mu\nu\zeta} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} q_{\zeta}, \quad (4.1.7)$$

и аналогично

$$hcV' = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega'_{\lambda} q'_{\lambda}{}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} k'_{\lambda\mu\nu} q'_{\lambda} q'_{\mu} q'_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\zeta} k'_{\lambda\mu\nu\zeta} q'_{\lambda} q'_{\mu} q'_{\nu} q'_{\zeta}, \quad (4.1.8)$$

где q_{λ} , q'_{λ} – безразмерные нормальные координаты «материнской» и изотопозамещенной модификации, соответственно. Как следствие (если принять во внимание известные формулы из работы [81] для различных колебательных спектроскопических параметров), можно показать, что выполняются следующие соотношения:

$$\left(\frac{x'_{22}}{x_{22}} \right) \approx \left(\frac{x'_{24}}{x_{24}} \right) \approx \left(\frac{x'_{44}}{x_{44}} \right) \approx \left(\frac{G'_{22}}{G_{22}} \right) \approx \left(\frac{G'_{44}}{G_{44}} \right) \approx \left(\frac{T'_{24}}{T_{24}} \right) \approx \left(\frac{T'_{44}}{T_{44}} \right) \approx \frac{1}{2}. \quad (4.1.9)$$

Учитывая наличие известных экспериментальных значений центров полос диады и пентады молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ [145, 147] и общие результаты работы [81], то нетрудно оценить «экспериментальные» значения всех семи параметров, представленных в уравнении (4.1.9)

для $^{28}\text{SiH}_4$. Результат проведенной оценки представлен в Таблице 4.2.4.

Таблица 4.2.4. Некоторые спектроскопические параметры молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ и $^{28}\text{SiD}_4$ (в см^{-1}).

Параметр	SiH_4^{a}	SiD_4^{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 $^{28}\text{SiH}_4$ [145, 147].

^b Оценены на основе уравнения (4.1.9) и значений параметров из настоящей Таблицы (колонка 2).

В третьем столбце приведены значения соответствующих параметров молекулы $^{28}\text{SiH}_4$, полученные с помощью изотопических соотношений (4.1.9). В свою очередь, использование параметров из столбца 3 и экспериментально полученных центров полос $\nu_2 = 689,87321 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 674,53135 \text{ см}^{-1}$ (см. работу [144] и ссылки к ней) позволяет предсказать значения колебательных энергий в диапазоне пентады молекулы $^{28}\text{SiD}_4$. Результат такого предсказания представлен в Таблице 4.2.5, 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 энергии для молекул SiH_4 и SiD_4 в более коротковолновой области.

Таблица 4.2.5. 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

4.2.4 Анализ колебательно-вращательной структуры колебательных состояний ($\nu_4 = 2$), ($\nu_2 = \nu_4 = 2$), ($\nu_2 = 2$) и определение спектроскопических параметров молекул $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$

Описание спектров и идентификация переходов более слабых линий, принадлежащих молекулам $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$, производились аналогично обсуждавшемуся выше анализу молекулы $^{28}\text{SiD}_4$. В данном случае из-за наличия значительно слабых переходов в спектрах молекул $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$ было найдено и проанализировано всего 403 перехода с максимальным значением квантового числа $J^{\max} = 33$ для ^{29}Si и 136 переходов с $J^{\max} = 23$, принадлежащие шести полосам (см. также статистическую информацию в Таблице 4.2.2). Список найденных переходов опубликован в Дополнительных материалах I к статье [119].

Все 403 перехода, использованных при варьировании параметров эффективных гамильтониана, позволили определить набор спектроскопических параметров, которые представлены в Таблице 4.2.3 (значения в скобках – статистические доверительные интервалы (1σ) для полученных параметров). Значения параметров $^{29}\text{SiD}_4$ изотополога, которые представлены без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров $^{28}\text{SiD}_4$ изотополога и не участвовали в процедуре варьирования. Для $^{30}\text{SiD}_4$ изотополога было найдено значительно меньше переходов, что приводит к меньшему числу варьируемых параметров гамильтониана. В данном случае, часть варьируемых параметров для изотополога $^{29}\text{SiD}_4$ были фиксированы и не варьировались для $^{30}\text{SiD}_4$ изотополога. Фиксированные значения оценивались путем экстраполяции значений соответствующих параметров $^{28}\text{SiD}_4$ и $^{29}\text{SiD}_4$ изотопологов. Необходимо отметить, что параметры

основного колебательного состояния и колебательных состояний (0100) и (0001) также использовались при анализе $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$ изотопологов (см. Таблицу 4.2.1). Значения d_{rms} для $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$ составили $4,72 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $5,28 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Для подтверждения корректности полученных результатов в Дополнительном материале I к опубликованной работе [119] представлены разницы $\delta \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ между экспериментальными и расчетными значениями, где видно хорошее соответствие. Также в качестве иллюстрации качества анализа, на Рисунке 4.2.5 представлены невязки аппроксимации для положения линий как функции квантового числа J .

По аналогии с молекулой $^{28}\text{SiD}_4$, было найдено 171 и 99 «горячих» переходов для $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$ изотопологов, соответственно (см. статистическую информацию в Таблице 4.2.2). Найденные переходы также опубликованы в Дополнительных материалах I к работе [119] и воспроизводятся параметрами из Таблицы 4.2.1 с $d_{\text{rms}} = 4,76 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $6,33 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

4.3 Исследование тетрадекады валентных полос молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$)

4.3.1 Оценка центров полос тетрадекады валентных полос молекулы $^{28}\text{SiD}_4$

Как видно из обзорных спектров на Рисунке 4.3.1, можно легко определить центр полосы $\nu_1 + \nu_3$. Задача определения/оценки центров других валентных полос тетрадекада не проста, но важна для корректного описания резонансного взаимодействия в молекуле. В этом разделе кратко обсудим, как можно решить эту проблему на основе известных экспериментальных данных о центрах валентных полос пентады и тетрадекадаы молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ и центров полос ν_1 (A_1), ν_3 (F_2) и $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) молекулы $^{28}\text{SiD}_4$.

Модель локальных мод [148–150] обеспечивает высокую эффективность при изучении тетраэдрических молекул типа XY_4 , для которых выполняется условие $m_{\text{H}}/m_{\text{Si}} \ll 1$ [151, 152]. Важно, что для молекул, удовлетворяющих условиям модели локальных мод, выполняются простые соотношения между спектроскопическими параметрами $\omega_1, \omega_3, x_{11}, x_{13}, x_{33}, G_{33}, T_{33}, F_{1133}$ и F_{1333} (см., например, [150]). Как следствие,

1. колебательная структура такого типа молекул может быть описана только двумя параметрами ω и x ;
2. модель локальных мод показывает небольшие различия между центрами полос $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_1$.

С этой точки зрения молекулу SiH_4 следует рассматривать как молекулу в приближении локальных мод, но не являющуюся строго локальной модой, так как разница между центрами полос ν_1 и ν_3 составляет около 3 см^{-1} [153] (значение $2\nu_1 - \nu_3/\nu_1 + \nu_3 - 0,2 \%$). С высокой степенью достоверности можно предположить, что значения всех параметров x_{11} , x_{13} , x_{33} , G_{33} , T_{33} , F_{1133} и F_{1333} отличаются от их реальных значений с тем же порядком точности (т.е. около 0,2-0,3 %). Учитывая, что значения этих параметров очень малы по сравнению со значениями центров основных полос [50, 55], можно считать, что соотношения из [150] справедливы для параметров x_{11} , x_{13} , x_{33} , G_{33} , T_{33} , F_{1133} и F_{1333} молекулы SiH_4 . Для гармонических частот ω_1 и ω_3 будем использовать следующие соотношения:

$$\omega_1 = \omega \quad (4.2.1)$$

и

$$\omega_3 = \omega + \Delta. \quad (4.2.2)$$

Для определения трех параметров ω , x и Δ (вместо двух, как в «строгой» модели локальных мод) можно использовать три экспериментальных центра полосы молекулы $^{28}\text{SiH}_4$. Чтобы сделать оценку более стабильной, были использованы не три, а семь центров полос молекулы $^{28}\text{SiH}_4$ из работ [153, 154] (см. в столбце 2 Таблицы 4.3.1) в качестве исходных данных в соответствии с тремя вышеупомянутыми параметрами. В результате процедуры варьирования были получены следующие значения параметров: $\omega = 2255,50 \text{ см}^{-1}$, $\Delta = 3,47 \text{ см}^{-1}$ и $x = -8,62 \text{ см}^{-1}$. Результат воспроизведения семи исходных центров полос показан в столбце 3 Таблицы 4.3.1.

На втором этапе настоящего исследования была проведена оценка значений центров полос $\nu_1 + \nu_3$ (F_2), $2\nu_3$ (F_2), $2\nu_3$ (E), $2\nu_1$ (A_1) и $2\nu_3$ (A_1) на основе результатов теории изотопозамещения. Чтобы понять это, был проведен следующий анализ:

1. Значение центра полосы $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) составило $3138,4074 \text{ см}^{-1}$ и было получено из анализа экспериментальных данных.
2. Следуя теории изотопозамещения, нетрудно показать, что соотношения

$$\tilde{x}_{ij} \simeq x_{ij}/2 (i, j = 1, 3), \tilde{G}_{33} \simeq G_{33}/2, \tilde{T}_{33} \simeq T_{33}/2, \tilde{F}_{1333} \simeq F_{1333}/2, \tilde{F}_{1133} \simeq F_{1133} \quad (4.2.3)$$

справедливы для симметричных замещений ядер в молекулах XY_4 (симметрия T_d) (в данном случае параметры с волной и без принадлежат молекулам $^{28}\text{SiH}_4$ и $^{28}\text{SiD}_4$). Взяв уравнение (4.2.2) и полученное выше значение $x = -8,62 \text{ см}^{-1}$ можно легко определить значения следующих параметров для молекулы $^{28}\text{SiD}_4$: $\tilde{x}_{11} = -4,31 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{x}_{13} = -17,24 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{x}_{33} = -7,76 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{G}_{33} = 2,59 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{T}_{33} = 0,86 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{F}_{1333} = -68,96 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{F}_{1133} = -17,24 \text{ см}^{-1}$.

3. Используя информацию из пункта 2 и значения центров полос $\tilde{\nu}_1 = 1598,4782 \text{ см}^{-1}$ (из работы [144]) и $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$ (получено в настоящей работе) и основные соотношения теории изотопозамещения, указанные выше, можно оценить следующие численные значения гармонических частот молекулы $^{28}\text{SiD}_4$: $\tilde{\omega}_1 = 1598,84 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\omega}_3 = 1632,96 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 4.3.1. Центры валентных полос пентады и тетрадекады молекулы SiD_4 (в см^{-1}).

