Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет «НИ ТПУ»

На правах рукописи

Глушков Петр Алексеевич

Методы и результаты определения спектроскопических параметров в молекулах типа $\mathbf{XY}_4(\mathbf{T}_d)$, $\mathbf{XY}_2(\mathbf{C}_{2v})$

1.3.6. Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Бехтерева Елена Сергеевна

Томск — 2026

Оглавление

Стр.

Введение 5

Глава 1. Методы используемые в исследовании спектров молекул 12

1.1 Оператор Гамильтона молекулы 12

1.1.1 Роль гамильтониана в квантово-механическом описании молекул 12

1.1.2 Полный гамильтониан молекулы 13

1.1.3 Колебательно-вращательный гамильтониан 13

1.1.4 Операторы углового момента 14

1.1.5 Симметрия волновых функций 15

1.1.6 Вывод гамильтониана Уотсона 15

1.1.7 Переход к матричному представлению гамильтониана . . 16

1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера 16

1.2.1 Физический смысл и предпосылки приближения 16

1.2.2 Разделение полной молекулярной задачи 17

1.2.3 Потенциальные поверхности энергии и их роль 18

1.2.4 Адиабатическое приближение и структура молекулярной энергии 19

1.2.5 Математические основания и малый параметр 20

1.2.6 Нарушение приближения и неадиабатические эффекты . . 21

1.2.7 Значение приближения Борна–Оппенгеймера для молекулярной спектроскопии 21

1.3 Теория изотопозамещения 22

1.4 Неприводимые тензорные операторы 27

1.4.1 Общее определение и связь с симметрией вращений 27

1.4.2 Тензорные произведения и матричные элементы 28

1.4.3 Применение в эффективных гамильтонианах и операторах дипольного момента 29

1.4.4 Симметризация базисных функций 31

Стр.

1.4.5 Значение метода для задач настоящей работы 32

Глава 2. Оригинальная часть работы 34

2.1 Решение обратной спектроскопической задачи для молекулы германа 34

2.1.1 Симметризованный колебательный базис и гамильтониан 34

2.1.2 Учет локально-модового характера растягивающих колебаний 36

2.1.3 Определение параметров для $^{76}GeH_4$ 36

2.1.4 Изотопическое замещение и анализ $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$ 37

2.2 Решение обратной спектроскопической задачи для молекулы силана 38

2.2.1 Модель эффективного колебательного гамильтониана . . . 39

2.2.2 Учет эффекта локальных мод 40

2.2.3 Определение параметров для $^{28}SiH_4$ 45

2.2.4 Изотопическое замещение и анализ $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ 46

Выводы по главе 2 48

Глава 3. Анализ спектров дейтерированных изотопологов сероводорода в области полосы ν_2 49

3.1 Анализ спектра молекулы $D_2{}^{32}S$ в области полосы ν_2 49

3.1.1 Экспериментальные условия и общий вид спектра 50

3.1.2 Отнесение линий и энергетическая структура состояния (010) 52

3.1.3 Оценка парциального давления D_2S в образце 54

3.1.4 Анализ интенсивностей и параметры эффективного дипольного момента 57

3.2 Анализ спектров $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ в области полосы ν_2 59

3.2.1 Экспериментальные условия и общий вид спектра 60

3.2.2 Отнесение линий и параметры состояния (010) молекулы $HD^{32}S$ 60

3.2.3 Анализ полосы ν_2 молекулы $HD^{34}S$ 62

3.2.4 Оценка парциального давления HDS в образце 64

Стр.

3.2.5 Анализ интенсивностей и параметры эффективного дипольного момента . . . 66
Выводы по главе 3 . . . 68

Заключение . . . 70

Словарь терминов . . . 73

Список литературы . . . 75

Список рисунков . . . 87

Список таблиц . . . 88

Приложение А. Вспомогательные таблицы к главе об оригинальной части работы . . . 90
А.1 Центры полос и спектроскопические параметры для молекулы германа . . . 90
А.2 Центры полос и спектроскопические параметры для молекулы силана . . . 93

Введение

Актуальность темы исследования. Молекулярная спектроскопия высокого разрешения является одним из наиболее точных методов получения информации о строении молекул, их энергетической структуре, внутримолекулярной динамике и взаимодействии излучения с веществом. Положения и интенсивности колебательно-вращательных линий используются при решении задач атмосферной оптики, астрофизики, планетологии, газоанализа, а также при контроле технологических процессов, в которых необходимо надежно определять состав газовой среды. Современные спектроскопические базы данных и расчетные списки линий требуют не только большого объема информации, но и внутренней согласованности спектроскопических параметров, поскольку ошибки в центрах полос, энергиях уровней или интенсивностях линий непосредственно влияют на результаты моделирования спектров.

Особое значение имеют изотопические модификации молекул. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера изотопозамещение не меняет электронную потенциальную поверхность как функцию декартовых координат ядер, однако изменяет массы ядер, моменты инерции, нормальные координаты, частоты колебаний и параметры эффективного гамильтониана. Поэтому исследование изотопологов позволяет получить дополнительные ограничения на поверхность потенциальной энергии и поверхность дипольного момента. Такая информация особенно важна для молекул, у которых экспериментальные данные по отдельным изотопологам ограничены, а прямое определение всех параметров из независимого спектроскопического анализа невозможно или недостаточно устойчиво.

В настоящей работе рассматриваются две группы объектов. Первая группа включает тетрагидриды элементов IV группы GeH_4 и SiH_4 с тетраэдрической симметрией T_d. Эти молекулы относятся к сферическим волчкам и требуют специального учета симметрии при построении колебательного базиса и матричных элементов эффективного гамильтониана. Для таких объектов принципиально важны аналитические представления симметризованных колебательных функций, поскольку именно они позволяют связать экспериментальные центры полос с гармоническими частотами, ангармоническими параметрами, параметрами тетраэдрического расщепления и параметрами

резонансного взаимодействия. Кроме того, для GeH_4 и SiH_4 существенен локально-модовый характер растягивающих колебаний, что необходимо учитывать при выборе физически обоснованного набора параметров.

Вторая группа объектов включает дейтерированные изотопологи сероводорода $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ в области фундаментальной деформационной полосы ν_2. Сероводород и его изотопологи представляют интерес для атмосферной оптики, планетологии, астрофизики и задач, связанных с серным циклом. При этом дейтерированные формы H_2S являются удобными объектами для проверки теории изотопозамещения и методов анализа интенсивностей, поскольку замена H на D существенно меняет вращательную и колебательную структуру спектра. Дополнительная трудность заключается в водород-дейтериевом обмене в газовом образце: в ходе длительной регистрации спектров состав смеси изменяется, а парциальные давления отдельных изотопологов не могут быть определены простым прямым измерением. Поэтому для корректного определения абсолютных интенсивностей необходима спектроскопическая процедура оценки парциального давления, основанная на изотопических соотношениях для параметров эффективного дипольного момента.

Таким образом, актуальность диссертационной работы определяется необходимостью получения согласованных и достаточно точных спектроскопических параметров для изотопологов молекул различной симметрии, развитием полуэмпирических методов решения обратной спектроскопической задачи и построением расчетных наборов данных, пригодных для последующего моделирования спектров высокого разрешения.

Степень разработанности темы. Классические основы теории колебательно-вращательных спектров, эффективных гамильтонианов, приближения Борна–Оппенгеймера, теории изотопозамещения и методов симметрии разработаны в трудах Нильсена, Уотсона, Вильсона, Папоушека, Банкера, Макушкина, Тютерева, Жилинского и других авторов [1—8]. Для молекул типа асимметричного волчка хорошо известны эффективные вращательно-колебательные гамильтонианы и методы отнесения линий по комбинационным разностям. Для молекул типа сферического волчка ситуация сложнее: необходимо строить базисные функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям точечной группы, и учитывать тетраэдрическое расщепление вырожденных состояний. В последние годы были получены аналитические выражения для симметризованных колебательных функций и матричных элементов гамильто-

ниана молекул типа XY_4, что открыло возможность более строгого полуэмпирического анализа полиад высокой энергии [9; 10].

Несмотря на значительный объем опубликованных данных по основным изотопическим модификациям H_2S, GeH_4 и SiH_4, информация по менее распространенным или дейтерированным изотопологам остается неполной. Для GeH_4 и SiH_4 в литературе имеются экспериментальные центры отдельных полос и результаты расчетов, однако требуется единое описание нескольких изотопологов в рамках одной спектроскопической модели. Для D_2S и HDS до настоящего исследования существовали данные по части положений линий, но число отнесенных переходов и диапазон квантовых чисел были существенно меньше, а сведения об абсолютных интенсивностях полосы ν_2 были ограничены. Это определяет необходимость дальнейшего анализа спектров высокого разрешения, уточнения параметров энергетических уровней и получения параметров эффективного дипольного момента.

Объектами исследования являются изотопологи молекул GeH_4, SiH_4 и H_2S, а именно стабильные изотопологи $^{M}GeH_4$ (M = 76,74,73,72,70), $^{M}SiH_4$ (M = 28,29,30), а также $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

Предметом исследования являются центры колебательных полос, колебательно-вращательные энергии, параметры эффективного гамильтониана, параметры эффективного оператора дипольного момента, абсолютные интенсивности спектральных линий и изотопические закономерности, связывающие спектроскопические параметры различных изотопологов одной молекулы.

Целью настоящей работы является получение и уточнение спектроскопических параметров, энергетической структуры и интенсивностей линий ряда изотопологов молекул различной симметрии на основе методов молекулярной спектроскопии высокого разрешения, эффективных гамильтонианов и теории изотопозамещения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Систематизировать теоретические основы, необходимые для анализа спектров исследуемых молекул: гамильтонов подход, приближение Борна–Оппенгеймера, теорию изотопозамещения и элементы аппарата неприводимых тензорных операторов.
2. Применить аналитически симметризованные колебательные функции и матричные элементы эффективного гамильтониана для решения об-

ратной спектроскопической задачи молекулы GeH_4 и ее стабильных изотопологов.

3. Определить набор колебательных спектроскопических параметров для изотопологов SiH_4 с учетом локально-модового характера растягивающих колебаний и соотношений теории изотопозамещения.
4. Выполнить отнесение линий и уточнить энергетическую структуру состояния (010) молекулы $D_2{}^{32}S$ в области фундаментальной полосы ν_2 на основе высокоразрешенных ИК-спектров.
5. Разработать и применить процедуру оценки парциального давления D_2S в газовой смеси по изотопическим соотношениям для параметров эффективного дипольного момента и по измеренным интенсивностям пробных линий.
6. Выполнить анализ положений и интенсивностей линий полосы ν_2 молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$, включая оценку парциального давления HDS в экспериментальном образце.
7. Сформировать согласованные наборы рассчитанных центров полос и списки переходов с индивидуальными интенсивностями, пригодные для последующего моделирования спектров высокого разрешения и пополнения спектроскопических баз данных.

Научная новизна:

1. Впервые в рамках единой полуэмпирической схемы, основанной на аналитически симметризованных колебательных функциях молекул типа XY_4, получены согласованные наборы спектроскопических параметров для пяти стабильных изотопологов GeH_4 и трех стабильных изотопологов SiH_4. Эти наборы позволяют рассчитывать центры колебательных полос в области полиад с $N \leqslant 4$ и использовать их как основу для дальнейшего моделирования спектров высокого разрешения.
2. Установлено, что учет локально-модовых соотношений для растягивающих колебаний GeH_4 и SiH_4 обеспечивает физически согласованный выбор ангармонических параметров и повышает надежность экстраполяции энергетической структуры в области, где прямые экспериментальные данные отсутствуют.
3. Для полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ существенно расширен набор отнесенных переходов: проанализировано 1742 перехода с $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$, получено 535 энергетических значений состояния (010) и

определен набор из 34 параметров эффективного гамильтониана, воспроизводящий исходные энергии со среднеквадратичным отклонением 1.31×10^{-4} см$^{-1}$.

4. Для $D_2{}^{32}S$ получены параметры эффективного оператора дипольного момента полосы ν_2, воспроизводящие экспериментальные интенсивности со среднеквадратичным отклонением 2.5 %; показано, что учет изотопических соотношений позволяет определить парциальное давление D_2S в условиях водород-дейтериевого обмена.
5. Для полосы ν_2 молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ выполнено расширенное отнесение линий: проанализировано 2684 перехода $HD^{32}S$ и 1212 переходов $HD^{34}S$, получены 415 и 263 энергии состояния (010) соответственно, а также определены параметры эффективного дипольного момента $HD^{32}S$, воспроизводящие интенсивности линий со среднеквадратичным отклонением 4.7 %.

Практическая значимость полученных результатов определяется тем, что они дополняют теорию и практику спектроскопии высокого разрешения для молекул различной симметрии. Теоретическая значимость работы состоит в развитии и применении полуэмпирического подхода к анализу изотопологов молекул типа XY_4 и молекул типа асимметричного волчка, а также в использовании изотопических соотношений для параметров эффективного дипольного момента при количественном анализе газовых смесей. Практическая значимость связана с тем, что полученные центры полос, энергии уровней, параметры эффективного гамильтониана, параметры эффективного дипольного момента и рассчитанные интенсивности могут быть использованы при моделировании спектров GeH_4, SiH_4, D_2S и HDS, при подготовке расчетных списков линий, при сопоставлении с данными спектроскопических баз и при решении прикладных задач атмосферной оптики, астрофизики, планетологии и газоанализа.

Методология и методы исследования. исследования включают методы молекулярной спектроскопии высокого разрешения, Фурье-спектроскопии, теории эффективных гамильтонианов, теории групп и неприводимых тензорных операторов, теории изотопозамещения, метода комбинационных разностей, метода наименьших квадратов, полуэмпирического восстановления спектроскопических параметров, анализа профилей спектральных линий с использованием профиля Хартмана–Трана, а также численного моделирования колебательных и колебательно-вращательных энергетических структур.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование аналитически симметризованных колебательных функций и матричных элементов эффективного гамильтониана для молекул типа XY_4 в сочетании с локально-модовыми и изотопическими ограничениями обеспечивает устойчивое определение спектроскопических параметров изотопологов GeH_4 и SiH_4 и позволяет предсказывать центры колебательных полос в области полиад $N \leqslant 4$ с точностью, согласующейся с имеющимися экспериментальными данными.
2. Расширенное отнесение линий полосы ν_2 дейтерированных изотопологов сероводорода на основе метода комбинационных разностей и эффективного гамильтониана Уотсона обеспечивает описание энергетической структуры состояния (010) молекул $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ с погрешностью, сопоставимой с экспериментальной точностью высокоразрешенных ИК-спектров.
3. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента позволяют определять парциальные давления D_2S и HDS в газовой смеси, образующейся при водород-дейтериевом обмене, и тем самым обеспечивают корректное восстановление абсолютных интенсивностей линий полосы ν_2 и построение согласованных списков переходов для $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием высокоразрешенных экспериментальных спектров, большим числом отнесенных переходов, применением независимых комбинационных разностей, взвешенной подгонкой параметров методом наименьших квадратов, малой величиной остаточных отклонений «эксперимент–расчет», сопоставлением с ранее опубликованными данными, а также взаимной согласованностью результатов, полученных для разных изотопологов одной молекулы. Достоверность анализа интенсивностей дополнительно подтверждается контролем насыщения линий, использованием изолированных пробных переходов при оценке парциального давления и согласованием главных параметров эффективного дипольного момента с оценками, следующими из теории изотопозамещения.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на научных семинарах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения и отражены в публикациях, посвященных анализу спектров D_2S, HDS, GeH_4 и SiH_4.

Личный вклад автора состоит в оценке актуальной ситуации в области исследования, что включало обзор и детальный анализ литературных данных по теме исследования; участие в постановке задач; подготовка и проверка расчетных схем; выполнение аналитических расчетов; обработка экспериментальных спектров; отнесение спектральных линий, выполнении подгонки параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента, анализ интенсивностей, подготовка материалов публикации: таблиц, графического материала, а также в обсуждение и интерпретация полученных результатов совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации отражены в публикациях автора по анализу высокоразрешенных спектров D_2S и HDS, а также по исследованию колебательной структуры молекул GeH_4 и SiH_4 [9—12].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и 1 приложения. Полный объём диссертации составляет 97 страниц, включая 11 рисунков и 23 таблицы. Список литературы содержит 100 наименований.

Глава 1. Методы используемые в исследовании спектров молекул

1.1 Оператор Гамильтона молекулы

1.1.1 Роль гамильтониана в квантово-механическом описании молекул

Квантово-механическое описание молекулярных систем основано на использовании оператора Гамильтона, определяющего полную энергию системы. В стационарной квантовой механике состояние молекулы описывается волновой функцией Ψ, удовлетворяющей уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{1.1}$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, а E — собственное значение энергии.

Собственные значения гамильтониана соответствуют энергетическим уровням молекулы, а переходы между ними приводят к появлению линий в спектрах поглощения и излучения. Таким образом, анализ молекулярных спектров фактически сводится к исследованию структуры собственных значений гамильтониана.

Формирование гамильтонова подхода в молекулярной физике связано с развитием квантовой механики и спектроскопии в первой половине XX века. Фундаментальные основы теории колебательно-вращательных спектров были сформулированы в классических работах [1; 7; 13]. Эти исследования показали, что даже относительно простые молекулярные системы обладают сложной энергетической структурой, которая определяется взаимосвязью вращательного и колебательного движения.

1.1.2 Полный гамильтониан молекулы

В нерелятивистском приближении гамильтониан молекулы, состоящей из N электронов и M атомных ядер, можно записать как

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}. \quad (1.2)$$

Здесь первые два члена описывают кинетическую энергию электронов и атомных ядер, а остальные члены учитывают кулоновские взаимодействия между всеми частицами системы.

Прямое решение уравнения Шрёдингера с таким гамильтонианом для многоатомных молекул представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Поэтому в практических расчётах используются приближённые методы, основой которых является приближение Борна–Оппенгеймера. В этом приближении движение электронов и ядер рассматривается раздельно, что позволяет сначала решить электронную задачу, а затем исследовать движение ядер в эффективном потенциале.

После отделения движения центра масс остаётся задача описания внутреннего движения ядер, включающего вращательные и колебательные степени свободы.

1.1.3 Колебательно-вращательный гамильтониан

Внутреннее движение ядер молекулы характеризуется $3N - 6$ колебательными координатами (для нелинейной молекулы) и тремя вращательными степенями свободы. Соответствующий гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vr}, \quad (1.3)$$

где $\hat{H}_{vib}$ описывает колебательное движение, $\hat{H}_{rot}$ — вращательное движение, а $\hat{H}_{vr}$ учитывает взаимодействие между ними.

В гармоническом приближении колебательная часть имеет вид

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2}\sum_k \left(P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2\right), \tag{1.4}$$

где Q_k — нормальные координаты, P_k — сопряжённые импульсы, а ω_k — частоты нормальных колебаний.

Вращательная часть гамильтониана для нелинейной молекулы может быть записана как

$$\hat{H}_{rot} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2, \tag{1.5}$$

где A, B и C — вращательные постоянные, связанные с главными моментами инерции молекулы.

1.1.4 Операторы углового момента

Вращательное движение молекулы описывается оператором полного углового момента $\hat{\mathbf{J}}$. Его компоненты $\hat{J}_a$, $\hat{J}_b$, $\hat{J}_c$ в молекулярной системе координат удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[\hat{J}_i,\hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k. \tag{1.6}$$

Собственные функции операторов $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$ определяются квантовыми числами J и M:

$$\hat{J}^2|J,M\rangle = \hbar^2 J(J+1)|J,M\rangle, \tag{1.7}$$

$$\hat{J}_z|J,M\rangle = \hbar M|J,M\rangle. \tag{1.8}$$

Квантовое число J характеризует полный момент вращения молекулы, а M определяет его проекцию на выбранную ось.

Для симметричных молекул дополнительно вводится квантовое число K, определяющее проекцию углового момента на ось симметрии молекулы.

1.1.5 Симметрия волновых функций

Волновая функция молекулы может быть представлена в виде произведения

$$\Psi = \Psi_{el}\Psi_{vib}\Psi_{rot}. \tag{1.9}$$

Симметрия каждой из этих функций определяется точечной группой симметрии молекулы. Использование свойств симметрии позволяет существенно уменьшить размерность квантово-механической задачи, поскольку гамильтониан коммутирует с операциями группы симметрии.

Симметрия состояний играет важную роль в формулировке правил отбора для спектроскопических переходов и при классификации энергетических уровней молекулы.

1.1.6 Вывод гамильтониана Уотсона

При описании движения ядер в молекуле необходимо учитывать как вращение, так и колебания атомов. Полное разделение этих движений невозможно, однако их связь можно минимизировать путём выбора специальной системы координат, известной как система Экарта [6; 14]. В такой системе координат оси связаны с молекулой и изменяются вместе с её колебаниями.

После применения условий Экарта гамильтониан движения ядер можно преобразовать в более удобную форму. В 1968 году Дж. Уотсон предложил преобразование, позволяющее существенно упростить колебательно-вращательный гамильтониан молекулы [2].

В результате гамильтониан движения ядер можно записать в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{s=1}^{3N-6}\frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}G_\alpha G_\beta + V(q_1,\ldots,q_{3N-6}), \tag{1.10}$$

где

– q_s — нормальные колебательные координаты,

– G_α — компоненты колебательного момента, включающие т.н. кориолисово взаимодействие,
– $\mu_{\alpha\beta}$ — элементы обратного тензора инерции,
– V — потенциальная энергия.

Полученный гамильтониан известен как гамильтониан Уотсона и широко используется при анализе колебательно-вращательных спектров молекул [2; 3].

1.1.7 Переход к матричному представлению гамильтониана

Для практического вычисления энергетических уровней гамильтониан представляется в виде матрицы в выбранном базисе колебательно-вращательных функций

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle. \tag{1.11}$$

Диагонализация этой матрицы позволяет получить собственные значения энергии и соответствующие волновые функции молекулы.

Построение эффективных базисных функций и вычисление матричных элементов гамильтониана рассматриваются в следующем разделе, где будет подробно описано матричное представление гамильтониана и методы его использования при анализе колебательно-вращательных спектров.

1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера

1.2.1 Физический смысл и предпосылки приближения

При квантово-механическом описании молекулы необходимо одновременно учитывать движение электронов и атомных ядер. Полная волновая функция молекулярной системы зависит от координат всех частиц, а соответствующее уравнение Шрёдингера содержит как электронную, так и ядерную кинетическую энергию, а также все кулоновские взаимодействия. Для многоатомных

молекул такая задача в исходной постановке обладает чрезвычайно высокой размерностью, вследствие чего её прямое решение оказывается практически невыполнимым даже для сравнительно простых систем.

Ключевое упрощение связано с тем, что атомные ядра существенно тяжелее электронов. Именно это различие масштабов масс приводит к различию характерных времён движения соответствующих подсистем. Электронное облако успевает перестроиться значительно быстрее, чем заметно изменяется положение ядер. Иными словами, для электронной подсистемы конфигурацию ядер в первом приближении можно считать фиксированной, тогда как для ядерного движения электронная энергия играет роль эффективного потенциала. Такой подход и составляет физическую основу приближения Борна–Оппенгеймера.

Исторически данное приближение стало одним из важнейших результатов раннего этапа развития квантовой механики. Оно позволило перейти от формально точного, но практически непригодного полного уравнения Шрёдингера к иерархической схеме описания молекулы, в которой электронная, колебательная и вращательная задачи рассматриваются последовательно. Благодаря этому приближение Борна–Оппенгеймера фактически стало фундаментом современной квантовой химии, молекулярной физики и спектроскопии высокого разрешения.