Полоса	$^{28}\text{SiH}_4$	$^{28}\text{SiH}_4^c$	$^{28}\text{SiD}_4^c$	$^{28}\text{SiD}_4^c$	$^{29}\text{SiD}_4^c$	$^{30}\text{SiD}_4^c$
	Эксп.	Кальк.	Кальк.	Эксп.	Эксп.	Эксп.
$\nu_1 (A_1)$	2186,8723 ^a	2186,50	1563,56	1563,2 ^d		
$\nu_3 (F_2)$	2189,1895 ^a	2189,96	1598,88	1598,4782 ^e		
$2\nu_1 (A_1)$	4308,87 ^b	4309,06	3114,59	3113,8920 ^c	3113,5816	3113,2486
$\nu_1 + \nu_3 (F_2)$	4305,95 ^b	4309,16	3138,18	3138,4074 ^c	3135,7574	3133,2630
$2\nu_3 (A_1)$	4374,56 ^b	4374,87	3175,78	3174,9744 ^c	3170,7560	3166,8732
$2\nu_3 (F_2)$	4378, 40 ^b	4378,24	3187,56	3187,1425 ^c	3182,9114	3178,9849
$2\nu_3 (E)$	4380,28 ^b	4379,93	3197,74	3198,0673 ^c	3193,5385	3189,3228

^a Взято из работы [154].

^b Взято из работы [153].

^c Настоящая работа.

^d Взято из работы [40].

^e Взято из работы [144].

4. Знание всех колебательных параметров позволяет оценить значения центров всех колебательных валентных полос молекулы $^{28}\text{SiD}_4$. В частности, для полос, рассматриваемых в настоящем исследовании, соответствующие результаты приведены в столбце 4 Таблицы 4.3.1.

4.3.2 Идентификация переходов и определение спектроскопических параметров молекулы $^{28}\text{SiD}_4$

На Рисунке 4.3.1 (а) представлены обзорные экспериментальные спектры III (черный) и IV (оранжевый), где можно видеть четко выраженную структуру трех ветвей сильной полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы SiD_4 . Слабые переходы, принадлежащие полосе $2\nu_3$, можно наблюдать в диапазоне 3220-3250 см^{-1} в более сильном спектре IV. Три небольших фрагмента спектра высокого разрешения в области *R*- и *P*-ветвей полосы $\nu_1 + \nu_3$ и в области *R*-ветви полосы $2\nu_3$ показаны на Рисунках 4.3.2-4.3.4.

Из-за большого содержания изотополога $^{28}\text{SiD}_4$ в образце (около 92,23 %) его линии значительно сильнее, чем соответствующие линии двух других изотопологов. По этой причине спектр данной молекулы был проанализирован в первую очередь. Поскольку на

данном этапе только центр полосы $\nu_1 + \nu_3$ может быть легко получен из экспериментальных данных, в процедуре варьирования в качестве начального приближения использовались теоретические оценки (см. раздел выше и столбец 4 Таблицы 4.3.1) всех пяти центров валентных полос тетрадекады. В результате анализа было проинтерпретировано 1264 перехода, принадлежащих полосе $\nu_1 + \nu_3$, со значением квантового числа $J^{\max} = 36$. Более того, корректное предсказание значений центров полос (как будет видно из дальнейшего обсуждения) позволило идентифицировать 139 переходов, принадлежащих полосе $2\nu_3$ (F_2), со значением квантового числа $J^{\max} = 21$ и 70 переходов для $2\nu_3$ (E) с $J^{\max} = 27$ (подробности см. в Таблице 4.3.2). К сожалению, идентификация переходов, относящихся к полосам $2\nu_1$ (A_1) и $2\nu_3$ (A_1), оказалось невозможной, вероятно по той причине, что они очень слабы для обнаружения. Полный список найденных переходов вместе с коэффициентами пропускания линий опубликован в статье [118] (в Дополнительных материалах) и для иллюстрации в Таблице 4.3.3 приведен небольшой фрагмент. Вся информация, полученная при анализе экспериментальных данных, использовалась при взвешенной аппроксимации параметров эффективного гамильтониана. Параметры, полученные в результате аппроксимации, приведены в Таблице 4.3.4 вместе со значениями их статистических доверительных интервалов (1σ), представленных в скобках. Значения параметров, которые представлены без скобок, были ограничены оценочными значениями (см. выше). Хорошее качество аппроксимации можно увидеть в столбце 5 Дополнительного материала к опубликованной работе [118], где показаны различия между экспериментальными и рассчитанными положениями линий с параметрами из Таблицы 4.3.4.

Таблица 4.3.2. Статистическая информация для полос $\nu_1 + \nu_3/2\nu_3$ молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

Полоса	Центр, см^{-1}	J^{max}	N_t^{a}	N_p^{b}	m_1^{c}	m_2^{c}	m_3^{c}
$^{28}\text{SiD}_4$							
$\nu_1 + \nu_3 (F_2)$	3138,40737	36	1264	35	53,0	28,8	20,2
$2\nu_3 (F_2)$	3187,14251	21	139		47,5	26,8	25,9
$2\nu_3 (E)$	3198,06733	27	70		31,4	31,4	37,2
$d_{\text{rms}} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$^{29}\text{SiD}_4$							
$\nu_1 + \nu_3 (F_2)$	3138,40737	29	199	5	45,2	32,2	22,6
$d_{\text{rms}} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$^{30}\text{SiD}_4$							
$\nu_1 + \nu_3 (F_2)$	3133,26302	26	169	5	55,6	24,9	19,5
$d_{\text{rms}} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							

^a N_t – количество переходов.

^b N_p – количество варьируемых параметров.

^c $m_i = n_i/N_t \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 – количество переходов, для которых разности $\delta = \nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}$ удовлетворяют условию $\delta \leq 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $\delta > 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

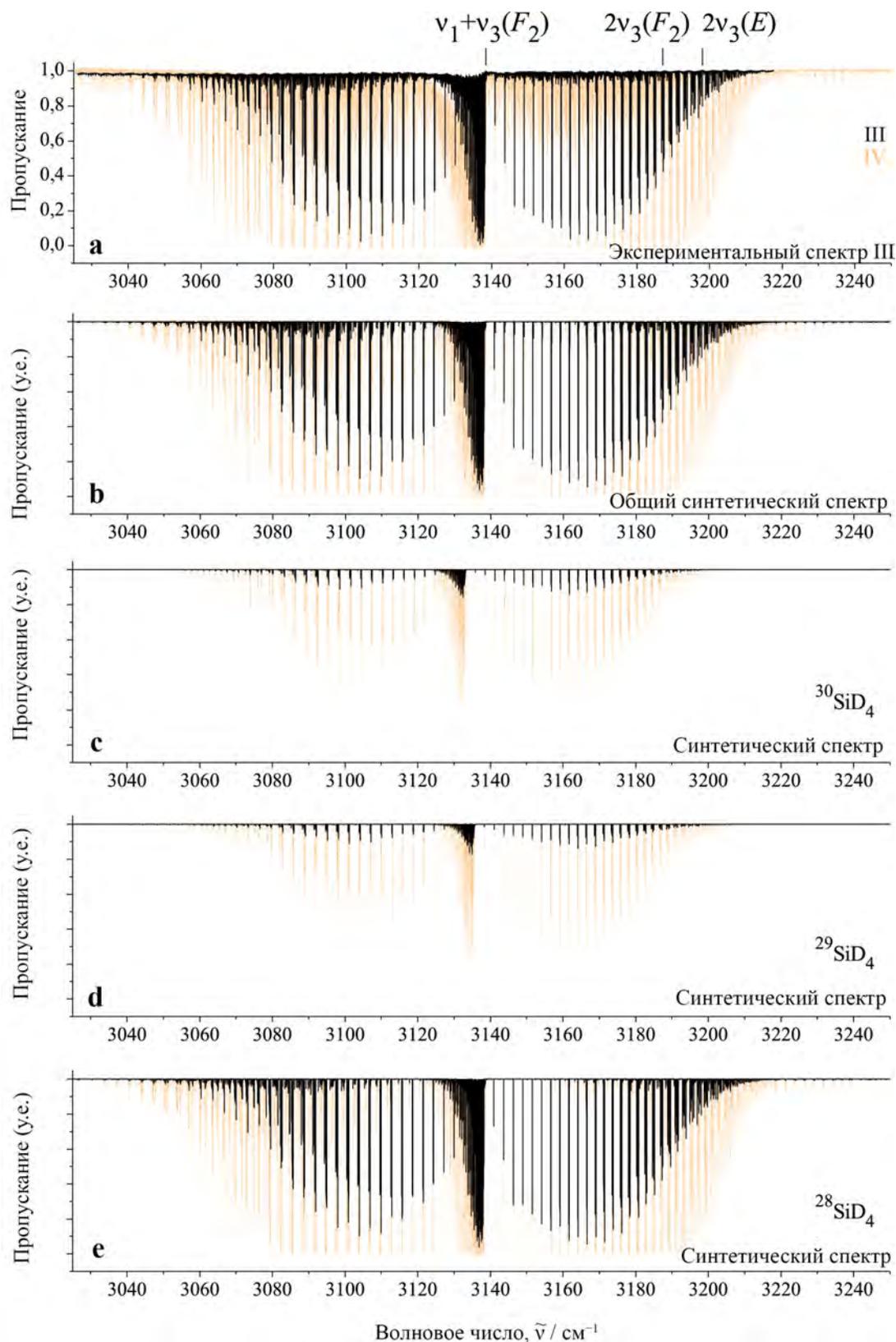


Рисунок 4.3.1. Обзорные спектры молекулы SiD_4 в диапазоне $3020\text{--}3250\text{ см}^{-1}$. На графике (a) представлены экспериментальные спектры I (черный) и II (оранжевый). Условия эксперимента см. в Разделе 4.1 в Таблице 4.1.1. На рисунках (b)-(e) представлены соответствующие смоделированные спектры.

Таблица 4.3.3. Фрагмент найденных переходов для полос $\nu_1 + \nu_3/2\nu_3$ молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

J	n	γ	J'	n'	γ'	$\nu^{\text{exp}}, \text{см}^{-1}$	Пропуск., %	$\delta \times 10^{-4}, \text{см}^{-1}$	Спектр	Полоса	M
26	6	F_2	25	6	F_1	3194,39440	96,5	-1,1	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	30
26	2	A_2	25	2	A_1	3194,41481	96,8	3,1	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	30
21	11	F_1	20	4	F_2	3194,57755	97,7	-0,3	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
25	4	F_2	24	5	F_1	3194,67024	94,9	-2,0	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
25	4	F_1	24	4	F_2	3194,71445	95,0	-3,5	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
24	4	F_2	23	5	F_1	3195,03689	88,9	1,5	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	2	E	23	3	E	3195,04837	92,9	-0,5	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	3	F_1	23	5	F_2	3195,06177	25,6	-0,6	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	1	A_1	23	2	A_2	3195,09796	90,0	2,0	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	2	E	23	2	E	3195,27659	87,2	0,5	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
21	14	F_1	20	4	F_2	3195,37234	93,6	-3,9	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	4	F_2	23	2	F_1	3195,43286	84,1	-1,2	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	1	A_1	23	1	A_2	3195,61501	91,4	1,1	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	3	E	23	1	E	3195,64629	75,7	-0,2	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	4	F_1	23	2	F_2	3195,64629	75,7	0,2	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	2	A_1	23	1	A_2	3195,64629	75,7	-0,1	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
25	5	F_2	24	1	F_1	3195,67548	87,1	-0,5	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
25	2	A_2	24	1	A_1	3195,67548	87,1	5,2	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
25	4	E	24	1	E	3195,67548	87,1	-3,5	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
22	5	E	21	1	E	3195,75754	68,2	2,0	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
22	8	F_2	21	2	F_1	3195,75754	68,2	1,6	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
22	3	A_2	21	1	A_1	3195,75754	68,2	0,8	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	6	F_2	23	1	F_1	3195,99056	78,0	1,0	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
24	6	F_1	23	1	F_2	3195,99056	78,0	1,1	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28

Таблица 4.9. (Продолж.) Фрагмент найденных переходов для полос $\nu_1 + \nu_3/2\nu_3$ молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

J	n	γ	J'	n'	γ'	$\nu^{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$	Пропуск., %	$\delta \times 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$	Спектр	Полоса	M
26	2	A_1	25	2	A_2	3196,58001	96,1	-1,3	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
26	8	F_1	25	5	F_2	3196,58997	95,6	-3,0	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
26	6	F_2	25	6	F_1	3196,60266	96,0	-1,2	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
26	5	F_2	25	5	F_1	3196,66515	96,2	-2,0	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
26	3	E	25	3	E	3196,67629	97,2	-0,1	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
22	12	F_2	21	5	F_1	3196,92180	97,8	-4,4	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
25	5	F_1	24	5	F_2	3197,00275	90,8	2,4	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
25	4	F_2	24	5	F_1	3197,03082	90,8	-0,7	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
25	4	F_1	24	4	F_2	3197,08128	92,1	0,9	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
25	2	E	24	3	E	3197,13070	93,8	-0,1	I	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
26	1	F_2	25	2	F_1	3197,32823	90,0	-1,4	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
26	1	E	25	1	E	3197,32823	90,0	1,3	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	29
23	8	F_1	22	1	F_2	3197,50529	68,6	-0,1	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
23	5	E	22	1	E	3197,50529	68,6	0,0	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
23	3	A_1	22	1	A_2	3197,50529	68,6	-0,2	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
21	11	F_1	21	1	F_2	3197,75169	98,2	1,4	II	$2\nu_3, E$	28
21	11	F_2	21	1	F_1	3197,75169	98,2	1,6	II	$2\nu_3, E$	28
22	10	E	21	3	E	3197,80524	90,2	4,3	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
22	6	A_1	21	2	A_2	3197,80524	90,2	-0,6	II	$\nu_1 + \nu_3, F_2$	28
20	4	A_2	20	1	A_1	3197,84698	95,7	0,3	II	$2\nu_3, E$	28
20	10	F_2	20	1	F_1	3197,84698	95,7	0,1	II	$2\nu_3, E$	28
20	7	E	20	1	E	3197,84698	95,7	-0,1	II	$2\nu_3, E$	28
18	7	E	18	1	E	3197,99713	96,0	-3,0	II	$2\nu_3, E$	28
18	3	A_1	18	1	A_2	3197,99713	96,0	-3,9	II	$2\nu_3, E$	28

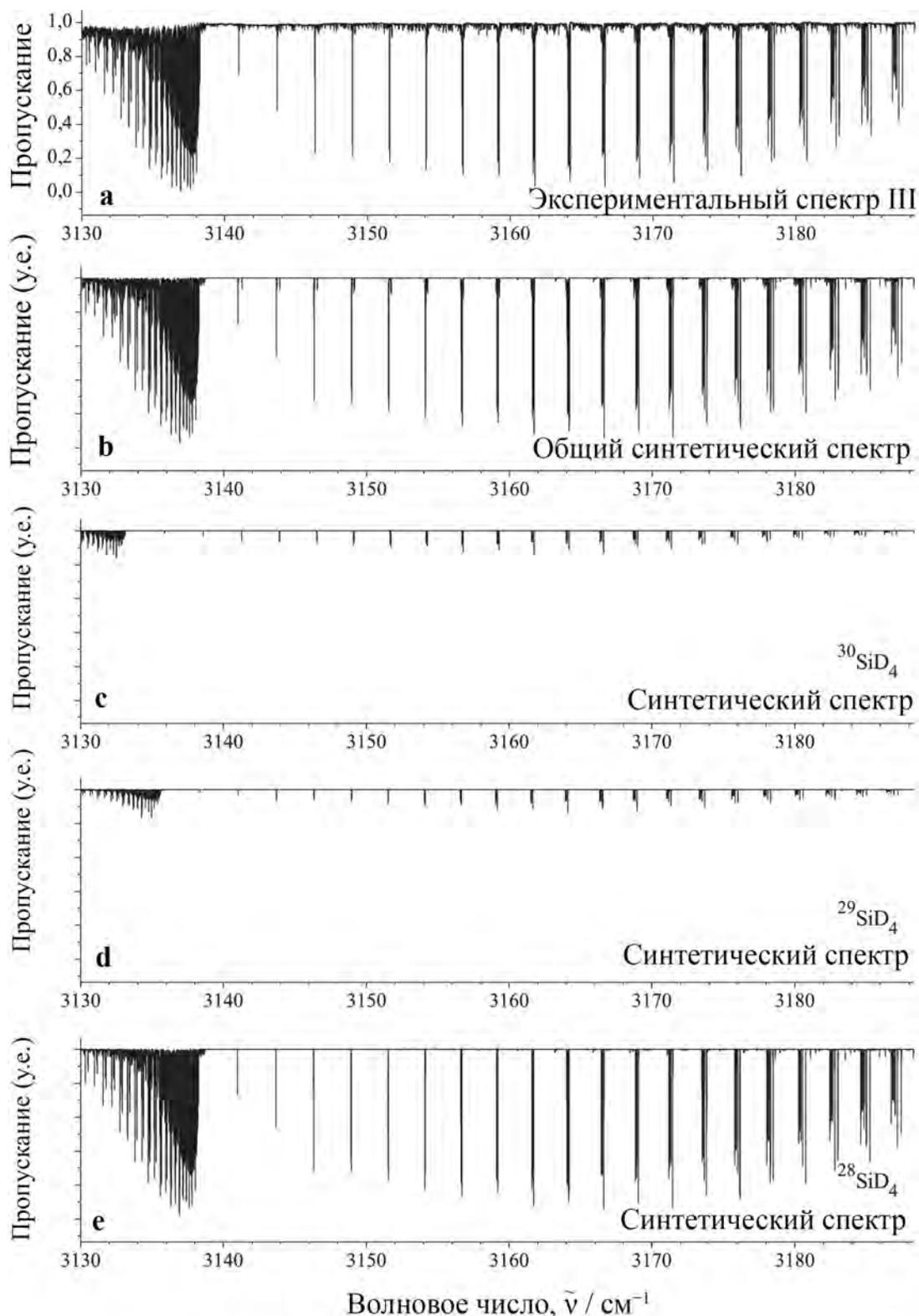


Рисунок 4.3.2. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения III молекулы силана в области R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ (a). На графиках (b)-(e) представлены соответствующие смоделированные спектры. В левой части спектра расположены линии, принадлежащие Q -ветви для всех трех изотопологов молекулы силана. Слабые переходы, которые видны в экспериментальном спектре, но не видны в синтетическом, принадлежат горячим полосам диада/икосады молекулы $^M\text{SiD}_4$ (см. также сильный спектр IV на Рисунке 4.3.1).

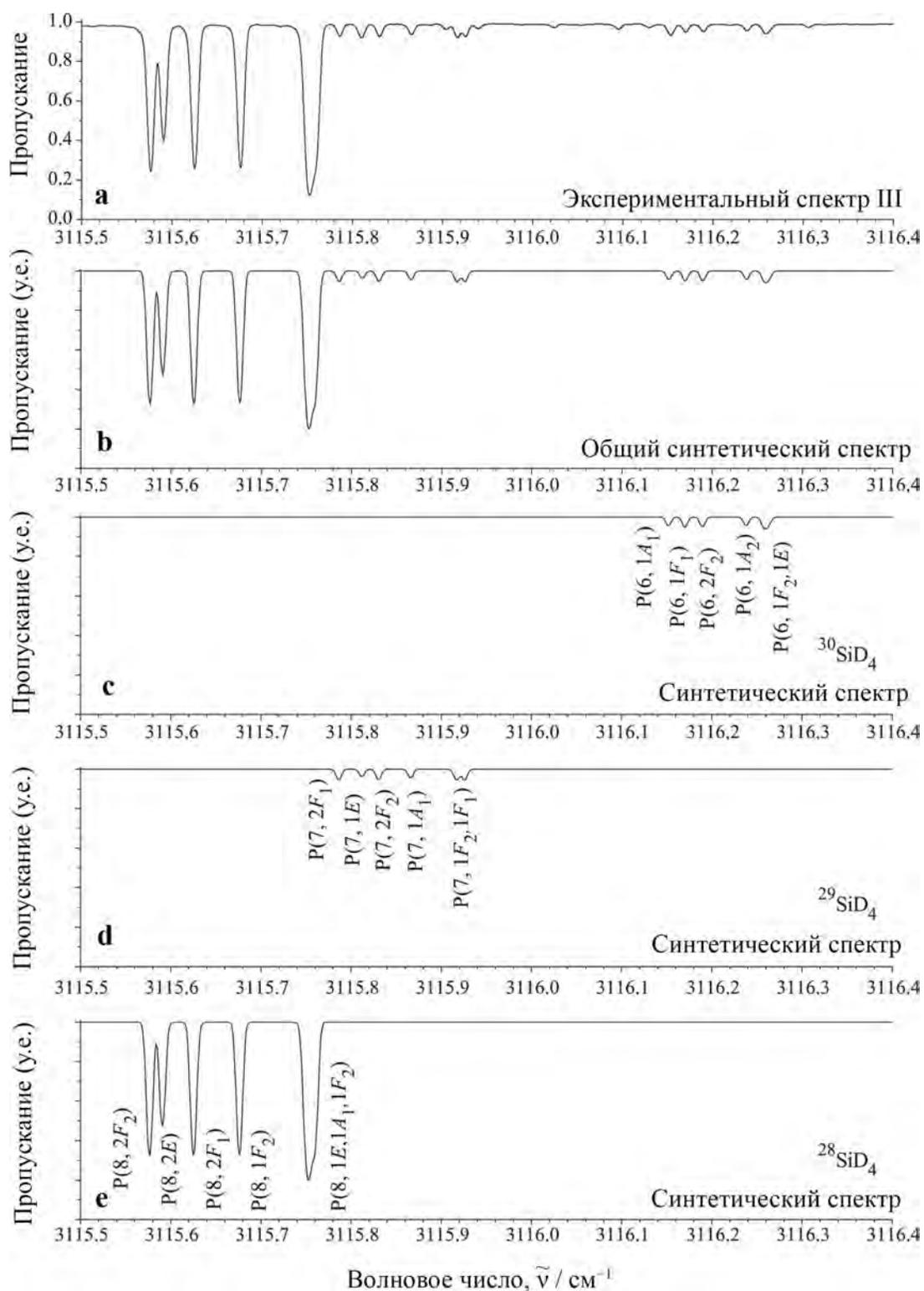


Рисунок 4.3.3. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения III молекулы силана в области P -ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ (а). На графиках (b)-(e) представлены соответствующие смоделированные спектры. Условия эксперимента см. в Таблице 4.1.1.