1.2.2 Разделение полной молекулярной задачи

Пусть $\mathbf{r}$ обозначает совокупность электронных координат, а $\mathbf{R}$ — совокупность координат атомных ядер. Тогда полная волновая функция молекулы имеет вид $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ и удовлетворяет стационарному уравнению

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}). \tag{1.12}$$

В рамках приближения Борна–Оппенгеймера предполагается, что полную волновую функцию можно представить в виде произведения электронной и ядерной частей:

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \tag{1.13}$$

Здесь электронная функция $\psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ зависит от координат ядер параметрически: при решении электронной задачи положения ядер фиксируются, а их координаты входят в уравнение лишь как внешние параметры. Ядерная функция $\chi(\mathbf{R})$ описывает уже более медленное движение самих ядер.

Подстановка такого разложения в полное уравнение Шрёдингера приводит к естественному разделению задачи на два этапа. Сначала решается электронное уравнение при фиксированной конфигурации ядер:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}), \tag{1.14}$$

где $\hat{H}_{el}$ включает кинетическую энергию электронов, электрон-электронное взаимодействие, электрон-ядерное взаимодействие и межъядерное отталкивание как параметрическую величину. Для каждой фиксированной конфигурации ядер получается собственное значение $E_{el}(\mathbf{R})$, которое зависит от геометрии молекулы.

Далее найденная электронная энергия используется в уравнении для ядерного движения:

$$\left[-\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 + E_{el}(\mathbf{R})\right]\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}), \tag{1.15}$$

если не учитывать более тонкие поправки, возникающие из-за неполного разделения электронного и ядерного движения. Тем самым исходная многочастичная задача заменяется последовательным решением электронной и ядерной задач, что делает возможным практический анализ молекулярных состояний.

1.2.3 Потенциальные поверхности энергии и их роль

Функция $E_{el}(\mathbf{R})$, получаемая как результат решения электронного уравнения, называется потенциальной поверхностью энергии. Именно она определяет, в каком эффективном поле движутся ядра, а значит, задаёт геометрию молекулы, её колебательные свойства и значительную часть наблюдаемой спектроскопической структуры.

Минимум потенциальной поверхности соответствует равновесной конфигурации молекулы. В окрестности этого минимума движение ядер может быть

рассмотрено как малые отклонения от равновесия, что приводит к введению нормальных координат и гармоническому приближению для колебаний. Кривизна поверхности вблизи минимума определяет гармонические частоты, а члены более высокого порядка описывают ангармоничность и взаимодействие колебательных мод.

Если в системе существует несколько электронных состояний, то каждому из них соответствует своя потенциальная поверхность. В большинстве спектроскопических задач высокого разрешения рассматривается движение ядер на одной выбранной электронной поверхности, обычно соответствующей основному электронному состоянию. Именно в этом случае приближение Борна–Оппенгеймера проявляет свою наибольшую эффективность.

Следует подчеркнуть, что в молекулярной спектроскопии потенциальная поверхность энергии является не просто промежуточной математической конструкцией, а фактически центральным объектом описания внутренней динамики молекулы. Через неё определяются равновесные структурные параметры, колебательные уровни, резонансные взаимодействия и, в конечном счёте, положение наблюдаемых спектральных линий.

1.2.4 Адиабатическое приближение и структура молекулярной энергии

При использовании приближения Борна–Оппенгеймера молекулярную энергию естественно рассматривать как величину, распадающуюся на несколько компонент, соответствующих различным типам движения. В первом приближении полная энергия молекулы может быть представлена как сумма электронного, колебательного и вращательного вкладов. Такое разложение не является строго точным, однако именно оно лежит в основе всей классификации молекулярных уровней и спектров.

Сначала формируется электронная структура молекулы, определяемая решением электронной задачи. Затем на фиксированной электронной поверхности возникают колебательные уровни, связанные с движением ядер относительно равновесной конфигурации. Наконец, каждый колебательный уровень расщепляется на вращательные подуровни. Именно эта иерархия масштабов энергии

делает возможным последовательное построение молекулярного гамильтониана и поэтапный анализ спектров.

Такой подход особенно важен для колебательно-вращательной спектроскопии. Наблюдаемые в инфракрасных спектрах переходы, как правило, происходят в пределах одного электронного состояния и отражают изменение колебательных и вращательных квантовых чисел. Следовательно, сам факт возможности анализировать эти переходы независимо от электронной структуры в значительной степени основан именно на приближении Борна–Оппенгеймера.

1.2.5 Математические основания и малый параметр

С формальной точки зрения приближение Борна–Оппенгеймера опирается на существование малого параметра, связанного с отношением массы электрона к характерной массе ядра. Благодаря этому полное уравнение Шрёдингера может быть исследовано асимптотически, а электронное и ядерное движения оказываются разделимыми в нулевом порядке по указанному малому параметру.

Именно в этом смысле приближение Борна–Оппенгеймера не является лишь качественным рассуждением о “быстрых” электронах и “медленных” ядрах, а представляет собой вполне определённую схему последовательного приближения. В первом порядке получаются разделённые электронная и ядерная задачи. В более высоких порядках возникают поправки, связанные с тем, что электронная волновая функция всё же зависит от координат ядер не только параметрически, но и через производные по этим координатам.

Эти дополнительные члены обычно малы, однако в ряде случаев они могут оказывать заметное влияние на спектр. Поэтому в прикладной спектроскопии важно не только использовать приближение Борна–Оппенгеймера как исходный уровень описания, но и понимать границы его применимости.

1.2.6 Нарушение приближения и неадиабатические эффекты

Хотя приближение Борна–Оппенгеймера чрезвычайно эффективно, оно не является строго точным. Основная причина заключается в том, что электронная функция зависит от координат ядер, а потому при действии ядерного кинетического оператора появляются дополнительные члены, связывающие разные электронные состояния. Эти члены и образуют так называемые неадиабатические связи.

В обычных условиях, когда электронные состояния хорошо разделены по энергии, такие связи малы, и ими можно пренебречь. Однако ситуация меняется, если потенциальные поверхности сближаются или пересекаются. В этом случае разделение электронного и ядерного движения ухудшается, а простая одноповерхностная картина становится недостаточной. Подобные эффекты особенно важны в фотохимии, в теории элементарных реакций, а также при анализе некоторых тонких спектроскопических особенностей высоковозбуждённых состояний.

Для задач, связанных с высокоразрешённой инфракрасной спектроскопией устойчивых молекул в основном электронном состоянии, нарушение приближения Борна–Оппенгеймера обычно не является определяющим. Тем не менее именно понимание существования таких поправок объясняет, почему даже очень точные эффективные гамильтонианы следует рассматривать как приближённые модели, а не как абсолютно полное описание молекулярной динамики.

1.2.7 Значение приближения Борна–Оппенгеймера для молекулярной спектроскопии

Для молекулярной спектроскопии приближение Борна–Оппенгеймера имеет принципиальное значение. Именно оно позволяет перейти от общей многочастичной задачи к последовательному описанию электронных, колебательных и вращательных состояний, что делает возможной интерпретацию

экспериментальных спектров в терминах квантовых чисел и эффективных спектроскопических параметров.

В частности, после фиксации электронной поверхности энергии задача сводится к исследованию движения ядер. Далее вводятся нормальные координаты, строится колебательный гамильтониан, а затем учитывается вращательное движение и его связь с колебаниями. Именно в этой логике формируются как строгие квантово-механические, так и полуэмпирические методы анализа спектров высокого разрешения.

Таким образом, приближение Борна–Оппенгеймера выступает не просто как техническое упрощение исходного уравнения Шрёдингера, а как фундаментальный принцип организации молекулярной теории. Оно связывает электронную структуру молекулы с её ядерной динамикой и тем самым создаёт теоретическую основу для последующего рассмотрения колебательных состояний, колебательно-вращательного взаимодействия и построения эффективных гамильтонианов, используемых в практической спектроскопии.

В дальнейшем, опираясь на данное приближение, можно перейти к описанию колебательного движения ядер в окрестности равновесной конфигурации молекулы. Именно этот этап приводит к введению нормальных координат, колебательных волновых функций и, в конечном счёте, к матричному представлению молекулярного гамильтониана, необходимому для анализа экспериментальных спектров.

1.3 Теория изотопозамещения

В задачах молекулярной спектроскопии под изотопозамещением понимают замену одного или нескольких ядер молекулы их изотопами при сохранении химического состава и электронной структуры. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера такая замена не изменяет электронную потенциальную поверхность как функцию декартовых координат ядер, поскольку зарядовое распределение ядер остается тем же. Однако массы ядер входят в оператор кинетической энергии, поэтому меняются моменты инерции, нормальные координаты, частоты нормальных колебаний, кориолисовы параметры и, как следствие, положения и интенсивности колебательно-вращательных линий.

Именно это обстоятельство делает изотопологи одновременно близкими к “материнской” молекуле и достаточно различными, чтобы их спектры давали дополнительную информацию о внутримолекулярной динамике [4—6; 15].

Для основной модификации молекулы ядерная часть гамильтониана в декартовых координатах может быть записана в виде

$$\hat{H} = \sum_{N,\alpha} \frac{\hat{P}_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x), \tag{1.16}$$

где m_N — масса N-го ядра, $\hat{P}_{N\alpha}$ — соответствующая компонента оператора импульса, x — совокупность декартовых координат ядер, а $V(x)$ — потенциальная энергия молекулы. Для изотополога аналогичный оператор имеет вид

$$\hat{H}' = \sum_{N,\alpha} \frac{\hat{P}_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x) = \hat{H} + \Delta\hat{T}, \tag{1.17}$$

где

$$\Delta\hat{T} = \sum_{N,\alpha} \left(\frac{1}{2m'_N} - \frac{1}{2m_N} \right) \hat{P}_{N\alpha}^2. \tag{1.18}$$

Тем самым изотопический эффект в первом приближении сводится к изменению кинетической части гамильтониана. Потенциальная функция в декартовом представлении считается общей для всех изотопологов, а различия возникают при переходе к масс-зависимым координатам, в которых решается колебательно-вращательная задача [16].

Практическая теория изотопозамещения строится на сравнении двух систем координат: системы, связанной с основной модификацией молекулы, и системы, связанной с изотопологом. При замене масс изменяется положение центра масс и, в общем случае, ориентация главных осей инерции. Поэтому даже если равновесная геометрия молекулы в декартовом пространстве считается неизменной, координаты ядер в молекулярно-фиксированной системе изотополога оказываются другими. Это особенно важно для несимметричного изотопозамещения: например, переход от H_2S или D_2S к HDS сопровождается понижением симметрии и поворотом молекулярной системы координат, что непосредственно отражается на структуре гамильтониана и на виде оператора дипольного момента [12].

Связь между нормальными координатами основной модификации и изотополога можно представить в виде разложения

$$Q_\lambda = \sum_\mu a_{\mu\lambda} Q'_\mu + \sum_{\mu\nu} a^\lambda_{\mu\nu} Q'_\mu Q'_\nu + \ldots, \tag{1.19}$$

где коэффициенты $a_{\mu\lambda}$ и $a^\lambda_{\mu\nu}$ определяются массами ядер, формами нормальных колебаний и выбором молекулярно-фиксированных осей. В гармоническом приближении эти коэффициенты позволяют связать частоты изотополога с частотами основной модификации. В более высоких порядках они задают преобразование кубичных, квартичных и последующих членов потенциальной функции. Поэтому в нормальных координатах параметры разложения потенциальной энергии становятся изотопически зависимыми, хотя сама поверхность $V(x)$ в приближении Борна–Оппенгеймера является общей.

Если потенциальная энергия в окрестности равновесной конфигурации представлена в виде

$$V = \frac{1}{2}\sum_i \omega_i^2 Q_i^2 + \frac{1}{6}\sum_{ijk} K_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24}\sum_{ijkl} K_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \ldots, \tag{1.20}$$

то замена $Q_i \to Q'_i$ приводит к новому набору величин ω'_i, K'_{ijk}, K'_{ijkl} и т.д. На уровне гармонического приближения это эквивалентно изменению матрицы кинетической энергии в задаче Вильсона GF; силовая матрица в внутренних или декартовых координатах при этом сохраняется, а матрица G изменяется вследствие замены масс. Поэтому характерные изотопические сдвиги частот могут быть оценены уже из векового уравнения для нормальных колебаний. Классические соотношения для вибрационных изотопических эффектов показывают, что отдельные частоты зависят от силового поля, тогда как некоторые комбинации частот, масс и моментов инерции обладают более универсальным характером [4; 17].

Изменение моментов инерции приводит также к изменению вращательных постоянных

$$A' = \frac{h}{8\pi^2 c I'_a}, \qquad B' = \frac{h}{8\pi^2 c I'_b}, \qquad C' = \frac{h}{8\pi^2 c I'_c}. \tag{1.21}$$

Для тяжелого изотопозамещения, особенно при замене водорода дейтерием, эффект оказывается значительным: возрастают моменты инерции и, как правило, уменьшаются вращательные постоянные. Поэтому линии изотополога

смещаются не только из-за изменения колебательной энергии, но и вследствие перестройки вращательной структуры. В асимметричных волчках это дополнительно влияет на параметр асимметрии и на степень смешивания базисных функций с различными значениями K_a и K_c.

Не менее важным следствием изотопозамещения является изменение симметрии молекулы. Если замена проводится в эквивалентной позиции и не нарушает точечную группу, то правила отбора и типы полос сохраняются, хотя численные значения спектроскопических параметров меняются. Если же замена понижает симметрию, часть вырождений снимается, ранее эквивалентные колебания становятся неэквивалентными, а некоторые переходы, запрещенные или слабые в материнской молекуле, могут проявляться в спектре изотополога. Для молекул типа XY_4 это особенно заметно при переходе от сферического волчка к изотопологам более низкой симметрии; для молекул типа XY_2 примером служит переход $H_2S \to HDS$, при котором изменяются и симметрия, и ориентация главных осей инерции [11; 12; 18].

Теория изотопозамещения используется не только для предсказания положений линий, но и для анализа их интенсивностей. В колебательно-вращательной спектроскопии интенсивности определяются матричными элементами оператора дипольного момента. В декартовом представлении поверхность дипольного момента, как и потенциальная поверхность, в приближении Борна–Оппенгеймера является общей для изотопологов. Однако ее разложение по нормальным координатам и проекции на молекулярно-фиксированные оси изменяются. Если для материнской молекулы

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^e + \sum_i \mu_\alpha^i Q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \mu_\alpha^{ij} Q_i Q_j + \ldots, \tag{1.22}$$

то для изотополога необходимо учитывать как преобразование нормальных координат, так и возможный поворот осей:

$$\mu'_\alpha = \sum_\beta K_{\alpha\beta}(Q') \left(\mu_\beta^e + \sum_i \mu_\beta^i Q_i(Q') + \frac{1}{2}\sum_{ij} \mu_\beta^{ij} Q_i(Q') Q_j(Q') + \ldots \right). \tag{1.23}$$

Отсюда следуют изотопические соотношения между параметрами эффективного дипольного момента. Именно эти соотношения позволяют использовать хорошо изученную основную модификацию как источник исходной информации для расчета интенсивностей менее изученных изотопологов [19; 20].

В настоящей работе этот подход имеет принципиальное значение. При исследовании изотопологов сероводорода и тетрагидридов элементов IV группы экспериментальная смесь может содержать несколько изотопических модификаций, а их парциальные давления не всегда могут быть определены напрямую с требуемой точностью. Тогда используется обратная схема: параметры эффективного дипольного момента изотополога оцениваются из параметров материнской молекулы, после чего рассчитанные интенсивности сравниваются с экспериментальными. Масштабный множитель между рассчитанными и измеренными интенсивностями дает возможность оценить относительное содержание изотополога в газовой смеси. Такой прием был реализован в работах по D_2S и HDS, где изотопические соотношения использовались при анализе полосы ν_2 и при определении параметров эффективного дипольного момента [11; 12].

Для молекул высокой симметрии роль изотопозамещения проявляется несколько иначе. В изотопологах типа $^{M}GeH_4$ или $^{M}SiH_4$, где заменяется центральное ядро, точечная группа T_d сохраняется, но меняются массы, частоты и параметры эффективного гамильтониана. Это дает возможность согласованно анализировать несколько изотопологов в рамках одной потенциальной модели и уточнять параметры колебательной структуры. Если же изотопозамещение затрагивает периферийные атомы, симметрия обычно понижается, что требует дополнительного учета расщеплений, новых правил отбора и преобразований базисных функций. В обоих случаях информация об изотопологах служит дополнительным ограничением для потенциальной поверхности и для эффективных моделей, используемых при расчете спектров [18; 21].

Таким образом, теория изотопозамещения связывает спектроскопические параметры разных изотопических модификаций одной молекулы через общность потенциальной и дипольной поверхностей и через явную зависимость ядерной динамики от масс. Она позволяет переносить информацию от хорошо изученной материнской молекулы к менее изученным изотопологам, оценивать частоты, вращательные постоянные, параметры эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента, а также контролировать состав изотопической газовой смеси по спектральным интенсивностям. По этой причине теория изотопозамещения является естественным связующим звеном между общими положениями колебательно-вращательной спектроскопии и практическими методами анализа спектров, которые используются в последующих главах.

1.4 Неприводимые тензорные операторы

1.4.1 Общее определение и связь с симметрией вращений

В задачах молекулярной спектроскопии операторный формализм используется не только для записи гамильтониана и оператора дипольного момента, но и для выявления их симметрийных свойств. При прямой записи через декартовы компоненты операторы быстро становятся громоздкими, особенно если необходимо учитывать вырождение колебаний, кориолисовы взаимодействия, центробежные искажения и резонансные связи между состояниями. Более удобной оказывается запись в терминах неприводимых тензорных операторов, то есть таких наборов операторных компонент, которые при вращениях преобразуются как одно неприводимое представление группы вращений. Такой подход восходит к теории углового момента и неприводимых тензорных наборов Фано–Ракаха и Вигнера [22—24] и в дальнейшем стал одним из стандартных инструментов теории колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул.

Пусть $\hat{T}^{(k)}_q$ обозначает компоненту сферического тензорного оператора ранга k, где $q = -k, -k+1, \ldots, k$. Набор $\{\hat{T}^{(k)}_q\}$ называется неприводимым, если при произвольном повороте системы координат Ω его компоненты преобразуются по закону

$$\hat{R}(\Omega)\hat{T}^{(k)}_q\hat{R}^{-1}(\Omega) = \sum_{q'=-k}^{k} D^{(k)}_{q'q}(\Omega)\hat{T}^{(k)}_{q'}, \tag{1.24}$$

где $\hat{R}(\Omega)$ — оператор поворота, а $D^{(k)}_{q'q}(\Omega)$ — матрица Вигнера ранга k. В эквивалентной форме это свойство можно задать через коммутационные соотношения с компонентами оператора углового момента:

$$[\hat{J}_z,\hat{T}^{(k)}_q] = \hbar q\hat{T}^{(k)}_q, \tag{1.25}$$

$$[\hat{J}_\pm,\hat{T}^{(k)}_q] = \hbar\sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}\,\hat{T}^{(k)}_{q\pm 1}. \tag{1.26}$$

Эти соотношения показывают, что компоненты тензорного оператора ведут себя при вращениях так же, как компоненты состояния с угловым моментом k. В частности, скалярный оператор соответствует рангу $k = 0$, векторный оператор — рангу $k = 1$, а квадрупольные и более высокие вклады описываются тензорами рангов $k = 2,3,\ldots$. Для молекулярного гамильтониана особенно важны скалярные комбинации, поскольку энергия изолированной молекулы не должна зависеть от ориентации молекулы в лабораторной системе координат. В то же время оператор дипольного момента является тензором первого ранга, и именно его симметрийные свойства определяют правила отбора и интенсивности инфракрасных переходов.

1.4.2 Тензорные произведения и матричные элементы

Основное преимущество неприводимой записи состоит в том, что произведение двух операторов можно сразу разложить на суммы операторов определенного ранга. Если $\hat{A}^{(k_1)}$ и $\hat{B}^{(k_2)}$ — два неприводимых тензорных оператора, то их связанное произведение записывается как

$$\left[\hat{A}^{(k_1)} \otimes \hat{B}^{(k_2)}\right]^{(k)}_{q} = \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle \hat{A}^{(k_1)}_{q_1} \hat{B}^{(k_2)}_{q_2}, \tag{1.27}$$

где $\langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle$ — коэффициенты Клебша–Гордана, а ранг результирующего оператора удовлетворяет условию $|k_1 - k_2| \leqslant k \leqslant k_1 + k_2$. При построении эффективного гамильтониана отбираются прежде всего те комбинации, которые в полной молекулярной группе дают скалярный вклад. Поэтому тензорная запись естественным образом связывает аналитический вид оператора с симметрией молекулы и позволяет заранее исключить запрещенные матричные элементы.

Вычисление матричных элементов тензорных операторов существенно упрощается благодаря теореме Вигнера–Эккарта. Для базиса, классифицированного по квантовым числам углового момента, матричный элемент можно представить в виде произведения чисто геометрического множителя и приведенного матричного элемента:

$$\langle J'M'|\hat{T}_q^{(k)}|JM\rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle J'||\hat{T}^{(k)}||J\rangle. \tag{1.28}$$

Первый множитель содержит только правила сложения угловых моментов и задает ориентационную часть задачи, а приведенный матричный элемент не зависит от проекций M и M'. В спектроскопии это разделение особенно важно: оно позволяет отделить универсальную вращательную часть от молекулярно-специфической информации, связанной с колебательными функциями, параметрами гамильтониана и параметрами эффективного дипольного момента.

Если вместо полной группы вращений используется конечная точечная группа молекулы, то аналогичная идея сохраняется. Состояния и операторы классифицируются по неприводимым представлениям Γ, а матричный элемент

$$\langle \Phi_f^{\Gamma_f} | \hat{O}^{\Gamma_O} | \Phi_i^{\Gamma_i} \rangle \tag{1.29}$$

может быть отличен от нуля только в том случае, если прямое произведение $\Gamma_f \otimes \Gamma_O \otimes \Gamma_i$ содержит полносимметричное представление. Для гамильтониана таким представлением является A_1, а для оператора дипольного момента — представление, по которому преобразуются компоненты вектора дипольного момента в данной точечной группе. Из этого непосредственно следуют симметрийные правила отбора, используемые при идентификации спектральных линий.

1.4.3 Применение в эффективных гамильтонианах и операторах дипольного момента

В полуэмпирическом анализе спектров высокого разрешения гамильтониан обычно не используется в исходном полном виде. Вместо него строится эффективный гамильтониан, действующий в ограниченном пространстве выбранных колебательно-вращательных состояний. Его можно представить как сумму операторных членов различного порядка:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_s h_s \hat{O}_s, \tag{1.30}$$

где h_s — подгоняемые спектроскопические параметры, а $\hat{O}_s$ — операторные структуры, построенные из компонент углового момента, колебательных координат, импульсов и операторов рождения и уничтожения. В тензорной форме каждый такой член записывается как скалярная комбинация неприводимых тензоров. Это позволяет систематически перечислять допустимые вклады заданного порядка, контролировать их симметрию и избегать избыточных параметров. Именно поэтому методы эффективных гамильтонианов и операторной теории возмущений тесно связаны с аппаратом неприводимых тензорных операторов [5; 7].