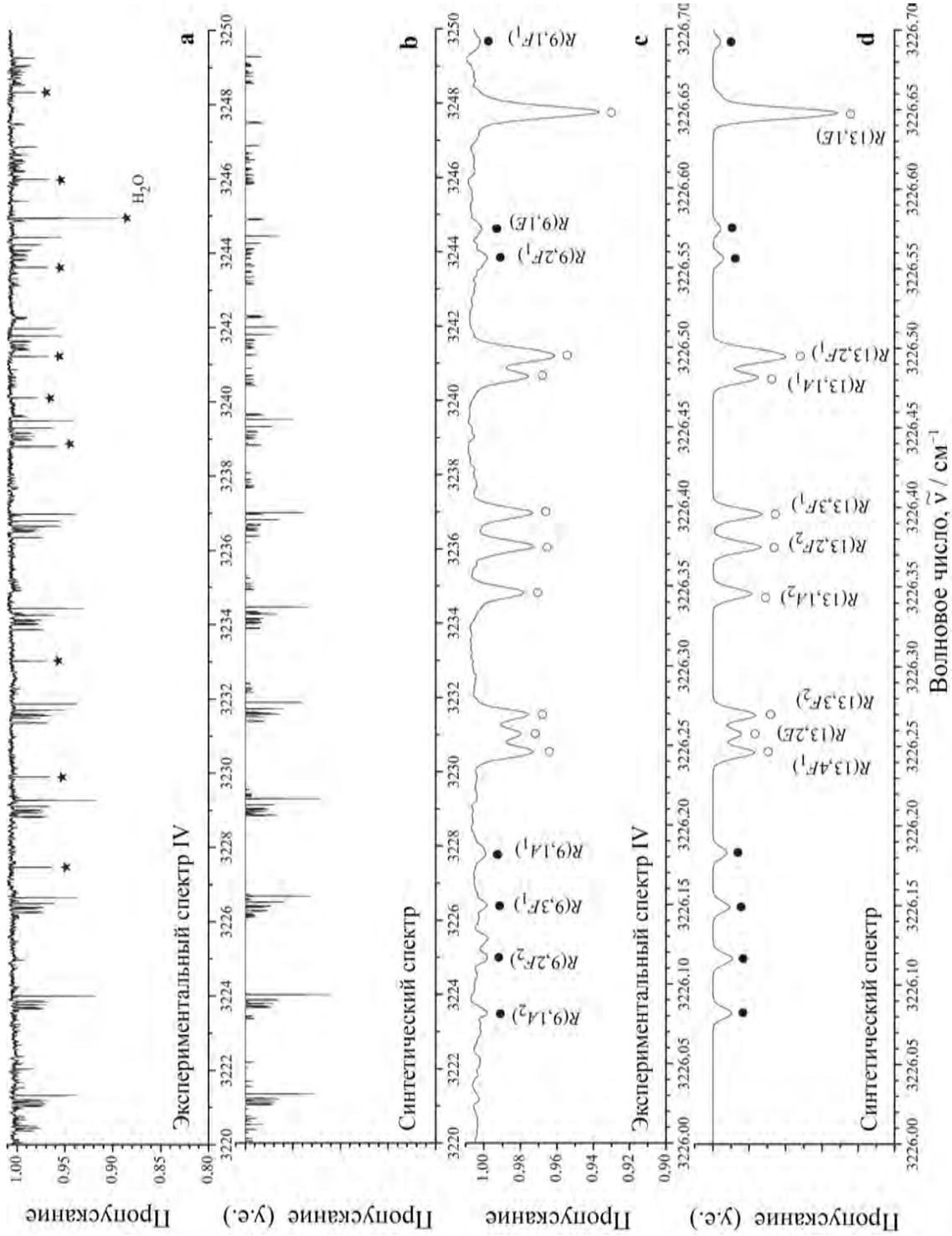


Рисунок 4.3.4. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения IV молекулы силана в области R -ветви полосы $2\nu_3$ (а). Переходы, принадлежащие подполосам $2\nu_3$ (F_2) и $2\nu_3$ (E), отмечены светлыми и темными кружками. На графиках (б) и (д) представлены соответствующие смоделированные спектры. Условия эксперимента см. в Таблице 4.1.1.

Все 1473 линий и 31 варьируемый параметр описывают исходные экспериментальные данные с точностью $d_{\text{rms}} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что сравнимо с экспериментальными неопределенностями. В столбце 4 Таблицы 4.3.1 представлены значения центров полос, полученные в результате процедуры взвешенной аппроксимации. Сравнение этих данных с результатами приведенной выше теоретической оценки (см. Раздел 4.3.1) показывает прекрасное соответствие обоих наборов параметров. Это можно рассматривать как хорошее подтверждение правильности предположений и выводов, сделанных в Разделе 4.3.1. С другой стороны, это дает уверенность в том, что результаты Раздела 4.3.1 могут быть успешно использованы для предсказания значений центров полос более высоких валентных колебаний молекул SiD_4 .

4.3.3 Идентификация переходов и определение спектроскопических параметров молекул $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$

Переходы, принадлежащие изотопологам $^{29}\text{SiD}_4$ (содержание 4,68 %) и $^{30}\text{SiD}_4$ (содержание 3,09 %), значительно слабее по сравнению с переходами, принадлежащими основному изотопологу $^{28}\text{SiD}_4$. По этой причине идентификация переходов оказалась возможной только для самой сильной полосы $\nu_1 + \nu_3$ для этих двух изотопологов. Всего было проинтерпритированно 199 переходов с максимальным квантовым числом $J^{\text{max}} = 29$ и 169 переходов с $J^{\text{max}} = 26$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ для $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$, соответственно (подробности в Таблице 4.3.2). Полный список найденных переходов вместе с коэффициентами пропускания линий также опубликован в статье [118] (в Дополнительных материалах). Варьирование параметров обоих изотопов производилась вместе с идентификацией переходов, а начальные значения всех спектроскопических параметров принимались равными значениям соответствующих параметров основного изотополога $^{28}\text{SiD}_4$. Результаты аппроксимации параметров представлены в столбцах 5 и 6 Таблицы 4.3.4. Значения в скобках представляют собой статистические доверительные интервалы (1σ). Параметры без скобок не варьировались и фиксировались к исходным значениям. Значение d_{rms} составило $3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (для 199 переходов, 5 варьируемых параметров) и $3,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (для 169 переходов, 5 варьируемых параметров) для $^{29}\text{SiD}_4$ и $^{30}\text{SiD}_4$, соответственно. На Рисунке 4.3.5 представлены невязки для переходов в зависимости от квантового числа J .

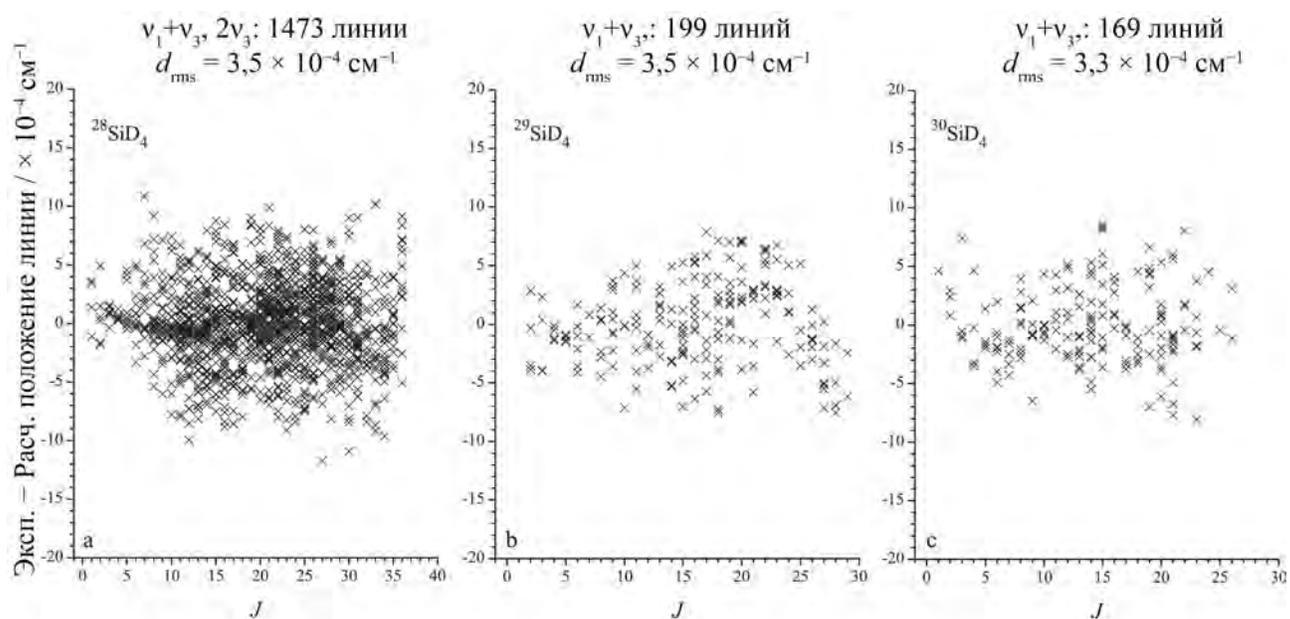


Рисунок 4.3.5. Значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа J для исследованных полос молекулы $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$).

Таблица 4.3.4. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ тетрадекады деформационных полос молекулы SiD_4 (в см^{-1}).

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$^{28}\text{SiD}_4$	$^{29}\text{SiD}_4$	$^{30}\text{SiD}_4$	
(0000, A_1)	(0000, A_1)	2(0, A_1)	1,435023507	1,435036051	1,435048705	
	(0000, A_1)	4(0, A_1) 10^5	-0,912211	-0,912211	-0,912211	
	(0000, A_1)	4(4, A_1) 10^6	-0,4243309	-0,4243309	-0,4243309	
	(0000, A_1)	6(0, A_1) 10^9	0,157994	0,157994	0,157994	
	(0000, A_1)	6(4, A_1) 10^{11}	-0,69505	-0,69505	-0,69505	
	(0000, A_1)	6(6, A_1) 10^{11}	-0,156444	-0,156444	-0,156444	
(1000, A_1)	(1000, A_1)	0(0, A_1)	1563,2	1563,2	1563,2	
	(1000, A_1)	2(0, A_1) 10^2	-0,63	-0,63	-0,63	
	(1000, A_1)	4(0, A_1) 10^6	0,051	0,051	0,051	
	(1000, A_1)	4(4, A_1) 10^7	-0,031	-0,031	-0,031	
(1000, A_1)	(0010, F_2)	2(2, F_2) 10^2	0,382080	0,378724	0,375760	
	(0010, F_2)	3(3, F_2) 10^5	0,08965	0,08965	0,08965	
	(0010, F_2)	4(2, F_2) 10^7	0,22267	0,22267	0,22267	
	(0010, F_2)	4(4, F_2) 10^6	0,021357	0,021357	0,021357	
	(0010, F_2)	5(3, F_2) 10^9	0,043	0,043	0,043	
	(0010, F_2)	(0010, F_2)	0(0, A_1)	1598,4781907	1596,2137718	1594,1059090
(0010, F_2)		1(1, F_1)	0,41080585	0,38795075	0,36658361	
(0010, F_2)		2(0, A_1)	-0,005544384	-0,0055181525	-0,005493793	
(0010, F_2)		2(2, E) 10^2	0,1615357	0,15712106	0,15296615	
(0010, F_2)		2(2, F_2) 10^2	-0,1799984	-0,1802560	-0,1805351	
(0010, F_2)		3(1, F_1) 10^5	0,245756	0,232568	0,220953	
(0010, F_2)		3(3, F_1) 10^5	-0,135588	-0,136522	-0,136863	
(0010, F_2)		4(2, E) 10^6	0,025161	0,025161	0,025161	
(0010, F_2)		4(2, F_2) 10^7	-0,08627	-0,08627	-0,08627	
(0010, F_2)		4(4, A_1) 10^7	0,055998	0,055998	0,055998	
(0010, F_2)		4(4, E) 10^7	0,12159	0,12159	0,12159	
(0010, F_2)		4(4, F_2) 10^6	-0,023221	-0,023221	-0,023221	
(0010, F_2)		5(1, F_1) 10^9	0,00889	0,00889	0,00889	
(0010, F_2)		5(3, F_1) 10^{10}	-0,3867	-0,3867	-0,3867	
(0010, F_2)		6(0, A_1) 10^{11}	0,1272	0,1272	0,1272	
(2000, A_1)		(2000, A_1)	0(0, A_1)	-8,61	-8,61	-8,61
(2000, A_1)		(0020, A_1)	0(0, A_1)	14,93	14,93	14,93
(1010, F_2)		(1010, F_2)	0(0, A_1)	-16,124192(24)	-16,21468(37)	-16,21468(37)
		(1010, F_2)	1(1, F_1)	-0,00516(61)	-0,0052465(57)	-0,0054643(61)
		(1010, F_2)	2(0, A_1) 10^3	0,3502(32)	0,355032(53)	0,362700(53)
	(1010, F_2)	2(2, E) 10^3	-0,2698(36)	-0,281137(52)	-0,295169(57)	
	(1010, F_2)	2(2, F_2) 10^3	0,1621(28)	0,1621	0,1621	
	(1010, F_2)	3(1, F_1) 10^5	-0,1959(32)	-0,1959	-0,1959	
	(1010, F_2)	3(3, F_1) 10^6	-0,9025(98)	-0,9025	-0,9025	
	(1010, F_2)	4(0, A_1) 10^7	0,3579(29)	0,3579	0,3579	
	(1010, F_2)	4(2, E) 10^8	0,980(17)	0,980	0,980	
	(1010, F_2)	4(2, F_2) 10^7	-0,5189(62)	-0,5189	-0,5189	
	(1010, F_2)	4(2, E) 10^7	-0,1064(11)	-0,1064	-0,1064	
	(1010, F_2)	4(4, F_2) 10^7	-0,23281(71)	-0,23281	-0,23281	
	(1010, F_2)	6(0, A_1) 10^{11}	0,9566(73)	0,9566	0,9566	
	(1010, F_2)	(0020, A_1)	2(2, F_2) 10^3	-0,3369(36)	-0,3369	-0,3369
	(1010, F_2)	(0020, E)	1(1, F_1) 10^2	0,444(67)	0,444	0,444
		(0020, E)	2(2, F_2) 10^3	0,2394(16)	0,2394	0,2394
		(0020, E)	3(1, F_1) 10^5	-0,4315(53)	-0,4315	-0,4315

Таблица 4.10. (Продолж.) Спектроскопические параметры $Y_{\nu l \gamma, \nu' l' \gamma'}^{\Omega(K, n \Gamma)}$ тетрадекады деформационных полос молекулы SiD_4 (в см^{-1})

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n \Gamma)$	$^{28}\text{SiD}_4$	$^{29}\text{SiD}_4$	$^{30}\text{SiD}_4$
1010, F_2)	(0020, F_2)	0(0, A_1)	-17,24	-17,19401(43)	-17,14018(47)
	(0020, F_2)	1(1, F_1) 10^2	-0,879(62)	-0,879	-0,879
	(0020, F_2)	2(0, A_1) 10^3	-0,4080(50)	-0,4080	-0,4080
	(0020, F_2)	2(2, E) 10^3	0,3234(45)	0,3234	0,3234
0020, A_1)	(0020, A_1)	0(0, A_1)	-25,88	-25,88	-25,88
0020, E)	(0020, E)	0(0, A_1)	1,110951(49)	1,110951	1,110951
	(0020, E)	2(0, A_1) 10^3	-0,4149(58)	-0,4149	-0,4149
	(0020, E)	2(2, E) 10^3	-0,3995(50)	-0,3995	-0,3995
0020, E)	(0020, F_2)	1(1, F_1)	0,01984(44)	0,01984	0,01984
	(0020, F_2)	2(2, F_2) 10^4	0,677(31)	0,677	0,677
	(0020, F_2)	3(1, F_1) 10^5	-0,1542(35)	-0,1542	-0,1542
0020, F_2)	(0020, F_2)	0(0, A_1)	-16,96050(13)	-16,96050	-16,96050
	(0020, F_2)	1(1, F_1) 10^2	0,769(58)	0,769	0,769
	(0020, F_2)	2(0, A_1) 10^4	0,348(39)	0,348	0,348
	(0020, F_2)	2(2, E) 10^3	-0,2316(48)	-0,2316	-0,2316
	(0020, F_2)	2(2, F_2) 10^4	0,537(30)	0,537	0,537

Заключение

В рамках настоящей диссертационной работы получено новое знание об инфракрасных спектрах высокого разрешения молекул германа и силана. Основные результаты можно сформулировать следующим образом:

1. Усовершенствована модель анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул типа сферического волчка с учетом различного типа резонансных взаимодействий.
2. Впервые зарегистрированы ИК-спектры молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в областях диады/пентады, проинтерпретированны 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 спектроскопических параметров эффективного гамильтониана.
3. Впервые проведен анализ положения 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 экспериментальной неопределенности.
4. Впервые измерены интегральные интенсивности линий пяти изотопологов германа деформационных полос ν_2/ν_4 путем аппроксимации формы измеряемых линий контуром Артмана-Тран. Полученные данные позволили определить параметры эффективного дипольного момента для двух деформационных полос.
5. Впервые зарегистрированы ИК-спектры 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 колебательно-вращательные спектры молекулы ${}^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) в районе $1400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, где расположены валентные колебания $2\nu_2$, $2\nu_4$ и комбинационное $\nu_2 + \nu_2$. Решена обратная спектроскопическая задача, которая позволила определить параметры центробежного искажения, тетраэдрического расщепления и резонансного взаимодействия для всех пяти изотопологов.
7. Впервые измерены интегральные интенсивности линий полос $\nu_2 + \nu_4$ (F_1) и $\nu_2 + \nu_4$ (F_2) всех пяти изотопологов германа, которые определялись путем описания профиля линии теоретическим 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 германа с помощью мультиспектральной аппроксимации контуром Артмана-Тран. Получены значения коэффициентов самоуширения γ_{self} и сдвигов линий δ_{self} .
9. Впервые выполнено исследование тонкой структуры колебательно-вращательного спектра молекулы ${}^{72}\text{GeH}_4$ в районе октады. Проведен анализ положения 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 параметры центробежного искажения, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений.
10. Зарегистрированы ИК-спектры высокого разрешения молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) в области $3020\text{--}3260\text{ см}^{-1}$, где расположена тетрадекада валентных полос $\nu_1 + \nu_3$ (F_2) и $2\nu_3$ (F_2 , E). Впервые проинтерпритированны переходы принадлежащие перечисленным полосам. В результате процедуры варьирования параметров эффективного гамильтониана были определены параметры центробежных искажений, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений.
11. Впервые зарегистрирован и теоретически исследован колебательно-вращательный

спектр молекулы ${}^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) в диапазоне пентады ($350\text{-}2050\text{ см}^{-1}$), где локализованы 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 анализа спектров были найдены переходы, принадлежащие как «холодным», так и «горячим» полосам. Полученные переходы позволили определить колебательно-вращательные энергии верхних состояний и спектроскопические параметры эффективного гамильтониана.

Дальнейшее развитие исследований логически связано со следующими направлениями:

1. Распространение полученных знаний о фундаментальных характеристиках молекул GeH_4 и SiD_4 на исследование молекул типа сферического волчка (в частности XY_4).
2. Продолжение изучения ИК-спектров молекул GeH_4 и SiD_4 в более сложных полиадных областях, в частности, в областях тетрадекады, икосады, триаконтады и т.д., что особенно представляет практический интерес для астрофизических исследований.
3. Уточнение параметров эффективного дипольного момента молекул силана и германа для колебаний разной симметрии, а также изучение возможной зависимости полуширины не только от давления, но и других переменных (например, вращательных квантовых чисел).
4. Полученные результаты помогут в уточнении поверхности потенциальной энергии молекул GeH_4 и SiD_4 .

Публикации 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.

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.
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.
 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.

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.

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.

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.
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.
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.
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. 106581.

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).

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).
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).
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).

Благодарности

Хочу выразить огромную благодарность своим научным руководителям – профессорам **Ольге Васильевне Громовой** и **Клоду Леруа**, которые внесли неоценимый вклад в мое профессиональное и научное развитие. Я также хотел бы поблагодарить **Олега Николаевича Уленикова** за его неоценимую помощь и влияние на мое становление в жизни и науке. Особая благодарность профессору **Винсану Будону** (соруководитель), профессору **Елене Сергеевне Бехтеревой**, к.ф.-м.н. **Распоповой (Николаевой) Наталье Ивановне**, к.ф.-м.н. **Анне Леонидовне Фомченко**, всей лаборатории молекулярной спектроскопии Томского Политехнического Университета и междисциплинарной лаборатории Карно Университета Бургундии — Франш-Конте.

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. Levin I.W. Infrared intensities of the fundamental vibrations of GeH_4 and GeD_4 / I.W. Levin // *J. Chem. Phys.*—1965. — Vol. 42. — P. 1244-1251.
18. Chalmers A.A. Infra-red intensities in GeH_4 / A.A. Chalmers, D.C. McKean // *Spectrochim. Acta.* Vol. — 1965. — Vol. 21. — P. 1941-1945.
19. Corice J.Jr. Studies of absorption spectra of GeH_4 in the $17 \mu\text{m}$ region / J.Jr. Corice, K. Fox, W.H. Fletcher // *J. Mol. Spectrosc.* — 1972. — Vol. 41. — P. 95-104.
20. Kattenberg H.W. Infrared and laser raman gas spectra of GeH_4 / H.W. Kattenberg, W. Gabes, A. Oskam // *J. Mol. Spectrosc.* — 1972. — Vol. 44. — P. 425-442.