Аналогичный подход применяется к эффективному оператору дипольного момента, который определяет интенсивности колебательно-вращательных переходов. В общем виде лабораторная компонента дипольного момента записывается через компоненты, связанные с молекулярной системой координат, и направляющие косинусы:

$$\hat{P}_Z = \sum_{\alpha=x,y,z} k_{Z\alpha}\hat{\mu}_\alpha. \tag{1.31}$$

Компоненты $k_{Z\alpha}$ зависят от ориентации молекулы, а $\hat{\mu}_\alpha$ раскладываются по нормальным координатам:

$$\hat{\mu}_\alpha = \mu_\alpha^e + \sum_i \mu_\alpha^i Q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \mu_\alpha^{ij} Q_i Q_j + \dots. \tag{1.32}$$

В этой записи ориентационная часть, колебательная часть и симметрия оператора разделены. Первый член отвечает за чисто вращательные переходы, линейные по Q_i члены — за фундаментальные полосы, квадратичные члены — за обертоны и комбинационные полосы. При переходе к эффективному оператору дипольного момента выполняется унитарное преобразование того же типа, что и при построении эффективного гамильтониана, поэтому окончательные матричные элементы интенсивностей выражаются через набор эффективных параметров. Такая схема используется при определении абсолютных интенсивностей линий и при переносе информации между изотопологами на основе изотопических соотношений [19; 20].

1.4.4 Симметризация базисных функций

Для практического расчета спектра недостаточно только записать оператор в симметризованном виде. Необходимо также выбрать базисные функции, которые сами преобразуются по неприводимым представлениям молекулярной группы. В случае асимметричных и симметричных волчков вращательные функции часто строятся как линейные комбинации функций $|Jkm\rangle$ с противоположными значениями k. Такие комбинации известны как функции Ванга и позволяют сразу получить базис с определенной симметрией. В молекулах высокой симметрии, например в сферических волчках типа XY_4 с группой T_d, задача более сложна, поскольку вырожденные колебания требуют согласованного связывания нескольких угловых моментов и последующего разложения по неприводимым представлениям точечной группы [25].

Для молекул типа XY_4 симметризованную колебательную функцию в гармоническом приближении удобно записывать как тензорное произведение частей, относящихся к невырожденному, дважды вырожденному и трижды вырожденным колебаниям:

$$|v_1; v_2 l_2 \Gamma_2; v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}; n\Gamma\sigma\rangle = |v_1\rangle \left(|v_2 l_2 \Gamma_2\rangle \otimes |v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}\rangle\right)^{n\Gamma}_{\sigma} . \quad (1.33)$$

Здесь Γ_2, Γ_{34} и Γ обозначают симметрию соответствующих частей функции и полной функции, а σ фиксирует строку неприводимого представления. Часть функции, связанная с двумя трижды вырожденными колебаниями, может быть представлена через коэффициенты редукции группы O(3) к точечной группе молекулы:

$$|v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}\sigma_{34}\rangle = \sum_{m=-l}^{l} {}^{l(a)}G^{m}_{n_l\Gamma_{34}\sigma_{34}} \sum_{|l_3-l_4|\leqslant l\leqslant l_3+l_4} \left(|v_3 l_3\rangle \otimes |v_4 l_4\rangle\right)^{l}_{m} . \quad (1.34)$$

Коэффициенты ${}^{l(a)}G^{m}_{n_l\Gamma_{34}\sigma_{34}}$ выполняют роль матриц редукции: они переводят базис, естественный для непрерывной группы вращений, в базис, адаптированный к конечной точечной группе молекулы. В таком виде симметрия базиса, оператора и матричного элемента задается одной и той же

групповой схемой. Это особенно важно для анализа молекул высокой симметрии, где одно и то же невозмущенное колебательное состояние может расщепляться на несколько подуровней различной симметрии, а резонансные взаимодействия допустимы только между состояниями совместимой симметрии.

1.4.5 Значение метода для задач настоящей работы

В настоящей работе аппарат неприводимых тензорных операторов важен в двух аспектах. Во-первых, он задает общий язык для построения эффективных гамильтонианов и операторов дипольного момента, которые используются при описании положений и интенсивностей линий. Для асимметричных волчков, таких как изотопологи сероводорода, это проявляется в выборе допустимых операторных членов, в классификации уровней по симметрии и в записи матричных элементов, отвечающих за полосы различного типа. При анализе полосы ν_2 молекул D_2S и HDS именно матричные элементы эффективного дипольного момента позволяют перейти от измеренных площадей линий к набору параметров, воспроизводящих абсолютные интенсивности.

Во-вторых, тензорный формализм особенно существенен для молекул высокой симметрии, рассматриваемых в диссертации. Для тетрагидридов элементов IV группы симметрия типа T_d приводит к вырожденным колебаниям и к характерным тетраэдрическим расщеплениям. Без симметризованных колебательных функций и без тензорного представления операторов построение матриц гамильтониана становится не только громоздким, но и менее прозрачным физически. Неприводимая запись позволяет заранее определить, какие блоки матрицы могут взаимодействовать, какие переходы разрешены симметрией и какие параметры действительно должны входить в модель. Тем самым она служит связующим звеном между общей теорией групп, эффективным гамильтонианом Уотсона, теорией изотопозамещения и практическим анализом спектров высокого разрешения.

Следовательно, неприводимые тензорные операторы являются не формальным математическим дополнением, а рабочим инструментом спектроскопического анализа. Они обеспечивают компактную запись операторов,

корректную симметризацию базиса, систематическое построение матричных элементов и строгий вывод правил отбора. Благодаря этому данный аппарат используется как при описании энергетической структуры, так и при анализе интенсивностей колебательно-вращательных переходов, что делает его необходимой частью методологической основы настоящей диссертационной работы.

Глава 2. Оригинальная часть работы

2.1 Решение обратной спектроскопической задачи для молекулы германа

В данном параграфе рассматривается молекула германа GeH_4 как представитель семейства молекул XY_4 с тетраэдрической симметрией T_d. Целью анализа являлось построение согласованного набора колебательных спектроскопических параметров и последующее предсказание центров колебательных полос для пяти стабильных изотопологов ${}^{M}GeH_4$ (M = 76,74,73,72,70) в области полиад с $N \leqslant 4$. Основой анализа послужили аналитически симметризованные колебательные функции и матричные элементы эффективного гамильтониана, полученные для молекул типа XY_4 [9; 10]. В отличие от обычного качественного описания спектра, здесь решалась именно обратная задача: по совокупности экспериментально известных центров полос восстанавливались гармонические частоты, ангармонические параметры, параметры тетраэдрического расщепления и параметры резонансного взаимодействия.

Актуальность такой задачи определяется тем, что герман, как и другие гидриды элементов четвертой группы, является удобным объектом для проверки моделей колебательной динамики молекул высокой симметрии. С одной стороны, GeH_4 сохраняет тетраэдрическую структуру и поэтому требует корректного учета симметрии T_d. С другой стороны, из-за большой массы центрального атома в спектре заметно проявляется локально-модовый характер растягивающих колебаний. Поэтому молекула германа позволяет одновременно проверить аналитический аппарат симметризованных функций, модель эффективного гамильтониана и приближения, связанные с локальными модами.

2.1.1 Симметризованный колебательный базис и гамильтониан

При описании молекул XY_4 принципиально важно использовать базисные функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы T_d. В

используемом подходе полная симметризованная колебательная функция записывается как произведение функции невырожденного осциллятора, функции дважды вырожденного осциллятора и симметризованной функции двух трижды вырожденных осцилляторов:

$$|v_1; v_2 l_2 \Gamma_2; v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}; n\Gamma\sigma\rangle = |v_1\rangle \left(|v_2 l_2 \Gamma_2\rangle \otimes |v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}\rangle\right)^{n\Gamma}_{\sigma}. \qquad (2.1)$$

Здесь v_i — колебательные квантовые числа, l_i — колебательные моменты вырожденных осцилляторов, Γ — тип симметрии состояния, а σ — строка соответствующего неприводимого представления. Такой способ записи удобен тем, что все матричные элементы гамильтониана могут быть представлены как аналитические функции спектроскопических параметров. Именно наличие аналитического базиса позволяет выполнить устойчивую подгонку параметров по центрам полос, а затем использовать найденные параметры для предсказания еще не измеренных уровней.

Матричный элемент эффективного колебательного гамильтониана представляется в виде

$$H^{n\Gamma, n'\Gamma'}_{vv'} = \widetilde{E}_v \delta_{vv'} \delta_{nn'} \delta_{\Gamma\Gamma'} + W^{n\Gamma, n'\Gamma'}_{vv'}. \qquad (2.2)$$

Первое слагаемое задает невозмущенную ангармоническую энергию состояния $v \equiv (v_1 v_2 v_3 v_4)$:

$$\begin{aligned} \widetilde{E}_v = & \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_{i,j \geqslant i} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(v_j + \frac{d_j}{2}\right) \\ & + \sum_{i,j \geqslant i, k \geqslant j} y_{ijk} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(v_j + \frac{d_j}{2}\right)\left(v_k + \frac{d_k}{2}\right) + \ldots . \end{aligned} \qquad (2.3)$$

Здесь ω_i — гармонические частоты, x_{ij} и y_{ijk} — ангармонические параметры, а d_i равно 1, 2 или 3 для невырожденного, дважды и трижды вырожденного колебания соответственно. Второе слагаемое $W^{n\Gamma, n'\Gamma'}_{vv'}$ описывает тетраэдрическое расщепление при $v = v'$ и резонансное взаимодействие при $v \neq v'$. Использование этого гамильтониана соответствует традиционному эффективному описанию сферических волчков [1; 25], но в настоящем анализе оно дополнено аналитическими выражениями для симметризованных функций и матричных элементов [9; 10].

2.1.2 Учет локально-модового характера растягивающих колебаний

Для GeH_4 существенным является эффект локальных мод. В предельном локально-модовом приближении масса центрального атома значительно превышает массу атомов водорода, а взаимодействие между различными растягивающими координатами мало по сравнению с собственно растягивающими силовыми постоянными. Поэтому для растягивающих частот справедливы соотношения

$$\omega_1 = \omega + 3\lambda, \qquad \omega_3 = \omega - \lambda, \tag{2.4}$$

где $|\lambda/\omega| \ll 1$. Для параметров, связанных с растягивающими модами, выполняется система приближенных соотношений

$$x_{11} \simeq \frac{1}{4}x_{13} \simeq \frac{5}{9}x_{33} \simeq -\frac{5}{3}G_{33} \simeq -5T_{33} \simeq \frac{1}{4}d_{1133} \simeq \frac{1}{16}d_{1333}. \tag{2.5}$$

Эти соотношения использовались не как жесткая замена экспериментального анализа, а как физическое ограничение, позволяющее выбрать устойчивый и интерпретируемый набор параметров. Для GeH_4 такая постановка особенно оправдана: найденное значение λ мало по сравнению с ω, что подтверждает выраженный локально-модовый характер растягивающей подсистемы [26—30].

2.1.3 Определение параметров для $^{76}GeH_4$

На первом этапе была рассмотрена наиболее полно изученная изотопическая модификация $^{76}GeH_4$. В качестве исходной информации использовались экспериментальные центры 31 колебательной полосы, полученные по результатам спектроскопии высокого разрешения [21; 31—35]. Значения центров некоторых «темных» полос, отмеченные звездочкой в табл. А.1, были оценены по анализу взаимодействующих состояний, но не использовались в процедуре подгонки.

В результате подгонки был получен набор из 27 колебательных спектроскопических параметров $^{76}GeH_4$. Он воспроизводит исходные экспериментальные центры полос со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 0.13$ см$^{-1}$. Для

центров шести полос, не включенных в подгонку, среднеквадратичное отклонение составляет 0.26 см$^{-1}$. Такое согласие показывает, что полученный набор параметров не только описывает использованные экспериментальные данные, но и обладает предсказательной способностью для близких по энергии состояний.

Использованные центры полос и найденные параметры приведены в приложении А.1, табл. А.1–А.2. На основе этих параметров был рассчитан список центров колебательных уровней $^{76}GeH_4$ для всех состояний с $N \leqslant 4$. Полный список вынесен в дополнительные материалы исходной статьи; фрагмент рассчитанных значений приведен в табл. А.4.

2.1.4 Изотопическое замещение и анализ $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$

Для остальных стабильных изотопологов германа объем экспериментальной информации меньше, чем для $^{76}GeH_4$. Поэтому при анализе $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$ дополнительно использовались соотношения теории изотопозамещения [16]. Для параметров одного типа можно записать приближенное соотношение

$$^{(M')}P_i = {}^{(M)}P_i + \alpha_i \frac{M' - M}{M}, \tag{2.6}$$

где $^{(M)}P_i$ и $^{(M')}P_i$ — одноименные параметры до и после изотопического замещения, а α_i — коэффициент, зависящий от типа параметра. Поскольку замещается только центральный атом германия, отношение $|(M' - M)/M|$ мало, и такая линейная аппроксимация оказывается достаточно точной.

Дополнительно было принято, что параметры тетраэдрического расщепления для разных изотопологов можно считать одинаковыми в пределах точности имеющихся данных. Поэтому соответствующие параметры для $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$ были связаны со значениями, полученными для $^{76}GeH_4$. В совместной подгонке использовались 77 экспериментальных центров полос четырех изотопологов [21; 31; 32; 36—42]. Итоговый набор из 42 варьируемых параметров воспроизводит эти данные со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 0.18$ см$^{-1}$. Полученные параметры приведены в табл. А.3.

Таким образом, для пяти стабильных изотопологов GeH_4 был получен согласованный набор спектроскопических параметров, описывающий известные центры полос и позволяющий предсказывать колебательную структуру молекулы в области полиад $N \leqslant 4$. Этот результат важен для дальнейшего моделирования спектров молекул высокой симметрии, уточнения параметров внутримолекулярной поверхности потенциальной энергии и подготовки расчетных списков линий для последующего высокоразрешенного анализа.

2.2 Решение обратной спектроскопической задачи для молекулы силана

В данном параграфе рассматривается молекула силана SiH_4, то есть третий, после метана и германа, представитель семейства молекул XY_4 с тетраэдрической симметрией T_d, для которого была решена обратная спектроскопическая задача в чисто колебательном приближении. Под обратной задачей здесь понимается восстановление набора эффективных спектроскопических параметров по совокупности экспериментально определенных центров полос и последующее использование этих параметров для расчета энергетической структуры изотопологов $^M SiH_4$ (M = 28,29,30) в области до 9000 см$^{-1}$.

Актуальность такой постановки задачи связана как с фундаментальными, так и с прикладными причинами. Силан и его изотопологи используются при моделировании атмосфер газовых гигантов и их спутников, прежде всего Юпитера, Сатурна и Титана [43—49]; линии SiH_4 также важны при интерпретации спектров околозвездных оболочек, в частности объекта IRC+10216 [50—52]. Кроме того, контроль содержания силана необходим в технологических процессах получения высокочистого кремния и тонких кремниевых пленок [53; 54]. Поэтому для таких задач требуются не только качественные сведения о спектре, но и надежные численные значения центров полос, ангармонических параметров, параметров резонансного взаимодействия и параметров тетраэдрического расщепления.

В современных исследованиях параметры поверхности потенциальной энергии могут быть получены двумя основными путями. Первый путь состоит в прямом квантово-химическом, или «ab initio», расчете [55—62]. Несмотря

на значительный прогресс вычислительных методов, для задач спектроскопии высокого разрешения точность таких расчетов, как правило, остается ниже точности полуэмпирического описания, основанного на экспериментальных данных. Второй путь заключается в определении параметров эффективного гамильтониана по измеренным спектральным характеристикам [1; 63—65]. Именно этот подход применялся в настоящей работе: из экспериментальных центров полос восстанавливались частоты гармонического приближения, ангармонические коэффициенты, параметры тетраэдрического расщепления и параметры резонансных взаимодействий.

2.2.1 Модель эффективного колебательного гамильтониана

Для молекул типа асимметричного и симметричного волчка аналитические формы базисных функций и матричных элементов гамильтониана хорошо известны [66—71]. Для молекул типа сферического волчка аналогичная задача существенно сложнее, поскольку необходимо учитывать неприводимые представления группы T_d и корректно строить симметризованный колебательный базис. В работе [25] были получены основные соотношения для низших состояний молекул XY_4, а в [9; 10] были построены аналитические выражения для симметризованных колебательных функций и матричных элементов, необходимые для анализа полиад вплоть до $N = 4$.

В используемом подходе симметризованная колебательная функция молекулы XY_4 записывается в виде произведения функции невырожденного осциллятора, функции дважды вырожденного осциллятора и симметризованной комбинации функций двух трижды вырожденных осцилляторов:

$$|v_1; v_2 l_2 \Gamma_2; v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}; n\Gamma\sigma\rangle = |v_1\rangle \left(|v_2 l_2 \Gamma_2\rangle \otimes |v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \Gamma_{34}\rangle\right)^{n\Gamma}_{\sigma} . \quad (2.7)$$

Здесь v_i обозначают колебательные квантовые числа, l_i — соответствующие колебательные моменты, Γ — тип симметрии состояния, а индекс σ задает строку неприводимого представления. При построении базиса используются методы теории неприводимых тензорных наборов [22—24]. Для части функции, связанной с двумя трижды вырожденными координатами, существенную роль играют коэффициенты редукции ${}^{l(a)}G^{m}_{n_l \Gamma_{34} \sigma_{34}}$, которые переводят функции группы $O(3)$

к функциям точечной группы T_d. Первоначально такие коэффициенты использовались в табличной форме [72—75]; аналитическая форма их записи была предложена в [76] и затем использована при построении полного набора функций в [9; 10].

Для заданного набора симметризованных функций матричный элемент эффективного колебательного гамильтониана можно представить как

$$H_{vv'}^{n\Gamma,n'\Gamma'} = \widetilde{E}_v \, \delta_{vv'}\delta_{nn'}\delta_{\Gamma\Gamma'} + W_{vv'}^{n\Gamma,n'\Gamma'}. \tag{2.8}$$

Первое слагаемое задает невозмущенную ангармоническую энергию состояния $v \equiv (v_1 v_2 v_3 v_4)$, которая в общем виде записывается как

$$\begin{aligned} \widetilde{E}_v = & \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \\ & + \sum_{i,j \geqslant i} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) \\ & + \sum_{i,j \geqslant i, k \geqslant j} y_{ijk} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \ldots . \end{aligned} \tag{2.9}$$

Здесь ω_i — гармонические частоты, x_{ij} и y_{ijk} — ангармонические параметры, d_i равно 1, 2 или 3 для невырожденного, дважды и трижды вырожденного колебания соответственно. Второе слагаемое $W_{vv'}^{n\Gamma,n'\Gamma'}$ описывает тетраэдрическое расщепление при $v = v'$ и резонансные взаимодействия при $v \neq v'$. Типичные выражения для матричных элементов $W_{vv'}^{n\Gamma,n'\Gamma'}$, использованные при построении эффективного колебательного гамильтониана, приведены в табл. 1–4.

2.2.2 Учет эффекта локальных мод

Молекула SiH_4 относится к классу молекул, для которых приближение локальных мод является существенным [26—30]. В предельном случае это означает, что масса центрального атома значительно превышает массу периферических атомов, а взаимодействие между различными растягивающими координатами и между растягивающими и деформационными координатами мало по сравнению с собственно растягивающими силовыми постоянными. В

Таблица 1 — Тетраэдрическое расщепление для полосы $3\nu_2 + 3\nu_4(F_1)$.

$3\nu_2 + 3\nu_4(F_1)$					
$l_2 = 3$,$l_4 = 3$	$l_2 = 3$,$l_4 = 1$	$l_2 = 3$,$l_4 = 3$	$l_2 = 1$,$l_4 = 1$	$l_2 = 1$,$l_4 = 3$	$l_2 = 1$,$l_4 = 3$
$9G_{22} + 12G_{44} - 4T_{44}$	0	0	$-\frac{24}{5}\sqrt{10}T_{24}$	0	$-\frac{24}{5}\sqrt{15}T_{24}$
	$9G_{22} + 2G_{44}$	$8\sqrt{6}T_{44}$	$\frac{72}{5}\sqrt{3}T_{24}$	$-\frac{24}{5}\sqrt{10}T_{24}$	$-\frac{72}{5}\sqrt{2}T_{24}$
		$9G_{22} + 12G_{44} + 12T_{44}$	$\frac{72}{5}\sqrt{2}T_{24}$	$\frac{24}{5}\sqrt{15}T_{24}$	$-\frac{48}{5}\sqrt{3}T_{24}$
			$G_{22} + 2G_{44} - \frac{144}{5}T_{24}$	$-\frac{16}{5}\sqrt{30}T_{24}$	$8\sqrt{6}(\frac{6}{5}T_{24} - T_{44})$
				$G_{22} + 12G_{44} - 4T_{44}$	$-\frac{48}{5}\sqrt{5}T_{24}$
					$G_{22} + 12G_{44}$ $-\frac{96}{5}T_{24} + 12T_{44}$

Таблица 2 — Тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия для полос $\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4(F_1)$.

$\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4(F_1)$					$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4(F_1)$	
$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 1, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 1, l_4 = 1$
$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-8T_{23} - 8T_{24} + 12T_{33}$ $+\frac{8}{3}S_{34} + 4T_{34}$	$\frac{1}{5}\sqrt{10}(8T_{23} + 8T_{24}$ $-12T_{33} - 2T_{34}$ $+3G_{34} - \frac{49}{12}S_{34})$	$-\frac{8}{3}i\sqrt{6}T_{23}$	0	$\frac{1}{5}\sqrt{15}(+\frac{13}{4}S_{34} - 8T_{24}$ $+12T_{33} + 2G_{34}$ $+\frac{16}{3}T_{34} - 8T_{23})$	0	0
	$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-\frac{28}{5}T_{23} - 3G_{34}$ $-\frac{4}{5}T_{24} + \frac{14}{3}S_{34}$	$\frac{16}{15}i\sqrt{15}T_{23}$	$-\frac{4}{5}\sqrt{30}(T_{23} + T_{24})$	$\frac{4}{5}\sqrt{6}(T_{23} + 3T_{24}$ $-5T_{33} - \frac{5}{6}T_{34})$	0	$-\frac{1}{20}\sqrt{15}K_{1333}$
		$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-\frac{16}{3}T_{23} + \frac{16}{3}T_{24} + 8T_{33}$ $-\frac{17}{3}S_{34} - \frac{8}{3}T_{34}$	$\frac{1}{3}i\sqrt{2}(4T_{34} - S_{34} - 2G_{34})$	$\frac{8}{5}i\sqrt{10}T_{23}$	0	0
			$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $+\frac{8}{3}(T_{23} + T_{34} - T_{24}$ $-2T_{33}) - \frac{13}{3}S_{34} + \frac{2}{3}G_{34}$	$-\frac{8}{5}\sqrt{5}(T_{23} + T_{24})$	$-\frac{1}{12}i\sqrt{6}K_{1333}$	0
				$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-\frac{32}{5}T_{23} - \frac{16}{5}T_{24} + 4T_{33}$ $+\frac{4}{3}S_{34} + 4T_{34} + 2G_{34}$	0	$-\frac{1}{20}\sqrt{10}K_{1333}$
					$G_{22} + 2G_{33} + 2G_{44}$ $-4T_{23} - 4T_{24}$ $-\frac{10}{3}S_{34} - G_{34}$	$4i\sqrt{3}(T_{23} - T_{24})$
						$G_{22} + 2G_{33} + 2G_{44}$ $+4T_{23} + 4T_{24}$ $+\frac{2}{3}S_{34} - 4T_{34} + G_{34}$

Таблица 3 — Тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия для A_1-подуровней состояний $4\nu_2+\nu_3+\nu_4$, $4\nu_1+2\nu_2+3\nu_4$, $2\nu_2+\nu_3+3\nu_4$, $\nu_3+5\nu_4$ и $\nu_2+5\nu_4$.