21. Ozier I.O. The forbidden rotational spectrum of GeH₄ in the ground vibronic state / I.O. Ozier, A. Rosenberg // *Can. J. Phys.* — 1973. — Vol. 51 (17). — P. 1882-1895.
22. Kreiner W.A. Infrared-microwave double resonance spectroscopy of GeH₄ / W.A. Kreiner, U. Andresen, T. Oka // *J. Chem. Phys.* — 1977. — Vol. 66. — P. 4662-4665.
23. Kreiner W.A. Measurement of the centrifugal-distortion dipole moment of GeH₄ using a CO₂ laser / W.A. Kreiner, B.J. Orr, U. Andresen, T. Oka // *Phys. Rev. A.* — 1977. — Vol. 15. — P. 2298-2304.
24. Lepage P. La bande ν_3 du germane / P. Lepage, R. Brégier, R. Saint-Loup // *C. R. Acad. Sci. Ser.-B.* — 1976. — B283. — P. 179-180.
25. Kagann R.H. The distortion moment spectrum of GeH₄: the microwave Q branch / R.H. Kagann, I. Ozier, G.A. McRae, M.C.L. Gerry // *Can. J. Phys.* — 1979. — Vol. 57. — P. 593-600.
26. Daunt S.J. High-resolution infrared spectra of ν_3 and $2\nu_3$ of germane / S.J. Daunt, G.W. Halsey, K. Fox, R.J. Lovell, N.M. Gailar // *J. Chem. Phys.* — 1978. — Vol. 68. — P. 1319-1321.
27. 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 // *Astrophys. J.* — 1980. — Vol. 240. — P. 327-337.
28. 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.
29. 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.
30. Treffers R.R. Upper limits to trace constituents in Jupiter's atmosphere from an analysis of its 5 μm spectrum / R.R. Treffers, H.P. Larson, U. Fink, T.N. Gautier // *Icarus.* — 1978. — Vol. 34. — P. 331-343.
31. Goldhaber D.M. Silane in IRC + 10216 / D.M. Goldhaber, A.L. Betz // *Astrophys. J. Lett.* — 1984. — Vol. 279. — P. L55-L58.

32. 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.
33. Allen W.D. Geometrical structures, force constants, and vibrational spectra of SiH, SiH₂, SiH₃ and SiH₄ / W.D. Allen, H.F. Schaefer III // *Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 108. — P. 243-274.
34. 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.
35. 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.
36. Steward W.B. The infrared absorption spectrum of silane / W.B. Steward, H.H. Nielsen // *Phys. Rev.* — 1935. — Vol. 47. — P. 828-832.
37. Tindal C.H. The vibration-rotation spectrum of SiH₄ / C.H. Tindal, J.W. Straley, H.H. Nielsen // *Phys. Rev.* — 1942. — Vol. 62. — P. 151-160.
38. Cabana A. High resolution infrared measurements on the vibration-rotation band of ²⁸SiH₄ / A. Cabana, L. Lambert, C. Pepin // *J. Mol. Spectrosc.* — 1972. — Vol. 43. — P. 429-440.
39. Brégier R. High resolution infrared spectrum of silane / R. Brégier, P. Lapage // *J. Mol. Spectrosc.* — 1973. — Vol. 45. — P. 450-456.
40. Kattenberg H.W. Infrared and laser Raman gas spectra of SiH₄ and SiD₄ / H.W. Kattenberg, Oskam A. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1974. — Vol. 49. — P. 52-69.
41. Willetts D.V. Vibration-rotation Raman spectra of the bands of SiH₄ and SiD₄ / D.V. Willetts, W.J. Jones, A.G. Robiette // *J. Mol. Spectrosc.* — 1975. — Vol. 55. — P. 200-216.
42. Johns J.W.C. Measurement and analysis of the ν_1 band of silane / J.W.C. Johns, W.A. Kreiner, J. Susskind // *J. Mol. Spectrosc.* — 1976. — Vol. 60. — P. 400-411.

43. Cabana A. Vibration-rotation coupling between ν_1 and ν_3 in SiH_4 / A. Cabana, D.L. Gray, I.M. Mills, A.G. Robiette // J. Mol. Spectrosc. — 1977. — Vol. 66. — P. 174-176.
44. Olson W.B. The infrared spectrum of the ν_1 and ν_4 bands of SiHD_4 / W.B. Olson, R.W. Lovejoy // J. Mol. Spectrosc. — 1977. — Vol. 66. — P. 314-330.
45. Owyong A. High-resolution inverse Raman spectroscopy of the ν_1 band of SiH_4 / A. Owyong, P. Esherick, A.G. Robiette, R.S. McDowell // J. Mol. Spectrosc. — 1981. — Vol. 86. — P. 209-215.
46. Takami M. Infrared-radiofrequency double resonance in the SiH_4 ν_3 band using a tunable diode laser / M. Takami // J. Mol. Spectrosc. — 1982. — Vol. 93. — P. 250-252.
47. Pierre G. Le niveau de base du silane obtenu à partir de l'étude du spectre à transformée de Fourier de ν_2 et ν_4 / G. Pierre, A. Valentin, L. Henry // Can. J. Phys. — 1984. — Vol. 62. — P. 254-259.
48. Ohno K. The microwave spectra of deuterated silanes: SiH_3D , SiH_2D_2 and SiHD_3 / K. Ohno, H. Matsuura, Y. Endo, E. Hirota // J. Mol. Spectrosc. — 1985. — Vol. 111. — P. 73-82.
49. Pierre G. Étude par transformée de Fourier, du spectre, du silane dans la région de 1000 cm^{-1} . Analyse de la diade ν_2 et ν_4 / G. Pierre, A. Valentin, Henry L. // Can. J. Phys. — 1986. — Vol. 64. — P. 341-350.
50. Papousek D. Molecular vibrational rotational spectra / D. Papousek, M.R. Aliev // Academia: Prague. — 1982. — P. 324.
51. Herzberg G. Vibrational and rotational spectra of polyatomic molecules / G. Herzberg // IL Publish.: Moscow. — 1949. — P. 648.
52. Makushkin Yu.S. Symmetry and its applications to problems of vibrational-rotational spectroscopy of molecules / Yu.S. Makushkin, O.N. Ulenikov, A.E. Cheglovkov // TSU Publishing: Tomsk. — 1990. — P. 235.
53. Landau L.D. Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory / L.D. Landau, E.M. Lifshitz // Science Publishing: Moscow. — 1969. — P. 767.

54. Makushkin Yu.S. On the transformation of the complete electron-nuclear hamiltonian of a polyatomic molecule to the intaramolecular coordinates / Yu.S. Makushkin, O.N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. — 1977. — Vol. 68. — P. 1-20.
55. Nielsen H.H. The Vibration-Rotation Energies of Molecules / Nielsen H.H. // Rev. Mod. Phys. — 1951. — Vol. 23 (2). — P. 90-136.
56. Makushkin Yu.S. Perturbation methods and effective hamiltonians in molecular spectroscopy / Yu.S. Makushkin, O.N. Ulenikov // Sci. Publish.: Novosibirsk. — 1984. — P. 20.
57. Amat G. Rotation-vibration of polyatomic molecules / G. Amat, H.H. Nielsen, G. Tarrago // Marcel Decker Inc.: New York. — 1971. — P. 447.
58. Jørrgensen F. A projector formulation for the Van Vleck transformation / F. Jørrgensen, T. Pedersen // Mol. Phys. — Vol. 1974. — 21 (1). — P. 33-47.
59. Jørrgensen F. Effective hamiltonians / Jørrgensen F. // Mol. Phys. — 1975. — Vol. 29. — P. 1137-1164.
60. Jørrgensen F. A projector formulation for the Van Vleck transformation. III. Generalization and relation to the contact transformation / F. Jørrgensen, T. Pedersen, A. Chedin // Mol. Phys. — 1975. — Vol. 30. — P. 1377-1395.
61. Bykov A.D. Vibrational-rotational spectroscopy of water vapor / A.D. Bykov, Yu.S. Makushkin, O.N. Ulenikov // Sci. Publish.: Novosibirsk. — 1989. — P. 296.
62. Ulenikov O.N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules / O.N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. 1986. — Vol. 119. — P. 144-152.
63. Fox K. On the rotational partition function for tetrahedral molecules / K. Fox // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1970. — Vol. 10. — P. 1335-1342.
64. Griffiths D.J. Introduction to quantum mechanics / D.J. Griffiths // Prentice Hall Inc.: New Jersey. — 1995. — P. 508.
65. Laane J. Frontiers and advances in molecular spectroscopy / J. Laane // Elsevier: Amsterdam. — 2018. — P. 763.

66. Jorgensen F. A projector formulation for the van Vleck transformation. I. Degenerate case / F. Jorgensen, T. Pedersen // *Mol. Phys.* — 1974. — Vol. 27. — P. 33-47.
67. Lisak D. Low-uncertainty H₂O line intensities for the 930-nm region / D. Lisak, J.T. Hodges // *J. Mol. Spectrosc.* — 2008. — Vol. 249 (1). — P. 6-13.
68. Kochanov V.P. On systematic errors in spectral line parameters retrieved with the Voigt line profile / V.P. Kochanov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2012. — Vol. 113 (12). — P. 1635-1641.
69. Ngo N.H. Intensities and shapes of H₂O lines in the near-infrared by tunable diode laser spectroscopy / N.H. Ngo, N. Ibrahim, X. Landsheere, H. Tran, P. Chelin, M. Schwell, J.-M. Hartmann // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2012. — Vol. 113 (11). — P. 870-877.
70. Tennyson J. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report) / J. Tennyson, P.F. Bernath, A. Campargue, et al. // *Pure. Appl. Chem.* — 2014. — Vol. 86. — P. 1931-1943.
71. 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.
72. Tran H. Velocity effects on the shape of pure H₂O 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.
73. Ng E.W. A table of integrals of the error functions / E.W. Ng, M. Geller // *J. Res. NBS: B. Math. Sci.* — 1969. — 73B. — P. 1-20.
74. Andrews L.C. Special functions of mathematics for engineers / L.C. Andrews // SPIE Press: Oxford. — 1998. — P. 479.
75. Humlicek J. Optimized computation of the Voigt and complex probability functions / J. Humlicek // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1982. — Vol. 27 (4). — P. 437-444.
76. Armstrong B.H. Spectrum line profiles: the Voigt function / B.H. Armstrong // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1967. — Vol. 7. — P. 61-88.

77. Lether F.G. The numerical computation of the Voigt function by a corrected midpoint quadrature rule / F.G. Lether, P.R. Wenston // J. Comput. Appl. Math. — 1991. — Vol. 34. — P. 75-92.
78. Rautian S.G. The effect of collisions on the doppler broadening of spectral lines / S.G. Rautian, I.I. Sobelman // Soviet. Phys. Uspekhi. — Vol. 9. — 1967. — P. 701-716.
79. Berman P.R. Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles / P.R. Berman // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1972. — Vol. 12. — P. 1331-1342.
80. Pickett H.M. Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines / H.M. Pickett // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 73. — P. 6090-6094.
81. 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.
82. 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.
83. Hecht K.T. The ground vibronic state of tetrahydrides / K.T. Hecht, G. Pierre // J. Mol. Spectr. — 1976. — Vol. 60 (3). — P.422-425.
84. Michelot F. Double degenerate vibrational levels of spherical top molecules / F. Michelot // J. Mol. Spectr. —1976. — Vol. 63 (2). — P. 227-240.
85. Michelot F. Hamiltonien effective des molécules semi-rigides non linéaires dans un état électronique non dégénéré. Application au calcul des énergies heperfines des toupies sphériques: Thèse / F. Michelot // Université de Dijon U.E.R.M.I.P.C. Anne. — 1979. — P. 405.
86. Michelot F. Nuclear hyperfine interaction in spherical tops in their ground electronic andvibranic states / F. Michelot, B. Bobin, J. Moret-Bailly // J. Mol. Spectr. — 1979. — Vol. 76 (1-3). — P. 374-411.
87. 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.