$4\nu_2+\nu_3+\nu_4$			$4\nu_1+2\nu_2+3\nu_4$	$2\nu_2+\nu_3+3\nu_4$					$\nu_3+5\nu_4$				$\nu_2+5\nu_4$
$l_2=4,l_3=1,l_4=1$	$l_2=2,l_3=1,l_4=1$	$l_2=0,l_3=1,l_4=1$	$l_2=0,l_3=0,l_4=3$	$l_2=2,l_3=1,l_4=3$	$l_2=2,l_3=1,l_4=1$	$l_2=0,l_3=1,l_4=3$	$l_2=0,l_3=1,l_4=1$	$l_2=2,l_3=1,l_4=3$	$l_2=0,l_3=1,l_4=5$	$l_2=0,l_3=1,l_4=5$	$l_2=0,l_3=1,l_4=3$	$l_2=0,l_3=1,l_4=1$	$l_2=0,l_3=0,l_4=3$
$16G_{22}+2G_{33}$ $+2G_{44}+\frac{2}{3}S_{34}$ $+6T_{34}+G_{34}$	$-16(T_{23}+T_{24})$	0	0	$\frac{41}{32}\sqrt{\frac{2}{5}}d_{24t}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}d_{24t}$	0	0	$-\frac{41}{32}\sqrt{\frac{1}{3}}d_{24t}$	0	0	0	0	0
	$4G_{22}+2G_{33}$ $+2G_{44}+\frac{2}{3}S_{34}$ $+6T_{34}+G_{34}$	0	0	$\sqrt{\frac{15}{2}}d_{24s}$	$-\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{5}}d_{24t}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}d_{24t}$	0	0	0	0	0	0	0
		$2G_{33}+2G_{44}$ $+\frac{20}{9}S_{34}+2G_{34}$	0	$-\frac{23}{15}\sqrt{\frac{1}{5}}d_{24t}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}d_{24t}$	0	$\sqrt{10}d_{24s}$	$-\frac{25}{48}d_{24t}$	0	0	0	0	0
			$12G_{44}+24T_{44}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{\sqrt{2}}d_{24s}$
				$4G_{22}+2G_{33}$ $+12G_{44}+\frac{159}{16}T_{44}$ $+\frac{281}{160}S_{34}+\frac{489}{160}T_{34}$ $-\frac{51}{32}G_{34}$	$-\frac{1}{20}\sqrt{\frac{3}{2}}(290T_{44}$ $+53T_{34}+23S_{34})$	$\frac{29}{2}T_{23}+\frac{159}{10}T_{24}$	$-\frac{46}{5}\sqrt{6}T_{24}$	$\frac{1}{32}\sqrt{5}\left(6T_{44}+\frac{127}{20}S_{34}\right.$ $\left.-\frac{67}{5}T_{34}-43G_{34}\right)$	$-\frac{295}{64}\sqrt{\frac{1}{21}}d_{24t}$	$-\frac{1}{64}\sqrt{15}d_{24t}$	$\frac{53}{80}\sqrt{\frac{1}{6}}d_{24t}$	$-\frac{23}{20}\sqrt{\frac{1}{14}}d_{24t}$	0
					$4G_{22}+2G_{33}$ $+2G_{44}+\frac{6}{5}S_{34}$ $+\frac{54}{5}T_{34}+G_{34}$	$-\frac{48}{5}\sqrt{6}T_{24}$	$16\left(T_{23}+\frac{3}{5}T_{24}\right)$	$\sqrt{30}\frac{1}{24}(17T_{34}-6T_{44}-5S_{34})$	0	0	$-\frac{9}{10}d_{24t}$	$\frac{2}{5}\sqrt{\frac{2}{3}}d_{24t}$	0
						$2G_{33}+12G_{44}$ $+12T_{44}+2S_{34}$ $+6T_{34}+3G_{34}$	$-4\sqrt{6}(2T_{44}+T_{34})$	$\frac{1}{2}\sqrt{5}(T_{23}-17T_{24})$	0	0	$\frac{3}{\sqrt{2}}d_{24s}$	0	0
							$2G_{33}+2G_{44}$ $+12S_{34}-2G_{34}$	$-10\sqrt{\frac{10}{3}}T_{24}$	0	0	0	$\sqrt{7}d_{24s}$	0
								$4G_{22}+2G_{33}$ $+12G_{44}-\frac{167}{48}T_{44}$ $+\frac{665}{32}S_{34}-\frac{985}{32}T_{34}$ $+\frac{1}{32}G_{34}$	$-\frac{121}{192}\sqrt{\frac{5}{21}}d_{24t}$	$-\frac{91}{64}\sqrt{\frac{1}{5}}d_{24t}$	$-\frac{17}{48}\sqrt{\frac{2}{3}}d_{24t}$	$-\sqrt{\frac{5}{14}}\frac{5}{12}d_{24t}$	0
									$2G_{33}+30G_{44}$ $+20T_{44}+\frac{95}{18}S_{34}$ $+\frac{35}{6}T_{34}-\frac{15}{4}G_{34}$	$\sqrt{35}\left(\frac{20}{7}T_{44}+\frac{1}{24}S_{34}\right.$ $\left.-\frac{1}{6}T_{34}-\frac{3}{4}G_{34}\right)$	$-\sqrt{14}\left(\frac{40}{7}T_{44}+\frac{5}{9}S_{34}-\frac{20}{21}T_{34}\right)$	$40\sqrt{\frac{2}{5}}T_{44}$	0
										$2G_{33}+30G_{44}$ $-20T_{44}+\frac{23}{6}S_{34}$ $-\frac{21}{2}T_{34}+\frac{11}{4}G_{34}$	$\sqrt{10}\left(8T_{44}-\frac{1}{3}S_{34}+\frac{4}{3}T_{34}\right)$	$8\sqrt{\frac{10}{7}}T_{44}$	0
											$2G_{33}+12G_{44}$ $+28T_{44}+\frac{20}{9}S_{34}$ $+\frac{80}{3}T_{34}+3G_{34}$	$-\sqrt{21}\left(\frac{208}{21}T_{44}+\frac{24}{7}T_{34}\right)$	0
												$2G_{33}+2G_{44}$ $+\frac{52}{3}S_{34}-2G_{34}$	0
													$12G_{44}-56T_{44}$

Таблица 4 — Тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия для набора полос $4\nu_3$, $\nu_1+3\nu_3$, $2\nu_1+2\nu_3$, $3\nu_1+\nu_3(F_2)$.

$4\nu_3(F_2)$		$\nu_1+3\nu_3(F_2)$		$2\nu_1+2\nu_3(F_2)$	$3\nu_1+\nu_3(F_2)$
$l_3=4$	$l_3=2$	$l_3=3$	$l_3=1$	$l_3=2$	$l_3=1$
$20G_{33}-\frac{156}{7}T_{33}$	$40\frac{\sqrt{6}}{7}T_{33}$	$-3\frac{\sqrt{35}}{140}F_{1333}$	$-3\frac{\sqrt{210}}{70}F_{1333}$	0	0
	$6G_{33}-\frac{152}{7}T_{33}$	$\sqrt{\frac{6}{35}}F_{1333}$	$\frac{13\sqrt{35}}{140}F_{1333}$	$-\frac{\sqrt{7}}{2}F_{1333}$	0
		$12G_{33}+12T_{33}$	$-8\sqrt{6}T_{33}$	$-\frac{\sqrt{30}}{10}F_{1333}$	0
			$2G_{33}$	$-\frac{1}{\sqrt{5}}F_{1333}$	$-\frac{\sqrt{15}}{2}F_{1333}$
				$6G_{33}-8T_{33}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}F_{1333}$
					$2G_{33}$

таком приближении для растягивающих частот выполняются соотношения

$$\omega_1 = \omega + 3\lambda, \qquad \omega_3 = \omega - \lambda, \tag{2.10}$$

где $|\lambda/\omega| \ll 1$. Кроме того, параметры, отвечающие за ангармонизм и локально-модовое расщепление, связаны приближенными соотношениями

$$x_{11} \simeq \frac{1}{4}x_{13} \simeq \frac{5}{9}x_{33} \simeq -\frac{5}{3}G_{33} \simeq -5T_{33} \simeq \frac{1}{4}d_{1133} \simeq \frac{1}{16}d_{1333}. \tag{2.11}$$

В реальной молекуле эти равенства не являются строгими, поскольку растягивающие и деформационные колебания взаимодействуют. Тем не менее анализ показывает, что для $^{28}SiH_4$ суммы $x_{12} + 3x_{14}/2$ и $x_{23} + 3x_{34}/2$ отличаются достаточно мало, чтобы локально-модовая интерпретация оставалась применимой. По результатам подгонки для $^{28}SiH_4$ получены значения $x_{12} + 3x_{14}/2 = -13.055$ см$^{-1}$ и $x_{23} + 3x_{34}/2 = -15.390$ см$^{-1}$. Отсюда следует, что параметр λ для SiH_4 больше, чем для GeH_4, однако остается малым по сравнению с основной растягивающей частотой. Это подтверждает возможность использовать локально-модовые соотношения как физическое ограничение при выборе набора спектроскопических параметров.

2.2.3 Определение параметров для $^{28}SiH_4$

Для основного изотополога $^{28}SiH_4$ в качестве исходной информации использовались 49 экспериментальных центров полос, опубликованных в работах [18; 77—84], а также 23 центра полос из базы STDS, использованные с пониженным весом [85]. Эти данные позволили определить набор колебательных спектроскопических параметров, включающий гармонические частоты, ангармонические коэффициенты, параметры тетраэдрического расщепления и параметры резонансных взаимодействий. Взвешенная подгонка выполнена методом наименьших квадратов с учетом аналитических матричных элементов из [9; 10].

Полученный набор параметров воспроизводит исходные центры полос $^{28}SiH_4$ со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 0.28$ см$^{-1}$. Для проверки качества решения результаты были сопоставлены с расчетом [86], основанным на силовом поле [87]. Для этого набора параметров отклонение составляет

$d_{\mathrm{rms}} = 2.21$ см$^{-1}$, то есть более чем в восемь раз превышает значение, полученное в настоящем анализе. Такое сравнение показывает, что полуэмпирическое решение, основанное на экспериментальных центрах полос, лучше описывает известную колебательную структуру молекулы SiH_4 и должно надежнее предсказывать положения более высоких полос.

Дополнительным критерием физической корректности параметров служит выполнение локально-модовых соотношений. В найденном наборе параметры d_{1133} и d_{1333} согласуются с ожидаемыми оценками $d_{1133} \simeq 4x_{11}$ и $d_{1333} \simeq 16x_{11}$, тогда как в альтернативном наборе [86] эти соотношения нарушаются. Это важно не только для воспроизведения уже известных центров полос, но и для экстраполяции энергетической структуры в область, где прямые экспериментальные данные пока отсутствуют.

Использованные в подгонке центры полос и полученные спектроскопические параметры приведены в приложении А.2, табл. А.5–А.7.

На основе найденных параметров был рассчитан полный набор центров колебательных полос $^{28}SiH_4$ до 9000 см$^{-1}$ для всех состояний с полиадным числом $N \leqslant 4$. В итоговый список вошло 2125 центров полос для данного изотополога. Поскольку в статье полный список вынесен в дополнительные материалы, в тексте диссертации оставлена таблица-заглушка с указанием структуры будущей таблицы.

2.2.4 Изотопическое замещение и анализ $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$

Для изотопологов $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ количество доступных экспериментальных центров полос меньше, чем для $^{28}SiH_4$. Поэтому при их анализе дополнительно использовались соотношения теории изотопозамещения [16]. Пусть ω_i — гармонические частоты материнской молекулы, а ω'_k — частоты изотопически замещенной молекулы. Тогда связь между ними может быть записана в виде

$$\sum_i \omega_i^2 \alpha_i^k = \alpha_j^k {\omega'_k}^2, \tag{2.12}$$

где коэффициенты α_i^k определяются из условий преобразования нормальных координат. Матрица, связывающая нормальные координаты двух изотопологов,

удовлетворяет соотношению

$$\sum_k \alpha_i^k \alpha_j^k = A_{ij}, \tag{2.13}$$

а элементы A_{ij} выражаются через массы ядер до и после замещения и через коэффициенты преобразования нормальных координат:

$$A_{ij} = \delta_{ij} - \sum_{N\beta} \frac{m'_N - m_N}{m'_N} l_{N\beta i} l_{N\beta j}. \tag{2.14}$$

В случае силана замещается центральный атом кремния, поэтому влияние изотопозамещения на параметры оказывается достаточно регулярным. Анализ этих соотношений приводит к простому приближенному правилу: для одноименных параметров P_n трех изотопологов выполняется

$$^{29}P_n \simeq \frac{1}{2}\left(^{28}P_n + {}^{30}P_n\right). \tag{2.15}$$

Это соотношение использовалось как дополнительное условие при совместной подгонке параметров $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$.

В расчет были включены 32 экспериментальных центра полос $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$, полученные из работ [18; 77—79]. Так как для этих изотопологов отсутствуют экспериментальные данные о некоторых растяжительно-деформационных комбинационных полосах, часть параметров была зафиксирована на значениях, найденных для $^{28}SiH_4$. К таким параметрам относятся x_{12}, x_{14}, x_{23}, x_{34}, G_{34}, T_{23}, T_{34} и S_{34}. Кроме того, на основании анализа статистических неопределенностей были дополнительно зафиксированы параметры x_{14}, d_{1333}, d_{2244s} и d_{2244t}. Остальные параметры варьировались в совместной процедуре наименьших квадратов.

В результате был получен набор из 18 варьируемых параметров, который воспроизводит 32 исходных центра полос двух изотопологов со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 0.06$ см$^{-1}$. Такая точность показывает, что совместное использование экспериментальных данных и изотопических ограничений позволяет устойчиво решить обратную задачу даже при ограниченном числе исходных полос.

Фрагмент рассчитанного списка колебательных уровней приведен в приложении А.2, табл. А.8.

Итогом анализа является согласованный набор спектроскопических параметров для трех стабильных изотопологов силана. Эти параметры позволяют

рассчитать 6375 центров колебательных полос различных симметрий, то есть по 2125 центров для каждого изотополога. Полученный список может использоваться как основа для дальнейшего моделирования высокоразрешенных спектров SiH_4, для уточнения параметров внутримолекулярной поверхности потенциальной энергии и для последующего построения более полных спектроскопических баз данных.

Выводы к главе 2

В настоящей главе решена обратная спектроскопическая задача для молекул германа и силана, относящихся к типу сферического волчка с тетраэдрической симметрией T_d. Использование аналитически симметризованного колебательного базиса и эффективного гамильтониана позволило определить согласованные наборы гармонических, ангармонических, резонансных параметров и параметров тетраэдрического расщепления. На их основе выполнено предсказание центров колебательных полос для стабильных изотопологов GeH_4 и SiH_4 в пределах рассматриваемых полиад.

Проведенный анализ показал, что совместное использование экспериментальных центров полос, симметрийных ограничений, локально-модовых соотношений и закономерностей изотопозамещения обеспечивает устойчивое определение параметров даже при неполном наборе исходных данных. Полученные результаты формируют основу для последующего моделирования колебательных и колебательно-вращательных спектров молекул высокой симметрии и уточнения их внутримолекулярных поверхностей потенциальной энергии.

Вместе с тем описание центров колебательных полос представляет лишь один уровень решения обратной спектроскопической задачи. Для перехода к непосредственному воспроизведению высокоразрешенного спектра необходимо определить положения отдельных колебательно-вращательных линий и их абсолютные интенсивности. В следующей главе эта задача рассматривается на примере дейтерированных изотопологов сероводорода, являющихся молекулами типа асимметричного волчка.

Глава 3. Анализ спектров дейтерированных изотопологов сероводорода в области полосы ν_2

В предыдущей главе обратная спектроскопическая задача рассматривалась на уровне колебательных центров полос молекул высокой симметрии. Настоящая глава продолжает это исследование применительно к высокоразрешенным колебательно-вращательным спектрам молекул типа асимметричного волчка. Основное внимание уделено фундаментальной деформационной полосе ν_2 дейтерированных изотопологов сероводорода $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

В отличие от анализа центров полос, рассматриваемая задача включает последовательное отнесение индивидуальных переходов, восстановление энергетической структуры возбужденного состояния (010), определение параметров эффективного гамильтониана и анализ абсолютных интенсивностей линий. Особое значение имеет учет водород-дейтериевого обмена в экспериментальном образце, вследствие которого парциальные давления отдельных изотопологов не могли быть заданы непосредственно и определялись с использованием соотношений теории изотопозамещения.

Материал главы объединяет два взаимосвязанных этапа исследования, выполненных по одним и тем же экспериментальным спектрам. Сначала рассматривается полоса ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$, после чего аналогичный подход применяется к монодейтерированным изотопологам $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$. Такое изложение позволяет последовательно сопоставить особенности спектров молекул симметрии C_{2v} и C_s, а также оценить применимость единой методики к определению положений и интенсивностей линий.

3.1 Анализ спектра молекулы $D_2{}^{32}S$ в области полосы ν_2

В данном параграфе рассматривается молекула дидейтерированного сероводорода $D_2{}^{32}S$, для которой была решена обратная спектроскопическая задача в области фундаментальной деформационной полосы ν_2. Под обратной задачей здесь понимается восстановление параметров эффективного гамильтониана по экспериментально проинтерпретированным положениям линий, уточнение

энергетической структуры состояния (010), а также определение параметров эффективного оператора дипольного момента по измеренным абсолютным интенсивностям линий. Основные результаты этого анализа опубликованы в работе [11].

Актуальность исследования D_2S связана с тем, что сероводород и его изотопологи представляют интерес для атмосферной оптики, планетологии, астрофизики и задач, связанных с серным циклом [88—91]. Кроме того, молекула H_2S относится к числу легких молекул типа асимметричного волчка, для которых колебательно-вращательные взаимодействия проявляются особенно заметно. Поэтому данные по дейтерированным изотопологам важны не только как самостоятельная спектроскопическая информация, но и как дополнительное ограничение при уточнении поверхности потенциальной энергии и поверхности дипольного момента. При этом для D_2S до настоящего анализа существовало ограниченное число работ по положениям линий в ИК-диапазоне [92—94], а данные об абсолютных интенсивностях были опубликованы только для растягивающих полос ν_1 и ν_3 [95]. Поэтому анализ фундаментальной полосы ν_2 был необходим как для расширения энергетической информации, так и для построения согласованного набора интенсивностей.

3.1.1 Экспериментальные условия и общий вид спектра

Спектры D_2S были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в лаборатории Технического университета Брауншвейга. Исходная область регистрации составляла 600–3000 см$^{-1}$, однако для настоящего анализа использовался диапазон 750–1200 см$^{-1}$, в котором локализована полоса ν_2. Эксперимент выполнялся для коммерческого образца D_2S с заявленной чистотой 97 %. Основные условия регистрации приведены в табл. 5.

Таблица 5 — Условия регистрации спектров $D_2{}^{32}S$, использованных при анализе полосы ν_2.

Спектр	Разрешение, см$^{-1}$	Число сканов	Диапазон, см$^{-1}$	Детектор	Делитель	L, м	Апертура, мм	T, °C	P, Па
I	0.003	1200	600–2200	MCT	KBr	163	1.70	23 ± 0.8	450
II	0.002	960	600–3000	MCT	KBr	4	1.15	23 ± 0.8	450

На рис. 3.1 показан общий вид экспериментальных спектров и рассчитанный спектр в области полосы ν_2. Видно, что в этой области хорошо выражены P- и R-ветви. Более детальные фрагменты спектра, использованные при отнесении линий, приведены на рис. 3.2. На фрагменте P-ветви неотнесенные линии в основном связаны с изотопологом $D_2{}^{34}S$, тогда как в области Q/R-ветвей заметен вклад линий $HD^{32}S$. Это обстоятельство связано с быстрым водород-дейтериевым обменом в образце: в течение длительной регистрации часть молекул D_2S переходила в HDS и H_2S из-за присутствия остаточных следов воды на стенках кюветы и окнах.

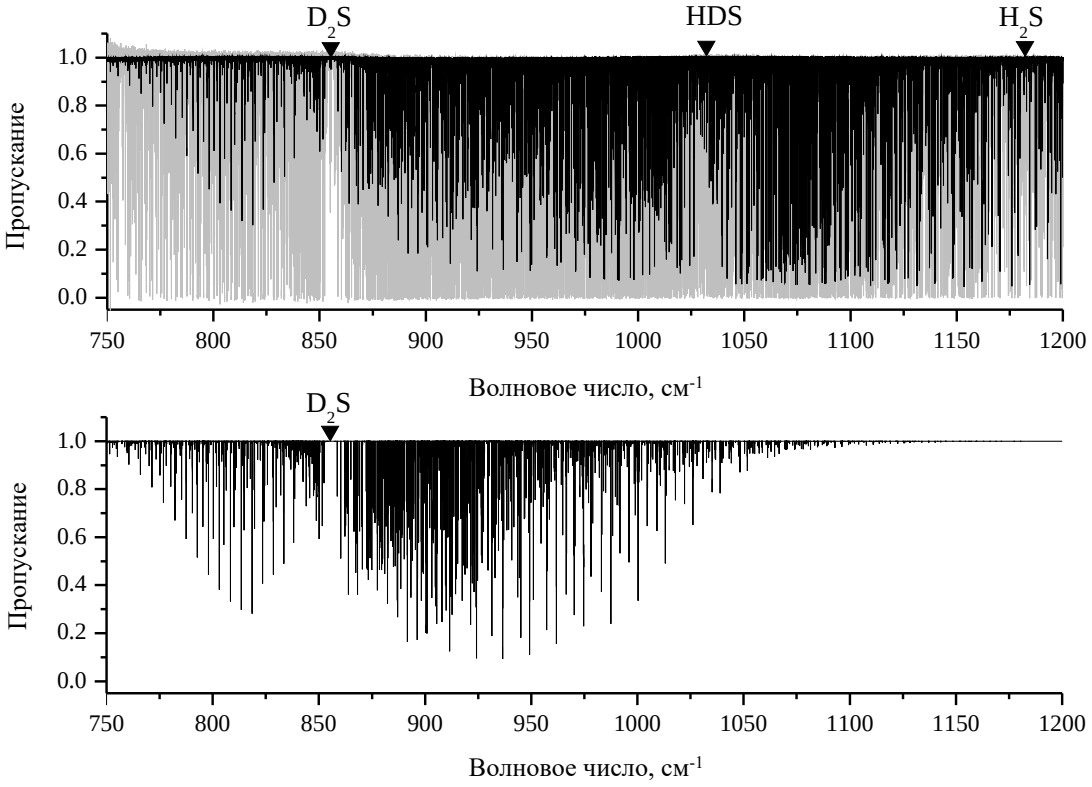

Рисунок 3.1 — Общий вид экспериментальных спектров $D_2{}^{32}S$ в области 750–1200 см$^{-1}$ и соответствующий рассчитанный спектр.

Интенсивность отдельной линии определялась из закона Бугера–Ламберта–Бера через площадь линии поглощения A_{line}, парциальное давление исследуемого газа P, температуру T и оптическую длину пути L:

$$S = \frac{1}{\lg e}\frac{k_B T}{PL} A_{\text{line}}, \tag{3.1}$$

где

$$A_{\text{line}} = \int \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\widetilde{\nu}} d\widetilde{\nu}. \tag{3.2}$$

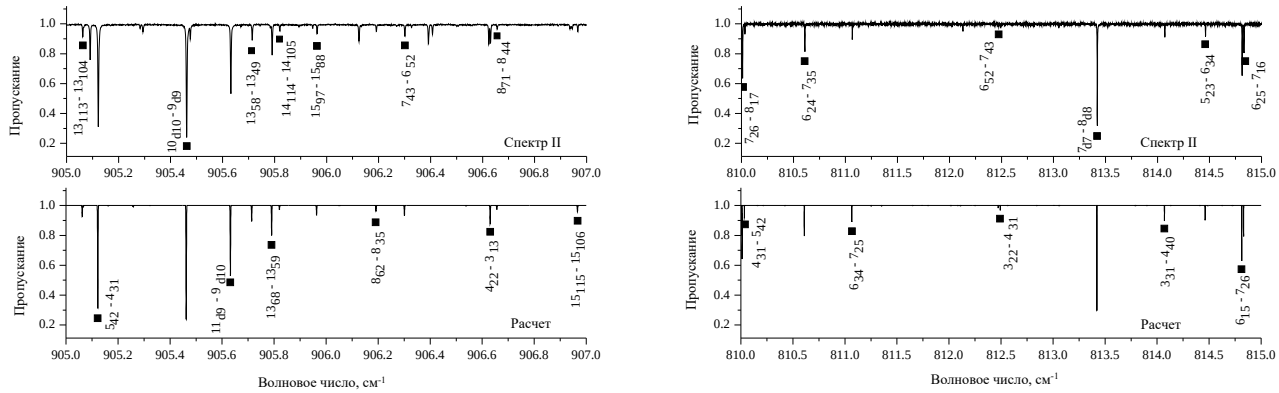

Рисунок 3.2 — Фрагменты высокоразрешенного спектра $D_2{}^{32}S$ в области P-ветви (слева) и Q/R-ветвей (справа) полосы ν_2.