88. 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.
89. 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.
90. 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.
91. Hougen J.T. Methane symmetry operations. MTP International reviews of science / J.T. Hougen // Phys. Chem. — 1976. — Vol. 3 (2). — P. 5-94.
92. 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.
93. 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.
94. 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.
95. 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.
96. Sadovskii D.A. Counting levels within vibrational polyads: Generating function approach / D.A. Sadovskii, B.I. Zhilinskii // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 103. — P. 10520-10536.
97. Lukka T. Molecular rotations and local modes / T. Lukka, L. Halonen // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101. — P. 8380-8390.
98. Jahn H.A. A new Coriolis perturbation in the methane spectrum I. Vibrational-rotational Hamiltonian and wave functions / H.A. Jahn // Proc. Roy. Soc. — 1938. — Vol. 168 (935). — P. 469-494.

99. Moret-Bailly J. Sur les symétries des fonctions propres et les règles de selection dans les molécules "toupies symétrique"; application aux molécules "toupies sphériques" / J. Moret-Bailly // Cah. Phys. — 1965. — Vol. 19 (178). — P. 253-265.
100. Berger H. Nouvelle écriture de l'hamiltonien des molécules toupies sphérique XY_4 / H. Berger // J. Phys. Paris. — 1976. — Vol. 37 (5). — P. 461-468.
101. Edmonds A.R. Angular Momentum in Quantum Mechanics / A.R. Edmonds // Princeton University Press. — 1957. — P. 146.
102. Moret-Bailly J. Clebsch–Gordan coefficients adapted to cubic symmetry / J. Moret-Bailly, L. Gautier, J. Montagutelli // J. Mol. Spectrosc. — 1965. — Vol. 15. — P. 355-377.
103. Rotenberg M. The 3-j and 6-j Symbols / M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, J.K. Wooten // Mass. Inst. Tech. Press.: Cambridge. — 1959. — P. 518.
104. Zare N.R. Angular momentum / N.R. Zare // John Wiley & Sons: New York. — 1988. — P. 371.
105. Fano U. Irreducible Tensorial Sets / U. Fano, G. Racah // Academic Press.: New York. — 1959. — P. 180.
106. Griffith J.S. The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups / J.S. Griffith // Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hal Prentice-Hal. — 1962. — P. 134.
107. Cheglovkov A.E. On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters / A.E. Cheglovkov, O.N. Ulenikov, A.S. Zhilyakov, V.N. Cherepanov // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1989. — Vol. 22. — P. 997-1015.
108. Watson J.K.G Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian / J.K.G Watson // Mol. Phys. — Vol. 15. — 1968. — P. 479-490.
109. Rey M. Orientation of $O(3)$ and $SU(2) \otimes C_i$ representation in cubic point groups (O_h , T_d) for application to molecular spectroscopy / M. Rey, V. Boudon, C. Wenger, G. Pierre, B. Sartakhov // J. Mol. Spectr. — 2003. — Vol. 219. — P. 313-325.
110. Herranz J. The rotational structure of the fundamental infrared bands of methane-type molecules / J. Herranz // J. Mol. Spectrosc. — 1961. — Vol. 6. — P. 343-359.

111. Herranz J. The rotational structure of the $\nu(e)$ fundamental infrared band of tetrahedral XY_4 molecules / J. Herranz, G. Thyagarajan // J. Mol. Spectrosc. — 1966. — Vol. 19. — P. 247-265.
112. Zhilinskii B.I. Method of Irreducible Tensorial Operators in the Theory of Molecular Spectra / B.I. Zhilinskii, V.I. Perevalov, V.G. Tyuterev // Novosibirsk: Sci. — 1987. — P. 233.
113. Saveliev V.N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of irreducible tensorial sets / V.N. Saveliev, O.N. Ulenikov // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1987. — Vol. 20. — P. 67-83.
114. 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.
115. 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.
116. 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. 106581.
117. 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 $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ / 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.
118. Kuznetsov A.V. Rotational-vibrational high-resolution spectrum of $^{72}\text{GeH}_4$ molecule in the $3\nu_4$, $\nu_2 + 3\nu_4$ and $2\nu_2 + \nu_4$ / A.V. Kuznetsov, N.I. Raspopova, O.V. Gromova, E.S.

- Bekhtereva, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova // Opt. Spectro. — 2022. — Vol. 129. — P. 1240-1246.
119. 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. спектроскоп. — 2022. — Т. 3. — 345-352 с.
120. Gordon I.E. The HITRAN 2016 molecular spectroscopic database / I.E. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P.F. Bernath, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2017. — Vol. 203. — P. 3-69.
121. Albert S. Handbook of high-resolution spectroscopy 2 / S. Albert, K. Albert-Keppler, M. Quack // John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, NY. — 2011. — P. 965-1019.
122. Urban P. Bretherick's handbook of reactive chemical hazards, 8th edition / P. Urban // Elsevier. — 2017. — P. 2680.
123. Ulenikov O.N. Line strengths analysis of germane in the 1100–1350 cm^{-1} region: the $\nu_1-\nu_4$, $\nu_3-\nu_4$, $\nu_3-\nu_2$ and $\nu_1-\nu_2$ “hot” bands of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2020. — Vol. 242. — P. 106755.
124. Loéte M. Développement complet du moment dipolaire des molécules tétraédriques. Application aux bandes triplement dégénérées et à la diade ν_2 и ν_4 / M. Loéte // Can. J. Phys. — 1983. — Vol. 61. — P. 1242-1259.
125. Ulenikov O.N. High resolution study of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 76, 74$) in the dyad region / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, P.G. Sennikov, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, A.P. Velmuzhov, A.D. Bulanov // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2014. — Vol. 144. — P. 11-26.
126. Ulenikov O.N. High resolution study of strongly interacting $2\nu_1(A_1)/\nu_1 + \nu_3(F_2)$ bands of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 76, 74$) / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, P.G. Sennikov, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, A.P. Velmuzhov, S.A. Adamchik // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2018. — Vol. 205. — P. 96-104.

127. Bykov A.D. On isotope effects in polyatomic molecules: Some comments on the method / A.D. Bykov, Yu.S. Makushkin, O.N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. — 1981. — Vol. 85. — P. 462-479.
128. Zhu Q. Rotational analysis of the (2000) and (3000) bands and vibration-rotation interaction in germane local mode states / Zhu Q., Qian H., Thrush B.A. // Chem. Phys. Lett. — 1991— Vol. 186. — P. 436-440.
129. Halonen L. Stretching vibrational states in germane / Halonen L. // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93. — P. 631-634.
130. Wenger C. Highly-spherical top data system (HTDS) software for spectrum simulation of octahedral XY_6 molecules / C. Wenger, V. Boudon, J.P. Champion, G. Pierre // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2000. — Vol. 66. — P. 1-16.
131. Ulenikov O.N. . High-resolution FTIR spectroscopic study of $^{73}\text{GeH}_4$ up to 2300 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, A.D. Bulanov, P.G. Sennikov // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2018. — Vol. 221. — P. 129-137.
132. Koshelev M.A. High resolution study of strongly interacting $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ bands of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 76, 74$) / M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, A.P. Velmuzhov, P.G. Sennikov, N.I. Raspopova, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, O.N. Ulenikov // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2015. — Vol. 164. — P. 161-174.
133. Boudon V. Line positions and intensities for the ν_3 band of 5 isotopologues of germane for planetary applications / V. Boudon, T. Grigoryan, F. Philipot, C. Richard, F. Tchana, L. Manceron, A. Rizopoulos, J. Vander Auwera, T.Encrenaz // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2018. — Vol. 205. — P. 174-183.
134. Richard C. Line positions and intensities for the ν_2/ν_4 bands of 5 isotopologues of germane near $11.5\ \mu\text{m}$ / C. Richard, V. Boudon, A. Rizopoulos, J. Vander Auwera, F. Kwabia Tchana // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — Vol. 260. — P. 107474.
135. Ulenikov O.N. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a

- gas mixture / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, A.S. Belova, S. Bauerecker // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2019. — Vol. 21. — P. 8464-8469.
136. Davis S.P. Fourier transform spectrometry / S.P. Davis, M.C. Abrams, J.W. Brault // Academic Press: San Diego. — 2001. — P. 276.
137. Ulenikov O.N. First high resolution ro-vibrational study of the (0200), (0101) and (0002) vibrational states of $^M\text{GeH}_4$ / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, N.I. Raspopova, A.L. Fomchenko, P.G. Sennikov, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, A.P. Velmuzhov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2016. — Vol. 182. — P. 199-218.
138. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules / G. Herzberg // D. Van Nostrand Company: New York. — 1945. — P. 650.
139. Ulenikov O.N. First high-resolution analysis of the $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ and $2\nu_2 + \nu_4$ bands of $^{76}\text{GeH}_4$ / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, I.A. Velmuzhova, A.P. Velmuzhov, M.A. Koshelev, P.G. Sennikov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2021. — Vol. 262. — P. 107517.
140. 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, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, N.I. Raspopova, A.V. Kuznetsov, C. Leroy, C. Sydow, S. Bauerecker // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2021. — Vol. 273. — P. 107856.
141. Ulenikov O.N. High-resolution study of the tetradecad stretching vibrational bands of $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, N.I. Raspopova, A.V. Kuznetsov, C. Sydow, S. Bauerecker // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2019. — Vol. 236. — P. 106606.
142. 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.

143. 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. спектроскоп.* — 2021. — Т. 9. — 1122-1128 с.
144. Sydow C. First high-resolution analysis of the fundamental bands of $^{29}\text{SiD}_4$ and $^{30}\text{SiD}_4$: line positions and strengths / C. Sydow, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, A.S. Belova, S. Bauerecker, O.N. Ulenikov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2019. — Vol. 225 — P. 125-155.
145. 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.
146. 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.
147. 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.
148. Sage M.L. Bond modes / M.L. Sage, J. Jortner // *Adv. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 47. — P. 293-322.
149. Child M.S. Overtone frequencies and intensities in the local mode picture / M.S. Child, L. Halonen // *Adv. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 57. — P. 1-58.
150. Mills I.M. On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations / I.M. Mills, A.G. Robiette // *Mol. Phys.* — 1985. — Vol. 56. — P. 743-765.
151. Halonen L. Rotational energy level structure in the local mode limit / L. Halonen, A.G. Robiette // *J. Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 84. — P. 6861-6871.
152. Child M.S. Vibration-rotation hamiltonian of tetrahedral molecules in the local-mode model / M.S. Child, Q.S. Zhu // *Chem. Phys. Lett.* — 1991. — Vol. 184. — P. 41-44.

153. Permogorov D. The local mode model in silane and germane / D. Permogorov, A. Campargue // Mol. Phys. — 1997. — Vol. 92. — 117-125.
154. Ulenikov O.N. High resolution study of strongly interacting $\nu_3(F_2)/\nu_1(A_1)$ bands of $^M\text{SiD}_4$ ($M = 28, 29, 30$) / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, A.L. Fomchenko, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2017. — Vol. 201. — P. 35-44.