Профили отдельных линий описывались с использованием профиля Хартмана–Трана, рекомендованного для высокоточного описания изолированных линий высокого разрешения [96]. Для анализа интенсивностей использовался спектр, записанный с короткой оптической длиной пути 4 м, поскольку в этом случае уменьшается риск насыщения сильных линий и повышается надежность определения площади линии.

3.1.2 Отнесение линий и энергетическая структура состояния (010)

Молекула D_2S является асимметричным волчком с параметром асимметрии $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq 0.357$. Нормальные координаты q_1 и q_2 имеют симметричный тип, а координата q_3 — антисимметричный тип. Поэтому состояние (010) является симметричным, а полоса ν_2 относится к полосам b-типа. Для таких полос выполняются правила отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1, \qquad \Delta K_a = \text{нечетное}, \qquad \Delta K_c = \text{нечетное}. \tag{3.3}$$

Отнесение переходов выполнялось методом комбинационных разностей в основном колебательном состоянии. В качестве исходного приближения использовались опубликованные вращательные параметры основного состояния [93]. В ходе анализа было установлено, что при увеличении квантовых чисел J и K_a различия между экспериментальными комбинационными разностями и

значениями, рассчитанными по литературным параметрам, систематически возрастают. Поэтому параметры основного состояния были уточнены: к исходному набору микроволновых и ИК-данных были добавлены 270 экспериментальных комбинационных разностей, полученных в настоящей работе. Новый набор параметров воспроизводит эти комбинационные разности со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 1.4 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, что примерно в 2.9 раза лучше, чем воспроизведение тем же набором данных с использованием предыдущих параметров. Уточненные параметры приведены в табл. 6.

Таблица 6 — Уточненные вращательные параметры основного колебательного состояния D_2S, см$^{-1}$.

Параметр	[93]	Настоящий анализ
A	5.49167887	5.49167798(24)
B	4.512610865	4.51260976(17)
C	2.444178310	2.44417753(12)
$\Delta_K \times 10^3$	0.9699746	0.970034(16)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-0.5623655	-0.562393(11)
$\Delta_J \times 10^3$	0.1601221	0.1600954(35)
$\delta_K \times 10^3$	-0.0226215	-0.0226046(61)
$\delta_J \times 10^3$	0.07195620	0.0719499(17)
$H_K \times 10^6$	0.20828	0.21089(49)
$H_{KJ} \times 10^6$	0.13616	0.13494(40)
$H_{JK} \times 10^6$	-0.181561	-0.181317(93)
$H_J \times 10^6$	0.032592	0.032443(26)
$d_{\mathrm{rms}} \times 10^4$	4.1	1.4

После уточнения основного состояния к полосе ν_2 было отнесено 1742 перехода с максимальными значениями квантовых чисел $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$. Из этих переходов было получено 535 колебательно-вращательных энергий состояния (010), что примерно в два раза превышает объем данных, использованный в предыдущих исследованиях. Сводная статистика отнесения приведена в табл. 7.

Таблица 7 — Статистика анализа полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$.

Источник	Центр, см$^{-1}$	$J_{\max}$	$K_{a,\max}$	N_{tr}	N_l	m_1, %	m_2, %	m_3, % / m_4, %
[92]	855.40475	21	17	655	–	–	–	–
[94]	855.404206	23	16	–	284	–	–	–
Настоящий анализ	855.404105	30	21	1742	535	76.1	13.3	6.2 / 4.4

Для описания состояния (010) использовался эффективный гамильтониан Уотсона в A-редукции и I^r-представлении [67]. Поскольку состояние (010) в рассматриваемой области можно считать изолированным, подгонка выполнялась без явного учета резонансных взаимодействий с другими колебательными состояниями. Взвешенная подгонка 535 экспериментальных энергетических значений дала набор из 34 спектроскопических параметров. Полученный набор воспроизводит исходные энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 1.31 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Основные параметры состояния (010) и сравнение с предыдущими работами приведены в табл. 8, а распределение невязок показано на рис. 3.3.

Таблица 8 — Основные спектроскопические параметры состояния (010) D_2S, см$^{-1}$.

Параметр	[92]	[94]	Настоящий анализ
E	855.40475	855.404206	855.404105(25)
A	5.6248675	5.62502454	5.6250158(28)
B	4.58662638	4.5863907	4.5866339(17)
C	2.42144557	2.4215077	2.42144601(73)
$\Delta_K \times 10^3$	1.120229	1.12682429	1.125781(75)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-0.639135	-0.64172117	-0.641256(48)
$\Delta_J \times 10^3$	0.17468	0.177659290	0.177675(11)
$\delta_K \times 10^3$	-0.009473	-0.00044164	-0.000217(21)
$\delta_J \times 10^3$	0.078936	0.080781116	0.0807954(53)
$H_K \times 10^6$	0.3242	0.3274980	0.32902(69)
$H_{KJ} \times 10^6$	0.0450	0.1116061	0.09615(69)
$H_{JK} \times 10^6$	-0.18044	-0.2119880	-0.20371(24)
$H_J \times 10^6$	0.012466	0.04085927	0.040684(39)

3.1.3 Оценка парциального давления D_2S в образце

Особенность данного эксперимента состояла в том, что общее давление, температура и длина оптического пути контролировались с высокой точностью, однако парциальное давление D_2S в течение записи оставалось неизвестным из-за водород-дейтериевого обмена. Наличие в образце HDS и H_2S подтверждается фрагментами спектра, приведенными на рис. 3.4. Поэтому для корректного

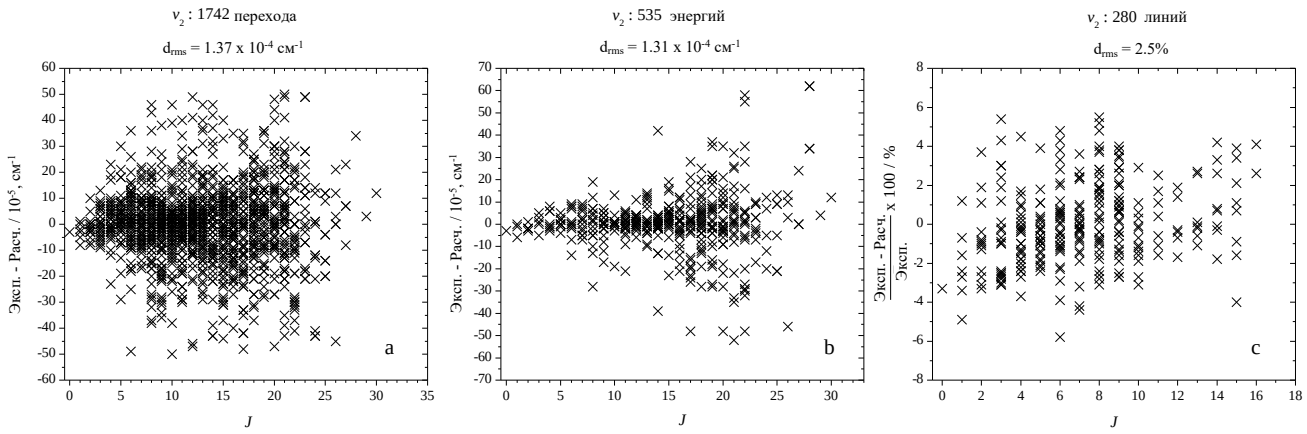

Рисунок 3.3 — Остаточные отклонения «эксперимент–расчет» для положений линий, энергий состояния (010) и интенсивностей линий полосы $\boldsymbol{\nu}_2$ молекулы $D_2{}^{32}S$.

определения абсолютных интенсивностей потребовалась дополнительная процедура оценки доли D_2S в газовой смеси.

Процедура оценки была основана на теории изотопозамещения [16; 19; 20]. Так как дипольный момент молекулы как системы ядер и электронов не зависит от масс ядер, параметры эффективного дипольного момента изотополога можно связать с параметрами материнской молекулы. Для главного параметра полосы $\boldsymbol{\nu}_2$ молекулы D_2S получено соотношение

$$ {}^{010}\widetilde{\mu}_{x1} = {}^{100}\mu_{x1}\alpha_1^2\left(\frac{\omega_1}{\widetilde{\omega}_2}\right)^{1/2} + {}^{010}\mu_{x1}\alpha_2^2\left(\frac{\omega_2}{\widetilde{\omega}_2}\right)^{1/2}. \tag{3.4} $$

При использовании параметров H_2S [97; 98] это соотношение дает значение ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1} = 0.008519$ D. Оно было использовано для расчета интенсивностей 16 изолированных пробных линий с малыми значениями J и K_a. Парциальное давление оценивалось по формуле

$$ P_{\text{part}} = \frac{{}^{(\text{prob})}S_{\boldsymbol{\nu}}^N}{{}^{(\text{calc})}S_{\boldsymbol{\nu}}^N} P_{\text{samp}}, \tag{3.5} $$

где $P_{\text{samp}} = 4.5$ мбар — полное давление образца. Первичная оценка дала $P_{\text{part}} = 2.40 \pm 0.27$ мбар, однако остатки для линий P- и R-ветвей показали необходимость учесть следующий по значимости параметр эффективного дипольного момента ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4}$.

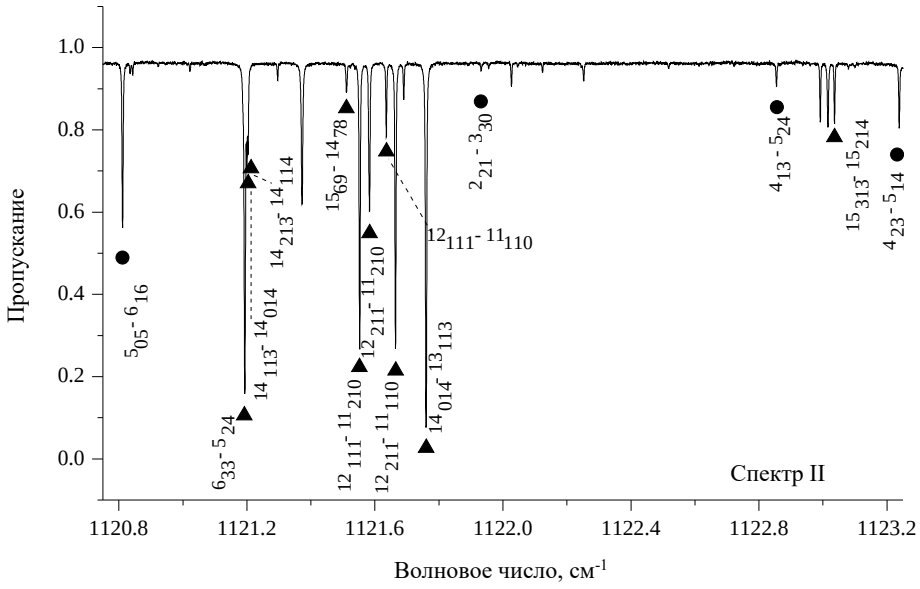

Рисунок 3.4 — Фрагменты спектра, подтверждающие наличие в образце линий H_2S и HDS, возникших в результате водород-дейтериевого обмена.

На следующем шаге для шести пробных значений давления были заново определены интенсивности 16 линий и выполнена подгонка двух параметров ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ и ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4}$. Пересечение рассчитанной зависимости с теоретически предсказанным значением ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ дало оптимальное отношение ${}^{(\mathrm{calc})}S_{\nu}^{N}/{}^{(\mathrm{prob})}S_{\nu}^{N} = 1.892 \pm 0.028$ и, соответственно, $P_{\mathrm{part}} = 2.378 \pm 0.036$ мбар. Результаты этой процедуры приведены в табл. 9 и на рис. 3.5.

Таблица 9 — Оценка парциального давления D_2S по 16 пробным переходам с учетом параметров ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ и ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4}$; $R_S = \left\langle {}^{(\mathrm{calc})}S_{\nu}^{N}/{}^{(\mathrm{prob})}S_{\nu}^{N} \right\rangle$.

Группа переходов	Число линий	R_S	P_{part}, мбар	Примечание
Все пробные линии	16	1.892 ± 0.028	2.378 ± 0.036	оптимальная оценка
P-ветвь	7	2.089	2.154	оценка без уточнения ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4}$
R-ветвь	9	1.714	2.625	оценка без уточнения ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4}$

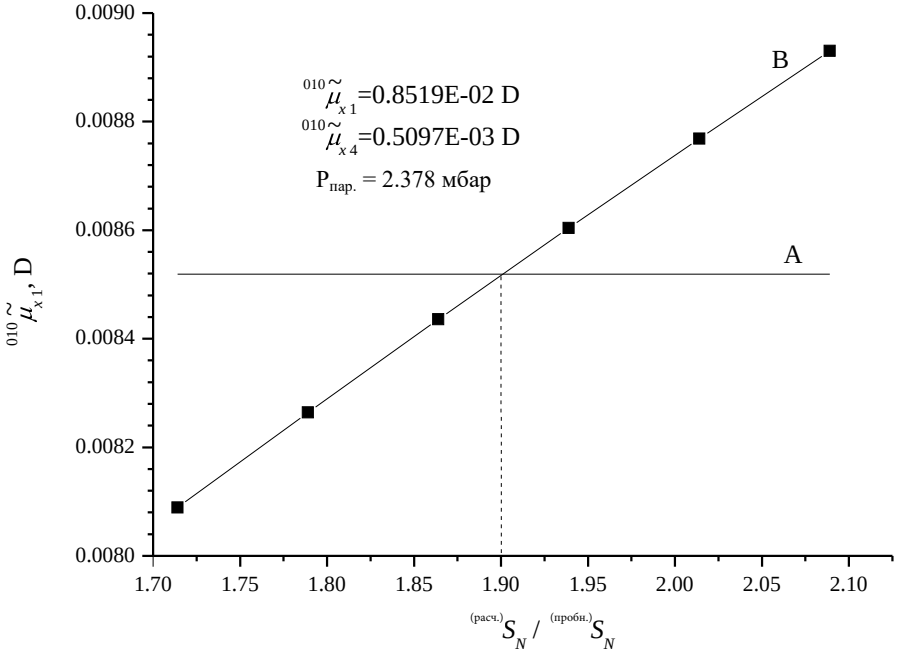

Рисунок 3.5 — Определение парциального давления D_2S по зависимости параметра $^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ от отношения рассчитанных и экспериментально определенных интенсивностей пробных линий.

3.1.4 Анализ интенсивностей и параметры эффективного дипольного момента

После определения парциального давления D_2S были получены экспериментальные интенсивности 280 линий полосы ν_2, соответствующие 324 переходам с $J_{\max} = 16$ и $K_{a,\max} = 9$. Площади линий извлекались из подгонки профилей Хартмана–Трана; примеры такой подгонки приведены на рис. 3.6. Нормированная оптическая толщина при этом записывалась как

$$\tau(\nu)^{\exp} = \frac{1}{\lg e} \lg \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right). \tag{3.6}$$

Экспериментальные интенсивности были использованы в подгонке параметров эффективного оператора дипольного момента. В итоговый набор вошло восемь параметров, приведенных в табл. 10. Этот набор воспроизводит исходные 280 интенсивностей со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 2.5$ %. С учетом экспериментальной неопределенности интенсивностей итоговая погрешность рассчитанных значений оценивается примерно как 3.5 %.

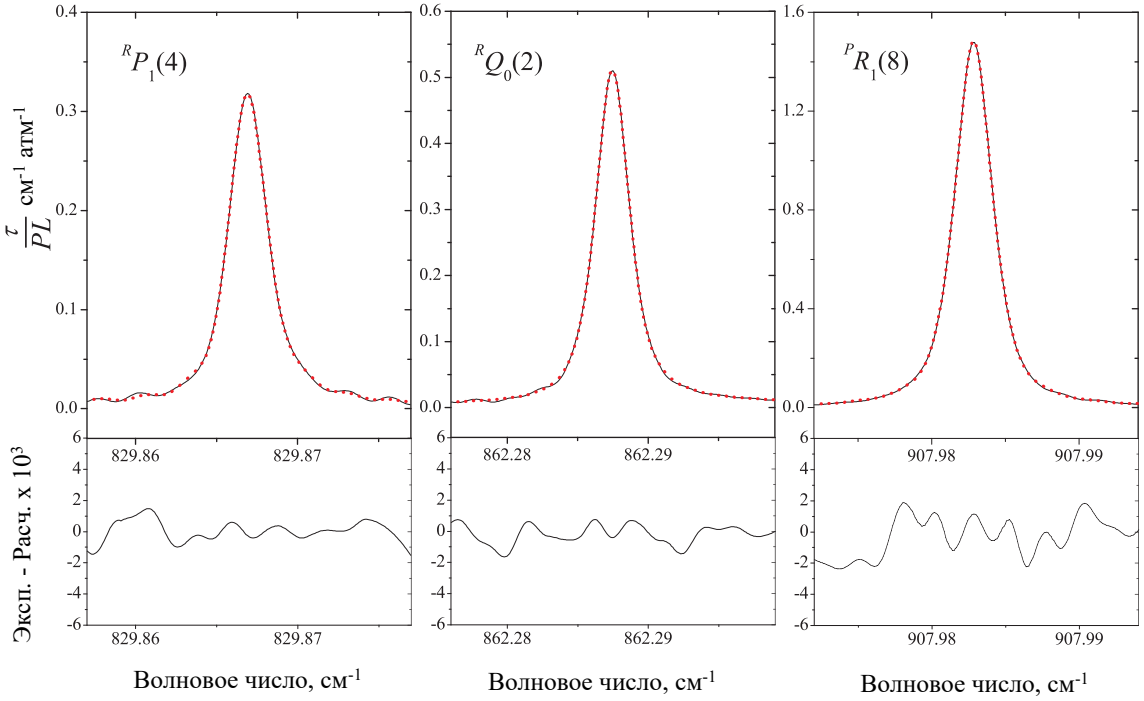

Рисунок 3.6 — Примеры подгонки профилей отдельных линий полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ с использованием профиля Хартмана–Трана.

Таблица 10 — Параметры эффективного дипольного момента полосы ν_2 $D_2{}^{32}S$, D.

Оператор	Параметр	Значение
k_{zx}	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1} \times 10^{-2}$	0.8549(12)
$\{k_{zx},J^2\}$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x2}$	–
$\{k_{zx},J_z^2\}$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x3} \times 10^{-5}$	-0.821(56)
$\{ik_{zy},J_z\}$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4} \times 10^{-3}$	0.6367(38)
$\{k_{zz},iJ_y\}$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x5} \times 10^{-4}$	0.1328(67)
$\{k_{zz},\{J_x,J_z\}\}$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x6} \times 10^{-5}$	0.212(30)
$\frac{1}{2}[\{k_{zx},J_{xy}^2\} - \{ik_{zy},i\{J_x,J_y\}\}]$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x7} \times 10^{-5}$	-0.336(27)
$\frac{1}{2}[\{k_{zx},J_{xy}^2\} + \{ik_{zy},i\{J_x,J_y\}\}]$	${}^{010}\widetilde{\mu}_{x8} \times 10^{-5}$	0.422(24)

Итогом анализа стал список из 1742 переходов полосы ν_2 $D_2{}^{32}S$, для которых были получены положения линий, энергетические значения верхнего состояния и рассчитанные индивидуальные интенсивности. Таким образом, для фундаментальной деформационной полосы D_2S был построен согласованный набор параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента, позволяющий воспроизводить как положения линий, так и их абсолютные интенсивности с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

3.2 Анализ спектров $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ в области полосы ν_2

В данном параграфе рассматриваются монодейтерированные изотопологи сероводорода $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$, для которых была решена обратная спектроскопическая задача в области фундаментальной деформационной полосы ν_2. Под обратной задачей здесь понимается отнесение экспериментальных переходов, определение колебательно-вращательных энергий состояния (010), уточнение параметров эффективного гамильтониана Уотсона, а также определение параметров эффективного оператора дипольного момента по измеренным интенсивностям линий. Основные результаты анализа опубликованы в работе [12].

Этот анализ является естественным продолжением исследования полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$, описанного в предыдущем параграфе. В обоих случаях использовались одни и те же экспериментальные спектры, однако в настоящем параграфе объектом анализа являются линии HDS, возникшие в образце в результате водород-дейтериевого обмена. Информация о спектрах HDS важна по тем же причинам, что и данные по другим изотопологам сероводорода: сероводород участвует в серном цикле, встречается в атмосферах планет и межзвездной среде, а его изотопологи дают дополнительные ограничения при уточнении поверхности потенциальной энергии и поверхности дипольного момента [88—91]. Ранее полоса ν_2 молекулы $HD^{32}S$ уже анализировалась в работах [99; 100], однако число отнесенных переходов и диапазон квантовых чисел были существенно меньше, а систематический анализ абсолютных интенсивностей для этой области отсутствовал.

3.2.1 Экспериментальные условия и общий вид спектра

Спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в лаборатории Технического университета Брауншвейга. Исходная область регистрации составляла 600–3000 см$^{-1}$, а для анализа HDS использовался диапазон 690–1510 см$^{-1}$, включающий фундаментальную полосу ν_2. Основные экспериментальные условия приведены в табл. 11. В отличие от обычного эксперимента с заданным составом газа, в данном случае HDS образовывался непосредственно в кювете: часть молекул D_2S переходила в HDS и H_2S из-за остаточных следов воды на стенках кювет и окнах. Поэтому для количественного анализа интенсивностей потребовалось отдельно оценить парциальное давление $HD^{32}S$ в образце.

Таблица 11 — Условия регистрации спектров HDS в анализируемой области 750–1400 см$^{-1}$.

Спектр	Разрешение, см$^{-1}$	Число сканов	Область, см$^{-1}$	Детектор	Делитель	L, м	Диафрагма, мм	T, °C	P, Па	Калибровка
I	0.003	1200	600–2200	MCT	KBr	163	1.70	23 ± 0.8	450	CO_2, N_2O
II	0.002	960	600–3000	MCT	KBr	4	1.15	23 ± 0.8	450	CO_2, N_2O

На рис. 3.7 показаны обзорные экспериментальные спектры и рассчитанный спектр HDS в области полосы ν_2. В спектре хорошо выражены P- и R-ветви, а в левой части видны линии D_2S, относящиеся к тому же исходному образцу. Фрагменты спектра, использованные при отнесении линий $HD^{32}S$, представлены на рис. 3.8. Неотнесенные линии на этих фрагментах в основном принадлежат $HD^{34}S$ или горячим полосам.

3.2.2 Отнесение линий и параметры состояния (010) молекулы $HD^{32}S$

Молекула HDS является асимметричным волчком с симметрией, изоморфной точечной группе C_s, и параметром асимметрии $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0.477$. Все три нормальные координаты q_1, q_2 и q_3 имеют симметричный тип, поэтому полосы HDS являются гибридными. Для таких полос использовались

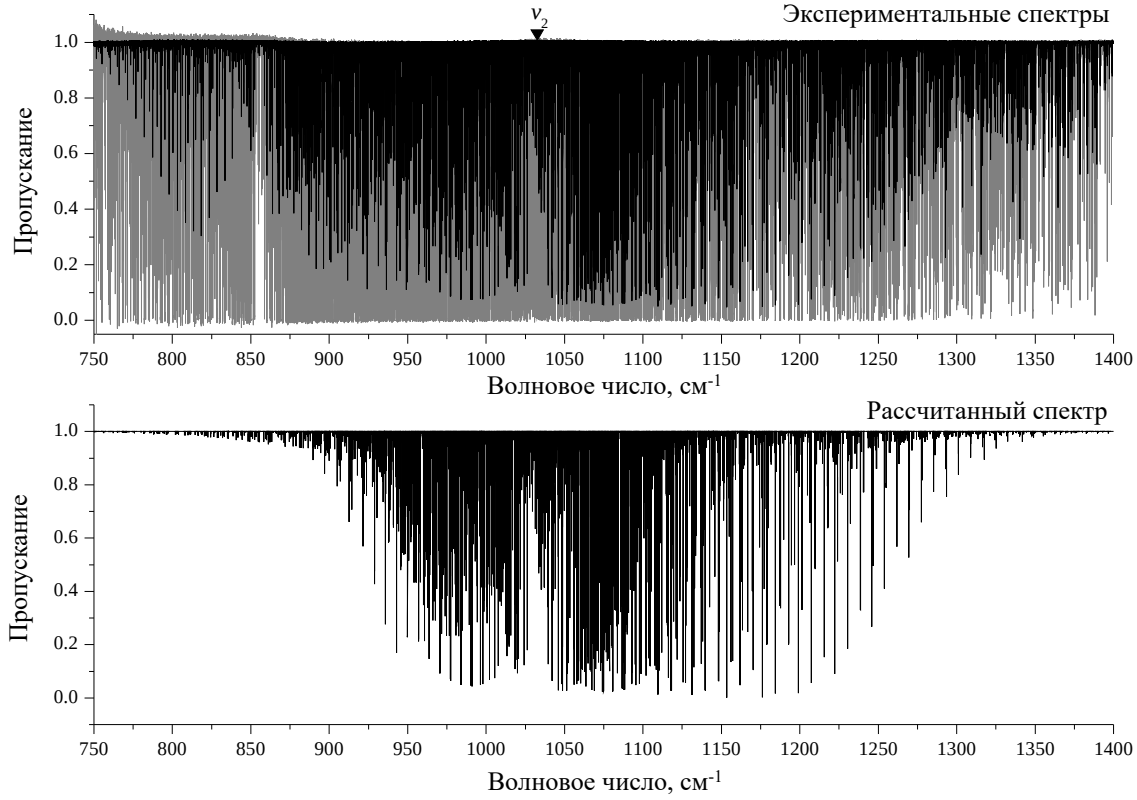

Рисунок 3.7 — Общий вид экспериментальных спектров HDS в области полосы ν_2 и соответствующий рассчитанный спектр.

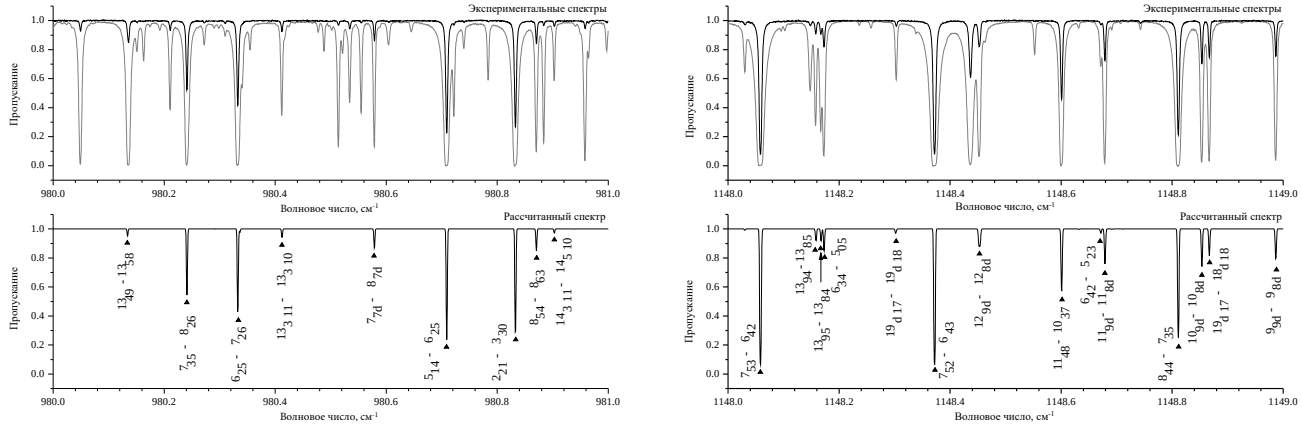

Рисунок 3.8 — Фрагменты высокоразрешенного спектра $HD^{32}S$ в областях P-ветви (слева) и R-ветви (справа) полосы ν_2.

правила отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1, \qquad \Delta K_a = \text{любое}, \qquad \Delta K_c = \text{нечетное}. \tag{3.7}$$

Отнесение переходов выполнялось методом комбинационных разностей в основном колебательном состоянии. Энергии основного состояния были взяты из работы [93], где были определены вращательные постоянные для $D_2{}^{32}S$, $D_2{}^{34}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$. В результате к полосе ν_2 молекулы $HD^{32}S$ было отнесено 2684 перехода с максимальными квантовыми числами $J_{\max} = 25$ и $K_{a,\max} = 17$. Для сравнения, в работе [100] было отнесено около 1400 переходов с $J_{\max} = 22$ и $K_{a,\max} = 10$. Сводная статистика анализа для $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ приведена в табл. 12.

Таблица 12 — Статистическая информация для полосы ν_2 молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

Изотополог и источник	Центр, см$^{-1}$	$J_{\max}$	$K_{a,\max}$	N_{tr}	N_l	m_1, %	m_2, %	m_3, %	m_4, %
$HD^{32}S$, [100]	1032.715171	22	10	1400	226	–	–	–	–
$HD^{32}S$, наст. работа	1032.715193	25	17	2684	415	80.0	11.6	6.5	1.9
$HD^{34}S$, [100]	1031.507917	16	9	430	130	–	–	–	–
$HD^{34}S$, наст. работа	1031.507611	21	14	1212	263	85.9	9.1	2.3	2.7

N_{tr} — число отнесенных переходов; N_l — число полученных энергий состояния (010). Величины m_i показывают доли уровней с остаточными отклонениями: m_1 — до 10×10^{-5} см$^{-1}$, m_2 — от 10 до 20×10^{-5} см$^{-1}$, m_3 — от 20 до 30×10^{-5} см$^{-1}$, m_4 — более 30×10^{-5} см$^{-1}$.

На основании отнесенных переходов $HD^{32}S$ было определено 415 энергий верхнего состояния (010). Эти значения использовались во взвешенной подгонке параметров эффективного гамильтониана Уотсона в A-редукции. Полученный набор из 33 параметров воспроизводит исходные энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 1.1 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Основные параметры состояния (010) приведены в табл. 13; распределение остаточных отклонений показано на рис. 3.9. Видно, что использование расширенного набора линий позволило устойчиво описать более высокие значения J и K_a, чем в предыдущем анализе.

3.2.3 Анализ полосы ν_2 молекулы $HD^{34}S$

Из-за естественного изотопного состава серы линии $HD^{34}S$ значительно слабее линий $HD^{32}S$. Тем не менее в спектре удалось отнести 1212 переходов по-

Таблица 13 — Параметры эффективного гамильтониана состояния (010) молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$, $см^{-1}$.

Параметр	$HD^{32}S$	$HD^{34}S$
E	1032.715193(19)	1031.507615(20)
A	10.0271335(29)	10.0036871(24)
B	5.0245746(16)	5.01044009(98)
C	3.19122513(75)	3.18294464(79)
$\Delta_K \times 10^3$	−0.30303(10)	−0.312897(64)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	1.042391(54)	1.043486(51)
$\Delta_J \times 10^3$	0.099853(12)	0.0988919(45)
$\delta_K \times 10^3$	0.824949(51)	0.823140(44)
$\delta_J \times 10^3$	0.0350241(59)	0.0346228(17)
$H_K \times 10^6$	0.8504(15)	0.83524(79)
$H_{KJ} \times 10^6$	−1.1627(12)	−1.14868(99)
$H_{JK} \times 10^6$	0.63952(36)	0.63493(42)
$H_J \times 10^6$	0.005964(56)	0.0059599(75)
$h_K \times 10^6$	1.5855(14)	1.5831(10)
$h_{JK} \times 10^6$	0.30286(31)	0.30084(18)
$h_J \times 10^6$	0.003135(28)	0.003135
$L_K \times 10^9$	−4.162(12)	−4.1204(25)
$L_{KKJ} \times 10^9$	5.757(14)	5.7085(42)
$L_{JK} \times 10^9$	−1.7650(43)	−1.7530(25)
$L_{JJK} \times 10^9$	−0.22202(80)	−0.21940(86)
$L_J \times 10^9$	−0.001058(88)	−0.001058
$l_K \times 10^9$	−2.798(10)	−2.798
$l_{KJ} \times 10^9$	−0.6184(60)	−0.6184
$l_{JK} \times 10^9$	−0.13201(54)	−0.13201
$l_J \times 10^9$	−0.000548(44)	−0.000548
$P_K \times 10^{12}$	4.494(61)	4.494
$P_{KKKJ} \times 10^{12}$	−6.628(76)	−6.628
$P_{KKJ} \times 10^{12}$	2.608(16)	2.608
$p_K \times 10^{12}$	−2.191(43)	−2.191
$p_{KKJ} \times 10^{12}$	−2.124(19)	−2.124
$p_{JK} \times 10^{12}$	0.2155(78)	0.2155
$Q_K \times 10^{15}$	−0.831(86)	−0.831
$Q_{KKKJ} \times 10^{15}$	0.654(98)	0.654
$d_{\mathrm{rms}} \times 10^{-5}$	11.0	15.9

Значения в скобках соответствуют статистической неопределенности 1σ в последних знаках.

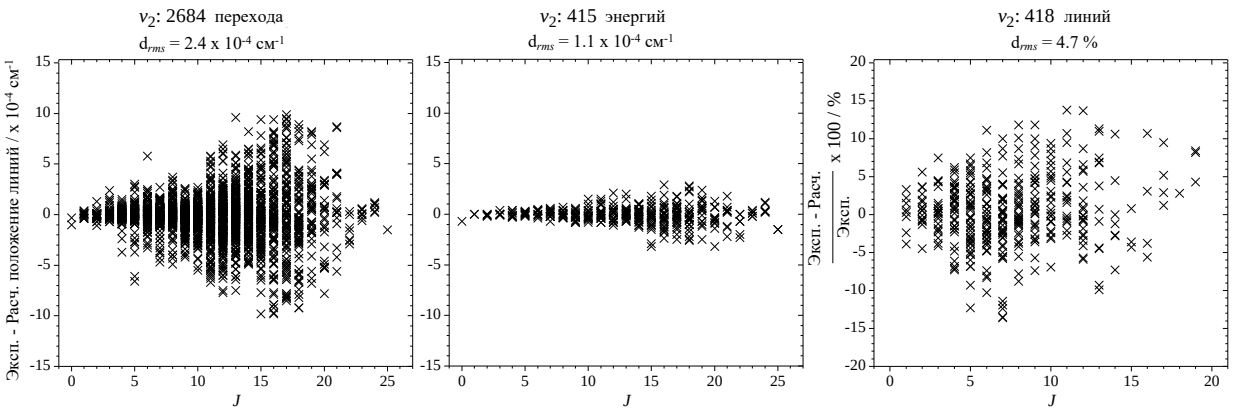

Рисунок 3.9 — Остаточные отклонения «эксперимент–расчет» для положений линий, энергий состояния (010) и интенсивностей линий полосы $\boldsymbol{\nu}_2$ молекулы $HD^{32}S$.

лосы $\boldsymbol{\nu}_2$ $HD^{34}S$ с максимальными квантовыми числами $J_{\max} = 21$ и $K_{a,\max} = 14$. По этим переходам было получено 263 энергии состояния (010), которые затем использовались для определения параметров эффективного гамильтониана. Начальные значения параметров брались равными соответствующим значениям $HD^{32}S$. Итоговый набор параметров воспроизводит исходные энергии $HD^{34}S$ со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 1.6 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Остаточные отклонения для положений линий и энергий состояния (010) $HD^{34}S$ представлены на рис. 3.10.

3.2.4 Оценка парциального давления HDS в образце

Как и в случае D_2S, температура, полное давление и оптическая длина пути контролировались в ходе эксперимента, но парциальное давление HDS не могло быть измерено напрямую. Для его определения была использована теория изотопозамещения [16]. В отличие от симметричного замещения $D_2S \leftarrow H_2S$,

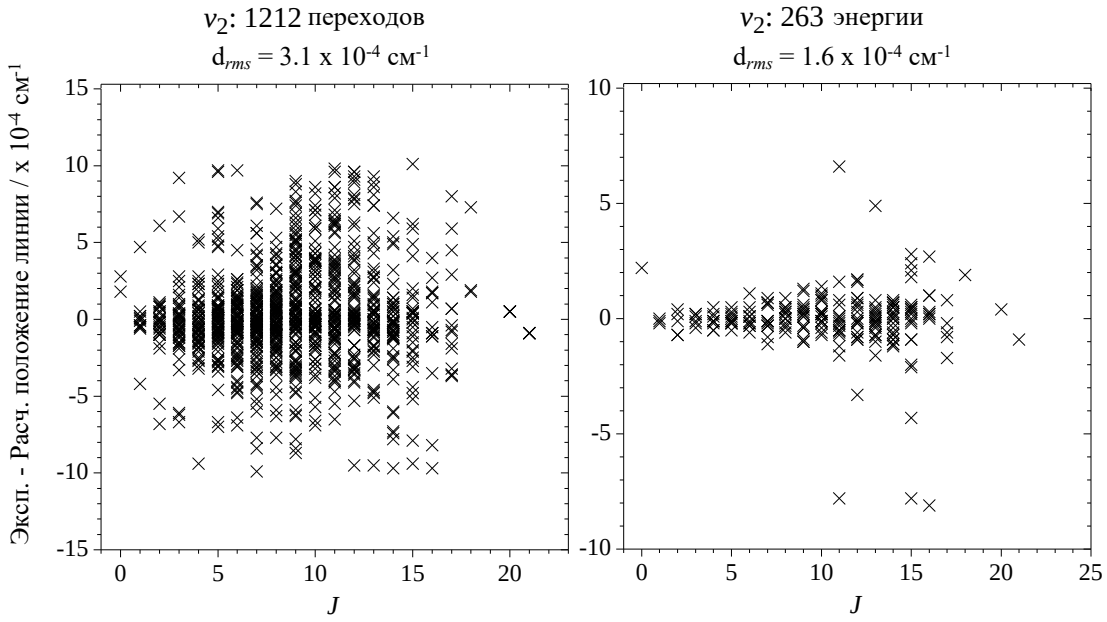

Рисунок 3.10 — Остаточные отклонения «эксперимент–расчет» для положений линий и энергий состояния (010) полосы ν_2 молекулы $HD^{34}S$.

переход HDS←H_2S понижает симметрию молекулы с C_{2v} до C_s. Поэтому при выводе соотношений для параметров дипольного момента необходимо учитывать поворот молекулярно-фиксированной системы координат. В общем виде связь координатных систем задается матрицей $K_{\alpha\beta}$:

$$\widetilde{k}_{Z\beta} = \sum_{\alpha} k_{Z\alpha} K_{\alpha\beta}, \tag{3.8}$$

причем элементы этой матрицы зависят от нормальных координат:

$$K_{\alpha\beta}(Q) = K^{e}_{\alpha\beta} + \sum_{\lambda} K^{\lambda}_{\alpha\beta} Q_{\lambda} + \ldots. \tag{3.9}$$

С учетом преобразования нормальных координат это приводит к выражению для главных параметров эффективного дипольного момента изотополога:

$$\widetilde{\mu}^{\nu}_{\gamma} = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} K^{e}_{\alpha\gamma} \left(\mu^{\lambda}_{\alpha} - \sum_{\beta} K^{\lambda}_{\alpha\beta} \widetilde{\mu}^{e}_{\beta} \right) \alpha^{\nu}_{\lambda}. \tag{3.10}$$

На основе параметров H_2S и коэффициентов изотопического преобразования были получены теоретические оценки ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1} = 0.01886$ D и ${}^{010}\widetilde{\mu}_{z1} = -0.00855$ D для полосы ν_2 HDS. Эти значения использовались для расчета интенсивностей 10 изолированных, ненасыщенных и достаточно сильных линий с

малыми значениями J и K_a. Затем экспериментальные интенсивности тех же линий были определены из подгонки их профилей при предположении 100 % содержания HDS в образце. Парциальное давление рассчитывалось по формуле

$$P_{\text{part}} = \frac{^{(\text{prob})}S_{\nu}^{N}}{^{(\text{calc})}S_{\nu}^{N}} P_{\text{samp}}, \tag{3.11}$$

где $P_{\text{samp}} = 4.5$ мбар — полное давление образца. Среднее отношение $^{(\text{prob})}S_{\nu}^{N}/^{(\text{calc})}S_{\nu}^{N}$ составило 0.394, откуда было получено $P_{\text{part}} = 1.77 \pm 0.10$ мбар, что соответствует доле $HD^{32}S$ около 39.4 % в исследуемом образце. Использованные линии и коэффициенты пересчета приведены в табл. 14.

Таблица 14 — Оценка парциального давления $HD^{32}S$ по интенсивностям пробных линий.

Верхний уровень			Нижний уровень			ν, см$^{-1}$	$^{(\text{calc})}S_{\nu}^{N}$	$^{(\text{prob})}S_{\nu}^{N}$	$^{(\text{calc})}S_{\nu}^{N}/^{(\text{prob})}S_{\nu}^{N}$
J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'		10^{-22} см$^{-1}$/(молек. см$^{-2}$)		
3	0	3	4	1	4	1002.17811	6.964	2.890	2.409
2	0	2	3	1	3	1007.66669	5.795	2.358	2.458
2	1	2	1	1	1	1047.55144	1.035	0.435	2.377
2	0	2	1	0	1	1048.78599	1.390	0.500	2.781
3	1	3	2	1	2	1054.60120	1.718	0.671	2.559
4	1	4	3	1	3	1061.41341	2.179	0.880	2.476
4	0	4	3	0	3	1062.43939	2.260	0.814	2.778
5	0	5	4	0	4	1068.59731	2.465	0.914	2.696
5	1	5	4	0	4	1069.09209	9.880	4.083	2.420
6	1	6	5	0	5	1074.88868	10.477	4.267	2.456
						Средний коэффициент $^{(\text{calc})}S_{\nu}^{N}/^{(\text{prob})}S_{\nu}^{N}$			2.541 ± 0.147

3.2.5 Анализ интенсивностей и параметры эффективного дипольного момента

После определения парциального давления $HD^{32}S$ были получены экспериментальные интенсивности 418 линий полосы ν_2 с $J_{\max} = 21$ и $K_{a,\max} = 6$. Площади линий извлекались из подгонки профилей Хартмана–Трана [96]; примеры такой подгонки представлены на рис. 3.11. Нормированная оптическая толщина записывалась в виде

$$\tau(\nu)^{\text{exp}} = \frac{1}{\lg e} \lg\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right). \tag{3.12}$$

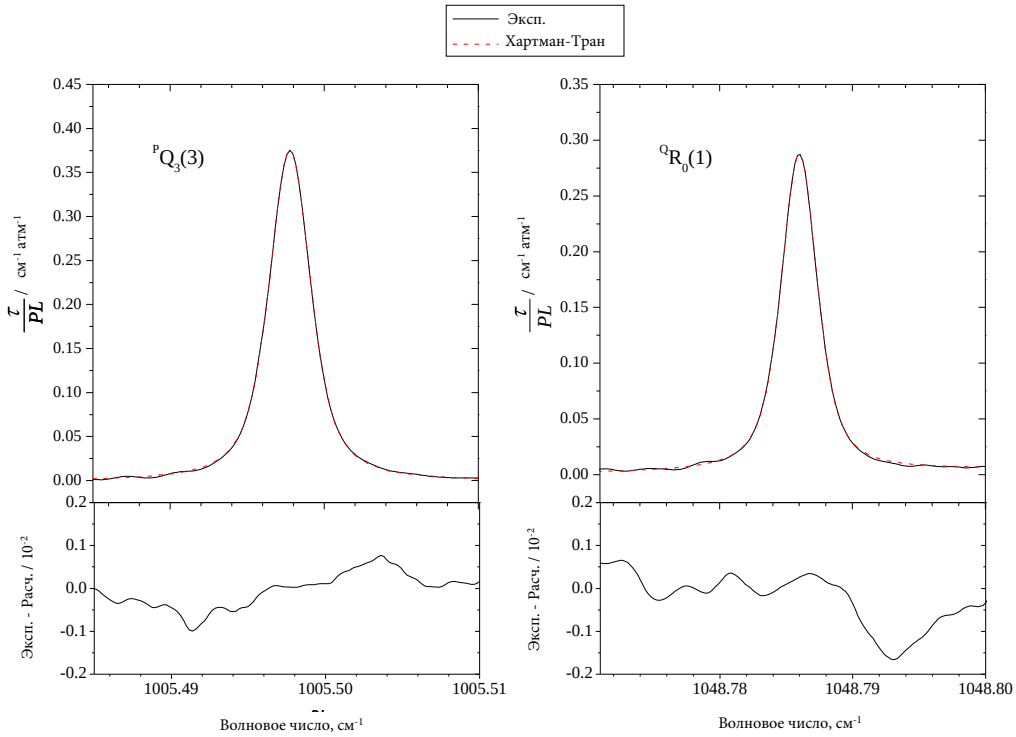

Рисунок 3.11 — Примеры подгонки профилей отдельных линий полосы ν_2 молекулы $HD^{32}S$ с использованием профиля Хартмана–Трана.

Экспериментальные интенсивности были использованы для подгонки параметров эффективного оператора дипольного момента. Для $HD^{32}S$ был получен набор параметров, приведенный в табл. 15. Он воспроизводит 418 исходных интенсивностей со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 4.7$ %. Отношение главных параметров ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ и ${}^{010}\widetilde{\mu}_{z1}$, найденное из подгонки, хорошо согласуется с теоретической оценкой: экспериментальное значение составляет 2.183, а расчетное — 2.20.

Таблица 15 — Параметры эффективного оператора дипольного момента полосы ν_2 молекул HDS, D.

Оператор	Параметр	$HD^{32}S$	$HD^{34}S$
k_{zx}	${}^{010}\mu_{x1} \times 10^{-1}$	0.19615(45)	0.19616(96)
$\{ik_{zy},J_z\}$	${}^{010}\mu_{x4} \times 10^{-3}$	0.6673(99)	0.6673
$\{k_{zz},iJ_y\}$	${}^{010}\mu_{x5} \times 10^{-4}$	0.407(42)	0.407
k_{zz}	${}^{010}\mu_{z1} \times 10^{-2}$	−0.8987(88)	−0.853
$\frac{1}{2}[\{k_{zx},iJ_y\} - \{ik_{zy},J_x\}]$	${}^{010}\mu_{z4} \times 10^{-3}$	0.453(20)	0.453
$\frac{1}{2}[\{k_{zx},iJ_y\} + \{ik_{zy},J_x\}]$	${}^{010}\mu_{z6} \times 10^{-3}$	−0.598(34)	−0.598

Здесь $\{A,B\} = AB + BA$, $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$. Значения в скобках соответствуют стандартным ошибкам 1σ.