Приложение I

С той же точностью выполняется и то (см. Раздел 2.6, выражение (2.6.13)), что

$$Y_{0100,E,0100,E}^{-2(2,E)} = -3\sqrt{3}Z_2. \quad (5.1.1)$$

Также рассмотрим выражения для параметров резонансного взаимодействия, линейно зависящих от кубических ангармонических постоянных $k_{\lambda\mu\nu}$:

$$\begin{aligned} Y_{1000,A_1,0010,F_2}^{-2(2,F_2)} = & -6\sqrt{3} \cos \gamma \frac{B_e^2}{(\omega_1\omega_3)^{1/2}} \left(\frac{B_e}{\omega_4}\right)^{3/2} \sin \gamma \left[1 + \frac{\omega_4^2}{(\omega_1 - \omega_3)^2}\right] k_{134} \\ & + \sqrt{3} \left(\frac{B_e}{\omega_3}\right)^{3/2} \cos \gamma \left[\frac{\omega_3^2}{\omega_1(\omega_1 - 2\omega_3)}\right] k_{133}, \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

$$\begin{aligned} Y_{0100,E,0001,F_2}^{-2(2,F_2)} = & \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \sin \gamma \frac{B_e^2}{(\omega_2\omega_4)^{1/2}} + \frac{9\sqrt{3}}{\sqrt{2}} B_e^2 \cos^2 \gamma \sin \gamma \\ & \times \frac{\omega_2\omega_4(2\omega_3^2 - \omega_2^2 - \omega_4^2) + (\omega_3^4 - \omega_2^2\omega_4^2)}{(\omega_2\omega_4)^{1/2}(\omega_3^2 - \omega_2^2)(\omega_3^2 - \omega_4^2)} \\ & + \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{B_e}{\omega_3}\right) \cos \gamma \frac{(\omega_2 - \omega_4)^2 - 2\omega_3^2}{\omega_3^2 - (\omega_2 - \omega_4)^2} k_{234} \\ & + \sqrt{3} \left(\frac{B_e}{\omega_4}\right)^{3/2} \sin \gamma \frac{\omega_4^2 + 2\omega_2\omega_4 - \omega_2^2}{\omega_2(2\omega_4 - \omega_2)} k_{244}, \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

$$\begin{aligned}
& -iY_{1000,A_1,0101,F_1}^{1(1,F_1)} = 2\sqrt{6} \sin \gamma B_e^{3/2} \frac{(\omega_4 - \omega_2)}{(\omega_1\omega_2\omega_4)^{1/2}} \\
& + \frac{\sqrt{3}B_e}{2\sqrt{2}} \cos \gamma \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{1/2} \left[\frac{2\omega_2}{\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{\omega_1 + \omega_2 - \omega_4}{(\omega_1 - \omega_4)^2 - \omega_3^2} \right] k_{134} \\
& + \frac{\sqrt{3}B_e}{4} \sin \gamma \frac{(\omega_4 - \omega_2)}{(\omega_2\omega_4)^{1/2}} \left(\frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{\omega_2 + \omega_4} \right) (\sqrt{3}k_{122} - \sqrt{2}k_{144}), \tag{5.1.4}
\end{aligned}$$

$$-iY_{0010,F_2,0200,E}^{1(1,F_1)} = -2\sqrt{3}B_e^{3/2} \cos \gamma \frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2\sqrt{\omega_3}} + \frac{9B_e}{4\sqrt{2}} \frac{9B_e}{(\omega_2\omega_3)^{1/2}}, \tag{5.1.5}$$

$$\begin{aligned}
& -iY_{0010,F_2,0200,E}^{1(1,F_1)} = -2\sqrt{3}B_e^{3/2} \cos \gamma \frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2\sqrt{\omega_3}} + \frac{9B_e}{4\sqrt{2}} \frac{\cos \gamma}{(\omega_2\omega_3)^{1/2}} \\
& \times \left[(\omega_2 - \omega_3) \left(\frac{1}{3\omega_2} + \frac{1}{\omega_2 + \omega_3} \right) + (\omega_2 + \omega_3) \left(\frac{1}{\omega_2} + \frac{1}{\omega_3 - \omega_2} \right) \right] k_{222} \\
& + \frac{\sqrt{6}B_e}{4} \frac{\cos \gamma}{(\omega_2\omega_3)^{1/2}} \left[(\omega_2 - \omega_3) \left(\frac{1}{\omega_2 + \omega_3} + \frac{1}{2\omega_3 - \omega_2} \right) + (\omega_2 + \omega_3) \left(\frac{1}{\omega_2} + \frac{1}{\omega_3 - \omega_2} \right) \right] k_{233} \\
& - \frac{\sqrt{3}B_e}{4\sqrt{2}} \frac{\sin \gamma}{(\omega_2 - \omega_4)^{1/2}} (\omega_2 - \omega_4) \left(\frac{1}{\omega_2 + \omega_4} + \frac{1}{\omega_3 + \omega_4 - \omega_2} \right) k_{234}, \tag{5.1.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -iY_{0010,F_2,0101,F_1}^{1(1,F_1)} = -3B_e^{3/2} \cos \gamma \sin \gamma \frac{2\omega_3 + \omega_2 + \omega_4}{(2\omega_2\omega_3\omega_4)^{1/2}} + \frac{9B_e}{4} \frac{\cos \gamma \sin \gamma}{(\omega_3\omega_4)^{1/2}} \\
& \times \left[\frac{2\omega_3\omega_4}{\omega_4^2 - \omega_3^2} + \frac{\omega_3(\omega_2 - \omega_4 - \omega_3)}{\omega_2(2\omega_3 - \omega_2)} \right] k_{233} \\
& + \frac{\sqrt{3}B_e}{4\sqrt{2}} \frac{\sin \gamma (\omega_2 - \omega_4)}{(\omega_2\omega_3)^{1/2}} \left(\frac{1}{\omega_3} + \frac{1}{\omega_2 + \omega_4} \right) k_{334} \\
& + \frac{\sqrt{3}B_e}{2\sqrt{2}} \frac{\cos \gamma}{(\omega_2\omega_3)^{1/2}} \left[\frac{2\omega_2\omega_3}{\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{\omega_3(\omega_4 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_4(2\omega_3 - \omega_4)} \right] k_{344}, \tag{5.1.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-iY_{0010,F_2,0101,F_2}^{1(1,F_1)} &= \frac{3\sqrt{3}B_e^{3/2}}{\sqrt{2}} \cos \gamma \sin \gamma \frac{\omega_4 - \omega_2}{(\omega_2\omega_3\omega_4)^{1/2}} \\
&+ \frac{3B_e}{4\sqrt{2}} \sin \gamma \frac{(\omega_2 - \omega_4)}{(\omega_2\omega_4)^{1/2}} \left(\frac{1}{\omega_3} + \frac{1}{\omega_2 + \omega_4} \right) k_{334} \\
&- \frac{3B_e}{2\sqrt{2}} \cos \gamma \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{1/2} \left[\frac{2\omega_2}{\omega_3^2 - \omega_2^2} + \frac{\omega_2 + \omega_3 - \omega_4}{\omega_4(2\omega_3 - \omega_4)} \right] k_{334} \\
&- \frac{3\sqrt{3}B_e}{2} \cos \gamma \sin \gamma \left(\frac{\omega_4}{\omega_3} \right)^{1/2} \left[\frac{2\omega_2}{\omega_3^2 - \omega_4^2} + \frac{\omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{\omega_2(\omega_2 + 2\omega_4)} \right] k_{224} \\
&+ \frac{3\sqrt{3}B_e}{4} \cos \gamma \sin \gamma \left(\frac{\omega_3}{\omega_4} \right)^{1/2} \left[\frac{2\omega_4}{\omega_4^2 - \omega_3^2} + \frac{\omega_2 - \omega_3 - \omega_4}{\omega_2(2\omega_3 - \omega_2)} \right] k_{233}, \tag{5.1.8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-iY_{0010,F_2,0002,E}^{1(1,F_1)} &= -9 \frac{\omega_3 + \omega_4}{\omega_4 \sqrt{\omega_3}} B_e^{3/2} \cos \gamma \sin^2 \gamma \\
&- \frac{B_e}{2\sqrt{2}} \cos \gamma \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{1/2} \left[\frac{2\omega_3}{\omega_3^2 - \omega_2^2} + \frac{\omega_3 + 2\omega_4}{4\omega_4^2 - \omega_2^2} \right] k_{244} \\
&- \frac{3\sqrt{3}}{2} B_e \frac{\cos \gamma \sin \gamma}{(\omega_3\omega_4)^{1/2}} \left[\frac{2\omega_3\omega_4}{\omega_3^2 - \omega_4^2} + \frac{\omega_3^2}{\omega_2(2\omega_3 - \omega_4)} \right] k_{334}, \tag{5.1.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-iY_{0010,F_2,0002,F_2}^{1(1,F_1)} &= -9B_e^{3/2} \cos \gamma \sin^2 \gamma \frac{\omega_3 + \omega_4}{\omega_4(2\omega_3)^{1/2}} \\
&+ \frac{3B_e}{8} \sin \gamma \frac{\omega_4 - \omega_2}{(\omega_2\omega_4)^{1/2}} \left(\frac{1}{\omega_4 - \omega_3 - \omega_2} - \frac{1}{\omega_2 + \omega_4} \right) k_{234} \\
&+ \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} B_e \frac{\cos \gamma \sin \gamma}{(\omega_3\omega_4)^{1/2}} \left[\frac{2\omega_3\omega_4}{\omega_3^2 - \omega_4^2} + \frac{\omega_3^2}{\omega_4(2\omega_3 - \omega_4)} \right] k_{334} \\
&+ \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} B_e \frac{\cos \gamma \sin \gamma}{(\omega_3\omega_4)^{1/2}} \left[\frac{6\omega_3\omega_4}{\omega_3^2 - \omega_4^2} + \frac{\omega_3 + 2\omega_4}{\omega_4} \right] k_{444}, \tag{5.1.10}
\end{aligned}$$

Соответствие между ангармоническими постоянными уравнений (2.6.10)-(5.1.10) и из работ [81, 82] представлено в Таблице 5.1.

Таблица 5.1. Связи между ангармоническими кубическими постоянными данной работы и из работ [81, 82].

Эта работа	Из [81, 82]	Эта работа	Из [81, 82]
k_{111}	C_{111}	k_{244}	$-2C_{244}$
k_{122}	$\sqrt{2}C_{122}$	$\sqrt{6}k_{133}$	$-C_{333}$
k_{133}	$-\sqrt{3}C_{133}$	$\sqrt{6}k_{444}$	$-C_{444}$
k_{134}	$-\sqrt{3}C_{134}$	$\sqrt{6}k_{444}$	$-C_{444}$
k_{144}	$-\sqrt{3}C_{144}$	$\sqrt{6}k_{444}$	$-C_{444}$
k_{222}	$-2C_{222}$	$\sqrt{6}k_{444}$	$-C_{444}$
k_{233}	$-2C_{233}$	$\sqrt{6}k_{444}$	$-C_{444}$
k_{234}	$-2C_{234}$	$\sqrt{6}k_{444}$	$-C_{444}$