Для $HD^{34}S$ был выполнен аналогичный, но более ограниченный анализ интенсивностей. Из-за меньшей естественной распространенности этого изотополога надежно выделяются только наиболее сильные линии; для них сравнение рассчитанных и экспериментальных интенсивностей дает среднеквадратичное отклонение около 4.0 %. В итоговый список были включены положения и рассчитанные интенсивности 2684 переходов $HD^{32}S$ и 1212 переходов $HD^{34}S$ полосы ν_2. Полученный набор параметров обеспечивает согласованное описание как положений линий, так и их абсолютных интенсивностей для двух монодейтерированных изотопологов сероводорода.

Выводы по главе 3

В результате проведенного исследования получены следующие основные результаты:

1. В спектре фундаментальной полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ отнесено 1742 перехода с $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$. По ним определено 535 энергий состояния (010) и получен набор из 34 параметров эффективного гамильтониана, воспроизводящий исходные энергии со среднеквадратичным отклонением 1.31×10^{-4} см$^{-1}$.
2. На основе теории изотопозамещения определено парциальное давление $D_2{}^{32}S$ в образце и выполнен анализ 280 экспериментальных линий, соответствующих 324 переходам. Набор из восьми параметров эффективного дипольного момента воспроизводит измеренные интенсивности со среднеквадратичным отклонением 2.5 %.
3. Для полосы ν_2 молекулы $HD^{32}S$ отнесено 2684 перехода и определено 415 энергий состояния (010); полученный набор из 33 параметров воспроизводит их со среднеквадратичным отклонением 1.1×10^{-4} см$^{-1}$. Для $HD^{34}S$ отнесено 1212 переходов, определено 263 энергетических значения, а среднеквадратичное отклонение их описания составило 1.6×10^{-4} см$^{-1}$.
4. Для $HD^{32}S$ определено парциальное давление в газовой смеси и проанализированы интенсивности 418 линий полосы ν_2. Полученные параметры эффективного дипольного момента воспроизводят исход-

ные интенсивности со среднеквадратичным отклонением 4.7 %; для наиболее сильных линий $HD^{34}S$ соответствующее отклонение составляет около 4.0 %.

Таким образом, для трех дейтерированных изотопологов сероводорода сформированы согласованные наборы параметров, обеспечивающие описание энергетической структуры и абсолютных интенсивностей линий фундаментальной полосы ν_2 с точностью, близкой к экспериментальной. Полученные списки переходов могут использоваться при моделировании высокоразрешенных спектров, уточнении поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, а также при подготовке спектроскопических данных для прикладных задач атмосферной оптики и астрофизики.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Анализ теоретических основ молекулярной спектроскопии высокого разрешения показывает, что эффективный гамильтониан, приближение Борна–Оппенгеймера и теория изотопозамещения образуют единую методическую основу для исследования изотопологов молекул различной симметрии. Общность потенциальной и дипольной поверхностей в декартовом представлении позволяет переносить информацию от хорошо изученной материнской молекулы к менее изученным изотопологам, а масс-зависимые изменения нормальных координат, моментов инерции и молекулярно-фиксированных осей определяют наблюдаемые изотопические сдвиги и изменения интенсивностей.
2. Для молекулы GeH_4 использование аналитически симметризованных колебательных функций и матричных элементов эффективного гамильтониана позволило получить физически согласованный набор спектроскопических параметров. Для $^{76}GeH_4$ подгонка 31 экспериментального центра полос описывается 27 параметрами со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 0.13$ см$^{-1}$, а для изотопологов $^{74}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{72}GeH_4$ и $^{70}GeH_4$ совместная подгонка 77 центров полос описывается 42 параметрами с $d_{\mathrm{rms}} = 0.18$ см$^{-1}$. Это подтверждает, что изотопические ограничения и учет локально-модового характера растягивающих колебаний обеспечивают устойчивое описание колебательной структуры пяти стабильных изотопологов германа.
3. Для молекулы SiH_4 полуэмпирическое решение обратной спектроскопической задачи обеспечивает более точное описание известных центров полос, чем расчет, основанный только на силовом поле. Для $^{28}SiH_4$ полученный набор параметров воспроизводит исходные центры полос со среднеквадратичным отклонением $d_{\mathrm{rms}} = 0.28$ см$^{-1}$, тогда как альтернативный расчет дает $d_{\mathrm{rms}} = 2.21$ см$^{-1}$. Для $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ совместная подгонка 32 экспериментальных центров полос с учетом изотопических соотношений приводит к отклонению $d_{\mathrm{rms}} = 0.06$ см$^{-1}$. Полученные параметры позволяют рассчитать 6375 центров колебательных полос, то есть по 2125 центров для каждого из трех стабильных изотопологов.

4. В области фундаментальной полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ отнесение 1742 переходов с $J_{\max} = 30$ и $K_{a,\max} = 21$ позволило определить 535 энергий состояния (010). Уточнение параметров основного состояния с использованием 270 комбинационных разностей уменьшает систематические отклонения при больших J и K_a, а последующая подгонка 34 параметров эффективного гамильтониана Ватсона воспроизводит энергии состояния (010) со среднеквадратичным отклонением 1.31×10^{-4} см$^{-1}$. Такой результат существенно расширяет известную энергетическую информацию о фундаментальной деформационной полосе D_2S.
5. Для $D_2{}^{32}S$ установлено, что корректное определение абсолютных интенсивностей полосы ν_2 требует учета изменения состава газовой смеси вследствие водород-дейтериевого обмена. Использование изотопических соотношений для главного параметра эффективного дипольного момента и анализ пробных линий дают оптимальную оценку парциального давления D_2S $P_{\text{part}} = 2.378 \pm 0.036$ мбар. После введения этой поправки набор из восьми параметров эффективного оператора дипольного момента воспроизводит 280 экспериментальных интенсивностей со среднеквадратичным отклонением 2.5 %, что сопоставимо с экспериментальной неопределенностью анализа линий.
6. Для молекулы $HD^{32}S$ в области полосы ν_2 отнесение 2684 переходов с $J_{\max} = 25$ и $K_{a,\max} = 17$ позволило определить 415 энергий состояния (010) и получить набор из 33 параметров эффективного гамильтониана со среднеквадратичным отклонением 1.1×10^{-4} см$^{-1}$. Для молекулы $HD^{34}S$ было отнесено 1212 переходов с $J_{\max} = 21$ и $K_{a,\max} = 14$, определено 263 энергии состояния (010) и получен набор параметров, воспроизводящий исходные энергии со среднеквадратичным отклонением 1.6×10^{-4} см$^{-1}$. Следовательно, расширение набора отнесенных линий обеспечивает более полное и точное описание фундаментальной полосы ν_2 двух монодейтерированных изотопологов сероводорода.
7. Для $HD^{32}S$ учет понижения симметрии при переходе $H_2S \rightarrow HDS$ и поворота молекулярно-фиксированной системы координат позволил использовать теорию изотопозамещения для оценки параметров эффективного дипольного момента и парциального давления HDS в образце. Полученное значение $P_{\text{part}} = 1.77 \pm 0.10$ мбар соответствует доле $HD^{32}S$ около 39.4 %, а набор параметров эффективного дипольно-

го момента воспроизводит 418 экспериментальных интенсивностей со среднеквадратичным отклонением 4.7 %. Для $HD^{34}S$ ограниченный анализ наиболее сильных линий дает отклонение около 4.0 %, что подтверждает применимость единой схемы анализа интенсивностей для изотопологов HDS.

8. В результате работы сформированы согласованные наборы спектроскопических данных: центры колебательных полос изотопологов GeH_4 и SiH_4, параметры эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента для дейтерированных изотопологов сероводорода, а также списки переходов полосы ν_2 $D_2{}^{32}S$, $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$ с рассчитанными индивидуальными интенсивностями. Эти данные могут использоваться при моделировании спектров высокого разрешения, уточнении потенциальных и дипольных поверхностей и подготовке расчетных материалов для спектроскопических баз данных.

Полученные результаты показывают, что совместное использование спектроскопии высокого разрешения, эффективных гамильтонианов, аналитически симметризованных колебательных функций и теории изотопозамещения является эффективной основой для исследования молекул различной симметрии. Для молекул типа сферического волчка такой подход позволяет восстанавливать колебательные параметры по ограниченному набору экспериментальных центров полос и предсказывать еще не измеренные уровни. Для молекул типа асимметричного волчка он обеспечивает согласованное описание положений и интенсивностей линий даже в условиях сложного состава газового образца.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с расширением анализа на более высокие полиадные области GeH_4 и SiH_4, уточнением потенциальных и дипольных поверхностей на основе совместного использования экспериментальных и расчетных данных, а также с подготовкой более полных списков линий для изотопологов сероводорода. Отдельным направлением является применение разработанной схемы оценки парциальных давлений к другим изотопическим газовым смесям, для которых прямое определение состава образца затруднено, но доступны надежные спектроскопические данные по материнской молекуле.

Словарь терминов

ab initio : квантово-химический расчет из первых принципов, выполняемый без подгонки параметров непосредственно под анализируемый экспериментальный спектр.

Bruker IFS 125HR : Фурье-спектрометр высокого разрешения, использованный для регистрации экспериментальных инфракрасных спектров.

$\boldsymbol{C_{2v}}$: точечная группа симметрии молекулы сероводорода H_2S и симметричных изотопологов типа D_2S.

$\boldsymbol{C_s}$: точечная группа симметрии, содержащая одну плоскость симметрии; в работе используется при описании молекулы HDS.

$\boldsymbol{d_{\mathrm{rms}}}$: среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от рассчитанных.

$\mathbf{D_2S}$: дидейтерированный сероводород, изотополог H_2S, в котором оба атома водорода заменены атомами дейтерия.

GF : метод Вильсона для расчета нормальных колебаний молекул; G обозначает матрицу кинематических коэффициентов, F — силовую матрицу.

$\mathbf{GeH_4}$: герман, тетрагидрид германия.

HDS : монодейтерированный сероводород; в работе также рассматриваются изотопические разновидности $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$.

ИК : инфракрасная область спектра; в тексте используется в выражениях «ИК-спектры» и «ИК-диапазон».

KBr : бромид калия, материал оптических элементов, указанный в условиях регистрации спектров.

MCT : детектор на основе теллурида ртути–кадмия (mercury cadmium telluride), применяемый при регистрации инфракрасных спектров.

$\mathbf{SiH_4}$: силан, тетрагидрид кремния.

STDS : Spherical Top Data System, база данных и программный комплекс для расчета и анализа спектров молекул типа сферического волчка.

$\boldsymbol{T_d}$: точечная группа тетраэдрической симметрии, используемая при описании молекул типа XY_4.

$\mathbf{XY_2}$: обобщенная формула трехатомной молекулы с центральным атомом X и двумя атомами Y.

$\mathbf{XY_4}$: обобщенная формула тетраэдрической молекулы с центральным атомом X и четырьмя атомами Y.

Список литературы

1. *Nielsen, H. H.* The Vibration-Rotation Energies of Molecules [Текст] / H. H. Nielsen // Rev. Mod. Phys. — 1951. — Апр. — Т. 23, вып. 2. — С. 90—136. — URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.23.90.
2. *Watson, J. K. G.* Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian [Текст] / J. K. G. Watson // Molecular Physics. — 1968. — Т. 15, № 5. — С. 479—490.
3. *Watson, J. K. G.* Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels [Текст] / J. K. G. Watson // Vibrational Spectra and Structure. — 1977. — Т. 6. — С. 1—89.
4. *Wilson, E. B.* Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra [Текст] / E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross. — New York : McGraw-Hill, 1955.
5. *Papousek, D.* Molecular vibrational-rotational spectra [Текст] / D. Papousek, M. R. Aliev. — Prague : Academia, 1982.
6. *Bunker, P. R.* Molecular Symmetry and Spectroscopy [Текст] / P. R. Bunker, P. Jensen. — NRC Research Press, 1998.
7. *Макушкин, Ю. С.* Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии [Текст] / Ю. С. Макушкин, В. Г. Тютерев. — Новосибирск : Наука, 1984.
8. *Жилинский, Б. И.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров и строения молекул [Текст] / Б. И. Жилинский. — Москва : Издательство Московского университета, 1984.
9. On the method and results of calculation of vibrational tetrahedral sub-level energies and resonance interactions in vibrational spectra of high symmetry molecules: CH_4 and GeH_4 as an application of the X_4 (T_d) molecule [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2023. — Т. 284. — С. 121796.

10. Analytical presentation of symmetrized vibrational functions of high symmetry molecules for applications in molecular spectroscopy and chemical physics: Accurate prediction of the vibrational spectrum of GeH_4 up to 8000 cm^{-1} as a relevant application example [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2024. — Т. 321. — С. 108997.

11. Extended analysis of the FTIR high-resolution spectrum of $D_2{}^{32}S$ in the region of the ν_2 band [Текст] / C. Sydow [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 224. — С. 460—473. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.12.007.

12. Extended analysis of FTIR high resolution spectra of $HD^{32}S$ and $HD^{34}S$ in the region of the ν_2 band: Positions and strengths of individual lines [Текст] / C. Sydow [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 225. — С. 286—300. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.12.040.

13. *Amat, G.* Rotation-vibration of polyatomic molecules [Текст] / G. Amat, H. H. Nielsen, G. Tarrago. — New York : M. Dekker, 1971.

14. *Eckart, C.* Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules [Текст] / C. Eckart // Physical Review. — 1935. — Т. 47. — С. 552—558.

15. *Wilson, E. B.* The vibration-rotational energy levels of polyatomic molecules. I. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules [Текст] / E. B. Wilson, J. B. Howard // The Journal of Chemical Physics. — 1936. — Т. 4, № 4. — С. 260—268.

16. *Bykov, A. D.* On isotope effects in polyatomic molecules. Some comments on the method [Текст] / A. D. Bykov, Y. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1981. — Т. 85. — С. 462—479.

17. *Salant, E. O.* Theory of Vibrational Isotope Effects in Polyatomic Molecules [Текст] / E. O. Salant, J. E. Rosenthal // Physical Review. — 1932. — Т. 42. — С. 812—819. — URL: https://doi.org/10.1103/PhysRev.42.812.

18. Comprehensive high resolution study of the $^{M}SiH_4$ (M=28, 29, 30) tetradecad stretching bands: Appearance and applications of the isotopic substitution effect in molecules of spherical symmetry [Текст] / F. Zhang [и др.] //

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2024. — Т. 309. — С. 123831.

19. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture [Текст] / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2019. — Т. 21, № 16. — С. 8464—8469. — URL: https://doi.org/10.1039/c9cp00750d.

20. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture: Effective dipole moment parameters for the fundamental bands of different isotopologues of H_2O, H_2S, H_2Se, SO_2, O_3, H_2CO, H_2CS, and C_2H_4 [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2020. — Т. 242. — С. 106791. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106791.

21. 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 $^{70}GeH_4$, $^{72}GeH_4$, $^{73}GeH_4$, $^{74}GeH_4$, $^{76}GeH_4$ [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2021. — Т. 262. — С. 107526.

22. *Fano, U.* Irreducible tensorial sets [Текст]. Т. 4 / U. Fano, G. Racah. — New York : Academic Press, 1959. — (Pure and applied physics).

23. *Wigner, E. P.* On the matrices which reduce the Kronecker products of representations of SR groups [Текст] / E. P. Wigner // Quantum Theory of Angular Momentum / под ред. L. C. Biedenharn, H. Van Dam. — New York : Academic Press, 1965. — С. 87—133. — Manuscript from 1940.

24. *Varshalovich, D. A.* Quantum Theory of Angular Momentum [Текст] / D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii. — Singapore : World Scientific, 1988. — URL: https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/0270.

25. *Hecht, K. T.* The vibration-rotation energies of tetrahedral XY4 molecules: Part I. Theory of spherical top molecules [Текст] / K. T. Hecht // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1961. — Т. 5, № 1. — С. 355—389. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285261901023.

26. *Sage, M. L.* Bond modes [Текст] / M. L. Sage, J. Jortner // Advances in Chemical Physics. Т. 47. — 1981. — С. 293—322.

27. *Child, M. S.* Overtone frequencies and intensities in the local mode picture [Текст] / M. S. Child, L. Halonen // Advances in Chemical Physics. Т. 57. — 1984. — С. 1—58.

28. *Child, M. S.* Vibration-rotation hamiltonian of tetrahedral molecules in the local-mode model [Текст] / M. S. Child, Q.-S. Zhu // Chemical Physics Letters. — 1991. — Т. 184. — С. 41—44.

29. *Halonen, L.* Rotational energy level structure in the local mode limit [Текст] / L. Halonen, A. G. Robiette // The Journal of Chemical Physics. — 1986. — Т. 84. — С. 6861—6871.

30. *Mills, I. M.* On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations [Текст] / I. M. Mills, A. G. Robiette // Molecular Physics. — 1985. — Т. 56. — С. 743—765.

31. High resolution study of $^{M}GeH_4$ (M = 76, 74) in the dyad region [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2014. — Т. 144. — С. 11—26.

32. High resolution study of strongly interacting $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ bands of $^{M}GeH_4$ (M = 76, 74) [Текст] / M. A. Koshelev [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2015. — Т. 164. — С. 161—174.

33. First high-resolution analysis of the $3\nu_4$, $\nu_2+2\nu_4$ and $2\nu_2+\nu_4$ bands of $^{76}GeH_4$ [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2021. — Т. 262. — С. 107517.

34. High resolution FTIR spectroscopy of germane: First study of $^{76}GeH_4$ in the region of tetrad of the strongly interacting $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_4$ and $\nu_3 + \nu_4$ ro-vibrational bands [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2022. — Т. 275. — С. 121135.

35. High resolution study of strongly interacting $2\nu_1(A_1)/\nu_1 + \nu_3(F_2)$ bands of $^{M}GeH_4$ (M = 76, 74) [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2018. — Т. 205. — С. 96—107.

36. High resolution FTIR spectroscopy of germane: First study of 24 sub-bands of the $^{74}GeH_4$ and $^{72}GeH_4$ Octad [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.]. — In preparation.

37. *Zhu, Q.* Rotational analysis of the (2000) and (3000) bands and vibration-rotation interaction in germane local mode states [Текст] / Q. Zhu, H. Qian, B. A. Thrush // Chemical Physics Letters. — 1991. — Т. 186. — С. 436—440.

38. High-resolution Fourier transform spectrum of the (4000) local mode overtone of GeH_4: local mode effect [Текст] / X. Y. Chen [и др.] // Journal of Molecular Structure. — 2000. — Т. 517/518. — С. 41—51.

39. First high-resolution analysis of the $2\nu_1(A_1)$ and $\nu_1 + \nu_3(F_2)$ interacting states of $^{72}GeH_4$ and $^{73}GeH_4$ [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 236. — С. 106593.

40. First high-resolution comprehensive analysis of $^{72}GeH_4$ spectra in the dyad and pentad regions [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 225. — С. 206—213.

41. High resolution analysis of GeH_4 in the dyad region: ro-vibration energy structure of $^{70}GeH_4$ and line strengths of $^{M}GeH_4$ (M = 70, 72, 73, 74, 76) [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Т. 236. — С. 106581.

42. Line positions and intensities for the ν_3 band of 5 isotopologues of germane for planetary applications [Текст] / V. Boudon [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2018. — Т. 205. — С. 174—183.

43. Upper limits to trace constituents in Jupiter's atmosphere from an analysis of its 5 μm spectrum [Текст] / R. R. Treffers [и др.] // Icarus. — 1978. — Т. 34. — С. 331—343.

44. The middle-infrared spectrum of Saturn: Evidence for phosphine and upper limits to other trace atmospheric constituents [Текст] / H. P. Larson [и др.] // The Astrophysical Journal. — 1980. — Т. 240. — С. 327—337.

45. *Fegley Bruce, J.* Chemical models of the deep atmospheres of Jupiter and Saturn [Текст] / J. Fegley Bruce, K. Lodders // Icarus. — 1994. — Т. 110. — С. 117—154.

46. *Cochran, A. L.* Solar system science enabled with the next generation space telescope [Текст] / A. L. Cochran // Science with the Next Generation Space Telescope. Т. 133. — 1998. — С. 188—197. — (ASP Conference Series). — URL: https://adsabs.harvard.edu/full/1998ASPC..133..188C.

47. Composition and origin of the atmosphere of Jupiter: An update, and implications for the extrasolar giant planets [Текст] / S. K. Atreya [и др.] // Planetary and Space Science. — 2003. — Т. 51. — С. 105—112.

48. *Lodders, K.* Jupiter formed with more tar than ice [Текст] / K. Lodders // The Astrophysical Journal. — 2004. — Т. 611. — С. 587—597.

49. *Lodders, K.* Atmospheric chemistry of the gas giant planets [Текст] / K. Lodders. — 2010. — URL: http://www.geochemsoc.org/publications/geochemicalnews/gn142jan10/ ; Geochemical Society, Geochemical News.

50. *Goldhaber, D. M.* Silane in IRC+10216 [Текст] / D. M. Goldhaber, A. L. Betz // The Astrophysical Journal Letters. — 1984. — Т. 279. — С. L55—L58.

51. *Keady, J. J.* The IRC+10216 circumstellar envelope. III. Infrared molecular line profiles [Текст] / J. J. Keady, S. T. Ridgway // The Astrophysical Journal. — 1993. — Т. 406. — С. 199—214. — URL: https://adsabs.harvard.edu/full/1993ApJ...406..199K.

52. Mid-infrared interferometry on spectral lines. III. Ammonia and silane around IRC+10216 and VY Canis Majoris [Текст] / J. D. Monnier [и др.] // The Astrophysical Journal. — 2000. — Т. 543. — С. 868—879.

53. High-resolution Fourier-transform IR spectroscopic determination of impurities in silicon tetrafluoride and silane prepared from it [Текст] / L. A. Chuprov [и др.] // Inorganic Materials. — 2006. — Т. 42. — С. 924—931.

54. *Bartlome, R.* Infrared laser-based monitoring of the silane dissociation during deposition of silicon thin films [Текст] / R. Bartlome, A. Feltrin, C. Ballif // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 94. — С. 201501.

55. *Mladenović, M.* Six-Dimensional Potential Energy Surface and Rovibrational Energies of the HCCN Radical in the Ground Electronic State [Текст] / M. Mladenović, P. Botschwina, C. Puzzarini // The Journal of Physical Chemistry A. — 2006. — Т. 110, № 16. — С. 5520—5529. — eprint: https://doi.org/10.1021/jp056743u. — URL: https://doi.org/10.1021/jp056743u ; PMID: 16623485.

56. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [Текст] / S. Grimme [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2010. — Апр. — Т. 132, № 15. — С. 154104. — eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3382344/15684000/154104_1_online.pdf. — URL: https://doi.org/10.1063/1.3382344.

57. *Rocca, D.* Ab initio calculations of optical absorption spectra: Solution of the Bethe-Salpeter equation within density matrix perturbation theory [Текст] / D. Rocca, D. Lu, G. Galli // The Journal of Chemical Physics. — 2010. — Окт. — Т. 133, № 16. — С. 164109. — eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3494540/13521334/164109_1_online.pdf. — URL: https://doi.org/10.1063/1.3494540.

58. *Karton, A.* Chapter Three - Quantum mechanical thermochemical predictions 100years after the Schrödinger equation [Текст] / A. Karton //. Т. 18 / под ред. D. A. Dixon. — Elsevier, 2022. — С. 123—166. — (Annual Reports in Computational Chemistry). — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1574140022000032.

59. *Demaison, J.* Accurate equilibrium structures of some challenging molecules: FNO, ClNO, HONO, FNO2, and N2O [Текст] / J. Demaison, J. Liévin, N. Vogt // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2023. — Т. 394. — С. 111788. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228522300053X.

60. *Perera, A.* How Coupled-Cluster Theory is Solving the Electron Correlation Problem [Текст] / A. Perera, Y. C. Park, R. J. Bartlett // Comprehensive Computational Chemistry (First Edition) / под ред. M. Yáñez, R. J. Boyd. — First Edition. — Oxford : Elsevier, 2024. — С. 18—46. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128219782001379.

61. *Karton, A.* Benchmark Accuracy in Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions [Текст] / A. Karton // Comprehensive Computational Chemistry (First Edition) / под ред. M. Yáñez, R. J. Boyd. — First Edition. — Oxford : Elsevier, 2024. — С. 47—68. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012821978200129X.

62. *Mester, D.* Higher-order coupled-cluster calculations with basis-set corrections [Текст] / D. Mester, M. Kállay // Chemical Physics Letters. — 2025. — Т. 861. — С. 141780. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926142400722X.

63. *Kuchitsu, K.* Estimation of Anharmonic Potential Constants. II. Bent XY2 Molecules [Текст] / K. Kuchitsu, Y. Morino // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2006. — Март. — Т. 38, № 5. — С. 814—824. — eprint: https://academic.oup.com/bcsj/article-pdf/38/5/814/55785829/bcsj.38.814.pdf. — URL: https://doi.org/10.1246/bcsj.38.814.

64. On the 'expanded local mode' approach applied to the methane molecule: isotopic substitutions CH3D ←CH4 and CHD3 ←CH4 [Текст] / O. Ulenikov [и др.] // Molecular Physics. — 2014. — Т. 112, № 19. — С. 2529—2556. — eprint: https://doi.org/10.1080/00268976.2014.912360. — URL: https://doi.org/10.1080/00268976.2014.912360.

65. A Method for the Precise Determination of the Intramolecular Potential Energy Surface on the Basis of Microwave and Submillimeter-Wave Spectra: Diatomic Molecules as a Relevant Illustration [Текст] / O. Ulenikov [и др.] // International Journal of Molecular Sciences. — 2025. — Т. 26, № 2. — URL: https://www.mdpi.com/1422-0067/26/2/658.

66. *Kwan, Y. Y.* The interacting states of an asymmetric top molecule XY2 of the group C2v: Application to five interacting states (101), (021), (120), (200), and (002) of H216O [Текст] / Y. Y. Kwan // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1978. — Т. 71, № 1. — С. 260—280. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285278900851.

67. *Watson, J. K. G.* Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules [Текст] / J. K. G. Watson // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Март. — Т. 46, № 5. — С. 1935—1949. — eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/46/5/1935/18849604/1935_1_online.pdf. — URL: https://doi.org/10.1063/1.1840957.

68. On the study of high-resolution rovibrational spectrum of H2S in the region of 7300-7900cm-1 [Текст] / O. Ulenikov [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2004. — Т. 226, № 1. — С. 57—70. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285204000967.

69. *Fusina, L.* Hyperfine Structure Analysis of Arsine in the Ground, v2 = 1, and v4 = 1 States [Текст] / L. Fusina, F. Scappini, B. Dinelli // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1993. — Т. 157, № 2. — С. 413—418. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285283710337.

70. Study of the high resolution FTIR spectrum of CH2CD2 in the region of 1300-1450cm-1: The v12(A1) and 2v10(A1) bands [Текст] / O. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2015. — Т. 161. — С. 180—196. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407315001594.

71. High resolution analysis of C2D4 in the region of 600-1150cm-1 [Текст] / O. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2016. — Т. 182. — С. 55—70. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407316301364.

72. *Moret-Bailly, J.* Sur l'interpretation des spectres de vibration-rotation des molecules a symetrie tetraedrique ou octaedrique [Текст] / J. Moret-Bailly // Cahiers de Physique. — 1961. — Т. 15. — С. 237—314.

73. *Moret-Bailly, J.* Clebsch-Gordan coefficients adapted to cubic symmetry [Текст] / J. Moret-Bailly, L. Gautier, J. Montagutelli // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1965. — Т. 15. — С. 355—377.

74. Composantes cubiques normales des tenseurs spheriques [Текст] / J. P. Champion [и др.] // Canadian Journal of Physics. — 1977. — Т. 55. — С. 512—520.

75. *Champion, J. P.* Developpement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapte a l'etude des interactions dans les molecules toupies spheriques. Application aux bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}CH_4$ [Текст] / J. P. Champion // Canadian Journal of Physics. — 1977. — Т. 55. — С. 1802—1828.

76. *Cheglokov, A. E.* On determination of the analytical formules for reduction matrices of tetrahedral-symmetry molecules [Текст] / A. E. Cheglokov, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1985. — Т. 110. — С. 53—64.

77. High resolution study of $^{M}SiH_4$ (M = 28, 29, 30) in the dyad region: Analysis of line positions, intensities and half-widths [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Т. 203. — С. 496—510.

78. High resolution study of strongly interacting $\nu_3(F_2)/\nu_1(A_1)$ bands of $^{M}SiH_4$ (M = 28, 29, 30) [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Т. 201. — С. 35—44.

79. High-resolution study of the pentad bending triad region of silane: The $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ and $2\nu_4$ bands in $^{28}SiH_4$, $^{29}SiH_4$ and $^{30}SiH_4$ [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2021. — Т. 259. — С. 107406.

80. Extended high resolution study of $^{28}SiH_4$ in the region of the octad bending bands [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2025. — Т. 331. — С. 109259.

81. Extended high resolution study of $^{28}SiH_4$ in the region of the octad stretching-bending bands [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2025. — Т. 338. — С. 109402.

82. Local-mode rotational structures in the (3000) and (5000) stretching overtone bands of silane [Текст] / Q. Zhu [и др.] // Chemical Physics Letters. — 1989. — Т. 164. — С. 596—599.

83. The (3000), (4000) and (5000) stretching overtone bands of silane. I. The effect of local-mode vibration on rotational constants [Текст] / Q. Zhu [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 1990. — Т. 46. — С. 1217—1222.

84. The (3000), (4000) and (5000) stretching overtone bands of silane. II. The rotational analysis in a normal-mode picture [Текст] / Q. Zhu [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 1990. — Т. 46. — С. 1323—1331.

85. *Wenger, C.* Spherical top data system (STDS) software for the simulation of spherical top spectra [Текст] / C. Wenger, J.-P. Champion // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 1998. — Т. 59. — С. 471—480.

86. *Wang, X.-G.* A nine-dimensional high order perturbative study of the vibration of silane and its isotopomers [Текст] / X.-G. Wang, E. L. Sibert // The Journal of Chemical Physics. — 2000. — Т. 113. — С. 5384—5400.

87. *Martin, J. M. L.* Accurate ab initio anharmonic force field and heat of formation for silane [Текст] / J. M. L. Martin, K. K. Baldridge, T. J. Lee // Molecular Physics. — 1999. — Т. 97. — С. 945—953.

88. *Farquhar, J.* Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle [Текст] / J. Farquhar, H. Bao, M. Thiemens // Science. — 2000. — Т. 289. — С. 756—758.

89. Evidence of atmospheric sulphur in the Martian regolith from sulphur isotopes in meteorites [Текст] / J. Farquhar [и др.] // Nature. — 2000. — Т. 404. — С. 50—52.

90. Interstellar hydrogen sulfide [Текст] / P. Thaddeus [и др.] // The Astrophysical Journal. — 1972. — Т. 176. — С. L73—L76.

91. First detection of doubly deuterated hydrogen sulfide [Текст] / C. Vastel [и др.] // The Astrophysical Journal. — 2003. — Т. 593. — С. L97—L100.

92. *Gillis, J. L.* Analysis of ν_2 of D_2S [Текст] / J. L. Gillis, R. D. Blatherwick, F. S. Bonomo // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1985. — Т. 114. — С. 228—233.

93. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of $D_2{}^{32}S$, $D_2{}^{34}S$, $HD^{32}S$, and $HD^{34}S$ [Текст] / C. Camy-Peyret [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1985. — Т. 109. — С. 300—333.

94. The three fundamental bands ν_2, ν_1 and ν_3 of $D_2{}^{32}S$ and the ν_2 band of $D_2{}^{34}S$ [Текст] / C. Camy-Peyret [и др.] // Molecular Physics. — 1988. — Т. 65. — С. 649—657.

95. Measurements of line intensities and determination of transition moment parameters from experimental data for the ν_1 and ν_3 bands of $D_2{}^{32}S$ [Текст] / J. Lamouroux [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2008. — Т. 250. — С. 117—125.

96. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) [Текст] / J. Tennyson [и др.] // Pure and Applied Chemistry. — 2014. — Т. 86. — С. 1931—1943.

97. Extended analysis of the high resolution FTIR spectra of $H_2{}^M S$ (M = 32, 33, 34, 36) in the region of the bending fundamental band: The ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands: Line positions, strengths, and pressure broadening widths [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2018. — Т. 216. — С. 76—98. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.05.009.

98. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} [Текст] / L. Lechuga-Fossat [и др.] // Canadian Journal of Physics. — 1984. — Т. 62. — С. 1889—1923.

99. The ν_2 band of $HD^{32}S$ [Текст] / C. Camy-Peyret [и др.] // Molecular Physics. — 1989. — Т. 67. — С. 693—695.

100. Study of the fine rotational structure of the ν_2 band of HDS [Текст] / O. N. Ulenikov [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1995. — Т. 170. — С. 1—9.

Список рисунков

3.1 Общий вид экспериментальных спектров $D_2{}^{32}S$ в области 750–1200 $см^{-1}$ и соответствующий рассчитанный спектр. 51
3.2 Фрагменты высокоразрешенного спектра $D_2{}^{32}S$ в области P-ветви (слева) и Q/R-ветвей (справа) полосы ν_2. 52
3.3 Остаточные отклонения «эксперимент–расчет» для положений линий, энергий состояния (010) и интенсивностей линий полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$. 55
3.4 Фрагменты спектра, подтверждающие наличие в образце линий H_2S и HDS, возникших в результате водород-дейтериевого обмена. . 56
3.5 Определение парциального давления D_2S по зависимости параметра ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ от отношения рассчитанных и экспериментально определенных интенсивностей пробных линий. 57
3.6 Примеры подгонки профилей отдельных линий полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$ с использованием профиля Хартмана–Трана. 58
3.7 Общий вид экспериментальных спектров HDS в области полосы ν_2 и соответствующий рассчитанный спектр. 61
3.8 Фрагменты высокоразрешенного спектра $HD^{32}S$ в областях P-ветви (слева) и R-ветви (справа) полосы ν_2. 61
3.9 Остаточные отклонения «эксперимент–расчет» для положений линий, энергий состояния (010) и интенсивностей линий полосы ν_2 молекулы $HD^{32}S$. 64
3.10 Остаточные отклонения «эксперимент–расчет» для положений линий и энергий состояния (010) полосы ν_2 молекулы $HD^{34}S$. 65
3.11 Примеры подгонки профилей отдельных линий полосы ν_2 молекулы $HD^{32}S$ с использованием профиля Хартмана–Трана. 67

Список таблиц

1 Тетраэдрическое расщепление для полосы $3\nu_2 + 3\nu_4(F_1)$. 41
2 Тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия для полос $\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4(F_1)$. 42
3 Тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия для A_1-подуровней состояний $4\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$, $4\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_4$, $2\nu_2 + \nu_3 + 3\nu_4$, $\nu_3 + 5\nu_4$ и $\nu_2 + 5\nu_4$. 43
4 Тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия для набора полос $4\nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_3$, $3\nu_1 + \nu_3(F_2)$. 44

5 Условия регистрации спектров $D_2{}^{32}S$, использованных при анализе полосы ν_2. 50
6 Уточненные вращательные параметры основного колебательного состояния D_2S, см$^{-1}$. 53
7 Статистика анализа полосы ν_2 молекулы $D_2{}^{32}S$. 53
8 Основные спектроскопические параметры состояния (010) D_2S, см$^{-1}$. 54
9 Оценка парциального давления D_2S по 16 пробным переходам с учетом параметров ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x1}$ и ${}^{010}\widetilde{\mu}_{x4}$; $R_S = \langle {}^{(\mathrm{calc})}S^N_\nu / {}^{(\mathrm{prob})}S^N_\nu \rangle$. 56
10 Параметры эффективного дипольного момента полосы ν_2 $D_2{}^{32}S$, D. . 58
11 Условия регистрации спектров HDS в анализируемой области 750–1400 см$^{-1}$. 60
12 Статистическая информация для полосы ν_2 молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$. 62
13 Параметры эффективного гамильтониана состояния (010) молекул $HD^{32}S$ и $HD^{34}S$, см$^{-1}$. 63
14 Оценка парциального давления $HD^{32}S$ по интенсивностям пробных линий. 66
15 Параметры эффективного оператора дипольного момента полосы ν_2 молекул HDS, D. 67

A.1 Экспериментальные и рассчитанные центры полос ${}^{76}GeH_4$. 90
A.2 Спектроскопические параметры ${}^{76}GeH_4$, см$^{-1}$. 91
A.3 Спектроскопические параметры ${}^{M}GeH_4$ (M = 74,73,72,70), см$^{-1}$. . . 92
A.4 Фрагмент рассчитанного списка центров колебательных уровней ${}^{M}GeH_4$, см$^{-1}$. 92

A.5 Центры колебательных полос изотополога $^{28}SiH_4$ и результаты их воспроизведения эффективным гамильтонианом. Значения приведены в см$^{-1}$. 93
A.6 Центры колебательных полос изотопологов $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ и результаты их воспроизведения эффективным гамильтонианом. Значения приведены в см$^{-1}$. 95
A.7 Колебательные спектроскопические параметры изотопологов силана, полученные из решения обратной задачи. Значения приведены в см$^{-1}$. 95
A.8 Фрагмент рассчитанного списка колебательных уровней молекулы $^{M}SiH_4$ (M = 28,29,30). Значения приведены в см$^{-1}$. 96

Приложение А

Вспомогательные таблицы к главе об оригинальной части работы

В настоящем приложении приведены громоздкие таблицы, использованные в основном тексте диссертации. Они вынесены из основного текста, чтобы не нарушать верстку главы.

А.1 Центры полос и спектроскопические параметры для молекулы германа

Таблица А.1 — Экспериментальные и рассчитанные центры полос $^{76}GeH_4$.

Полоса	N	$E_{эксп}$ $см^{-1}$	J_{max}	$N_{пер}$	$N_{ур}$	$E_{расч}$ $см^{-1}$	δ $см^{-1}$	Ист.
$\nu_4(F_2)$	1/2	820.33	26	1117	588	820.38	-0.05	[31]
$\nu_2(E)$	1/2	929.91	23	805	318	929.95	-0.04	[31]
$2\nu_4(A_1)$	1	1627.50	11	76	29	1627.50	0.00	[21]
$2\nu_4(F_2)$	1	1639.26	15	306	189	1639.24	0.02	[21]
$2\nu_4(E)$	1	1642.14	13	80	43	1642.22	-0.08	[21]
$\nu_2+\nu_4(F_2)$	1	1748.40	19	1148	401	1748.48	-0.08	[21]
$\nu_2+\nu_4(F_1)$	1	1752.50	18	923	289	1752.54	-0.04	[21]
$2\nu_2(A_1)$	1	1857.27	18	131	64	1857.26	0.01	[21]
$2\nu_2(E)$	1	1860.67	19	584	257	1860.68	-0.01	[21]
$\nu_1(A_1)$	1	2110.69	20	445	149	2110.93	-0.24	[32]
$\nu_3(F_2)$	1	2110.73	31	1366	714	2110.73	0.00	[32]
$3\nu_4(F_2)$	3/2	2438.24	20	732	441	2438.24	0.00	[33]
$3\nu_4(A_1)$	3/2	$2456.25^{(*)}$				2456.57	-0.32	[33]
$3\nu_4(F_1)$	3/2	2459.51	16	147	91	2459.56	-0.05	[33]
$3\nu_4(F_2)$	3/2	2462.40	17	242	117	2462.31	0.09	[33]
$\nu_2+2\nu_4(E)$	3/2	2556.20	14	223	105	2556.77	-0.57	[33]
$\nu_2+2\nu_4(F_1)$	3/2	2567.68	14	192	104	2567.54	0.14	[33]
$\nu_2+2\nu_4(A_1)$	3/2	$2568.97^{(*)}$				2568.48	0.49	[33]
$\nu_2+2\nu_4(F_2)$	3/2	2571.48	16	137	84	2571.59	-0.11	[33]
$\nu_2+2\nu_4(E)$	3/2	2573.44	13	43	29	2573.59	-0.15	[33]
$\nu_2+2\nu_4(A_2)$	3/2	$2576.54^{(*)}$				2576.60	-0.06	[33]
$2\nu_2+\nu_4(F_2)$	3/2	2675.23	19	564	329	2675.31	-0.08	[33]
$2\nu_2+\nu_4(F_1)$	3/2	2681.39	15	320	167	2681.43	-0.04	[33]
$2\nu_2+\nu_4(F_2)$	3/2	2684.19	16	355	141	2684.13	0.06	[33]
$3\nu_2(E)$	3/2	$2785.41^{(*)}$				2785.35	0.06	[33]

Продолжение следует

Продолжение таблицы А.1

Полоса	N	$E_{\text{эксп}}$ см^{-1}	$J_{\max}$	$N_{\text{пер}}$	$N_{\text{ур}}$	$E_{\text{расч}}$ см^{-1}	δ см^{-1}	Ист.
$3\nu_2(A_1)$	3/2	2791.95$^{(*)}$				2792.18	-0.23	[33]
$3\nu_2(A_2)$	3/2	2792.15$^{(*)}$				2792.18	-0.03	[33]
$\nu_3+\nu_4(F_1)$	3/2	2924.24	20	937	446	2924.24	0.00	[34]
$\nu_3+\nu_4(E)$	3/2	2924.99	18	124	64	2924.99	0.00	[34]
$\nu_1+\nu_4(F_2)$	3/2	2925.35	21	521	253	2925.24	0.11	[34]
$\nu_3+\nu_4(A_1)$	3/2	2926.91	6	4	2	2926.91	0.00	[34]
$\nu_3+\nu_4(F_2)$	3/2	2927.00	22	1061	530	2927.00	0.00	[34]
$\nu_2+\nu_3(F_1)$	3/2	3032.87	20	325	186	3032.84	0.03	[34]
$\nu_2+\nu_3(F_2)$	3/2	3033.19	19	537	280	3033.15	0.04	[34]
$\nu_1+\nu_2(E)$	3/2	3034.41	16	86	56	3034.32	0.09	[34]
$2\nu_1$ (A_1)	2	4152.98	19	81	35	4153.09	-0.11	[35]
$\nu_1+\nu_3$ (F_2)	2	4153.23	21	1893	565	4153.09	0.14	[35]

Звездочкой отмечены значения центров «темных» полос, оцененные по анализу спектров высокого разрешения; они не использовались в процедуре подгонки. Здесь N — полиадное число, $N_{\text{пер}}$ — число отнесенных переходов, $N_{\text{ур}}$ — число верхних энергетических уровней.

Таблица А.2 — Спектроскопические параметры $^{76}GeH_4$, см^{-1}.

Параметр	Значение
ω	2195.09(33)
λ	-0.053(12)
x	-8.558(22)
ω_2	945.03(42)
ω_4	836.41(26)
x_{12}	-6.57(31)
x_{14}	-6.078(97)
x_{22}	-0.467(43)
x_{23}	-7.682(52)
x_{24}	0.185(23)
x_{34}	-5.479(54)
x_{44}	-2.318(21)
G_{22}	0.854(33)
G_{34}	0.370(25)
G_{44}	2.156(13)
T_{23}	0.019(03)
T_{24}	-0.254(08)
T_{34}	-0.201(07)
T_{44}	0.149(04)
S_{34}	0.304(09)

Таблица А.3 — Спектроскопические параметры $^{M}GeH_4$ (M = 74,73,72,70), см$^{-1}$.

Параметр	$^{74}GeH_4$	$^{73}GeH_4$	$^{72}GeH_4$	$^{70}GeH_4$
ω	2194.64(37)	2194.56(39)	2194.36(43)	2194.35(41)
λ	-0.091(28)	-0.147	-0.193(42)	-0.252
x	-8.510(14)	-8.522(28)	-8.501(14)	-8.497(12)
ω_2	944.58(38)	944.35(46)	944.17(34)	943.94(37)
ω_4	836.48(23)	836.53(35)	836.58(26)	836.69(30)
x_{12}	-6.72(39)	-6.73(44)	-6.86(38)	-7.01(42)
x_{14}	-6.050(89)	-5.94	-5.888(89)	-5.85(19)
x_{22}	-0.437(37)	-0.45(06)	-0.446(38)	-0.43(05)
x_{23}	-7.430(87)	-7.27	-7.104(93)	-6.95
x_{24}	0.197(31)	0.20(02)	0.210(25)	0.22(02)
x_{34}	-5.334(79)	-5.26(02)	-5.212(72)	-5.09
x_{44}	-2.307(29)	-2.31(03)	-2.303(31)	-2.28(02)
G_{22}	0.854	0.854	0.854	0.854
G_{34}	0.370	0.370	0.370	0.370
G_{44}	2.156	2.156	2.156	2.156
T_{23}	0.019	0.019	0.019	0.019
T_{24}	-0.254	-0.254	-0.254	-0.254
T_{34}	-0.201	-0.201	-0.201	-0.201
T_{44}	0.149	0.149	0.149	0.149
S_{34}	0.304	0.304	0.304	0.304

Таблица А.4 — Фрагмент рассчитанного списка центров колебательных уровней $^{M}GeH_4$, см$^{-1}$.

Состояние	N	$^{76}GeH_4$	$^{74}GeH_4$	$^{73}GeH_4$	$^{72}GeH_4$	$^{70}GeH_4$
(0001; 001; $1F_2$)	1/2	820.38	820.73	820.94	821.13	821.54
(0100; 100; $1E$)	1/2	929.95	929.91	929.88	929.92	929.91
(0002; 000; $2A_1$)	1	1627.50	1628.23	1628.54	1629.03	1629.90
(0002; 002; $1F_2$)	1	1639.24	1639.98	1640.38	1640.77	1641.64
(0002; 002; $2E$)	1	1642.22	1642.96	1643.36	1643.75	1644.62
(0101; 101; $1F_2$)	1	1748.48	1748.81	1748.99	1749.22	1749.63
(0101; 101; $1F_1$)	1	1752.54	1752.88	1753.06	1753.29	1753.70
(0200; 000; $1A_1$)	1	1857.26	1857.25	1857.16	1857.23	1857.24
(0200; 200; $1E$)	1	1860.68	1860.66	1860.58	1860.65	1860.66
(0010; 010; $1F_2$)	1	2110.73	2111.13	2111.22	2111.43	2111.79
(1000; 000; $1A_1$)	1	2110.93	2110.76	2110.74	2110.66	2110.59
(0003; 001; $1F_2$)	3/2	2438.24	2439.38	2439.98	2440.58	2441.96
(0003; 003; $1A_1$)	3/2	2456.57	2457.72	2458.32	2458.92	2460.30
(0003; 003; $1F_1$)	3/2	2459.56	2460.70	2461.30	2461.91	2463.28
(0003; 003; $2F_2$)	3/2	2462.31	2463.45	2464.04	2464.65	2466.02
(0102; 100; $1E$)	3/2	2556.77	2557.49	2557.87	2558.31	2559.19
(0102; 102; $1F_1$)	3/2	2567.54	2568.25	2568.63	2569.07	2569.95
(0102; 102; $1A_1$)	3/2	2568.48	2569.20	2569.58	2570.02	2570.90

A.2 Центры полос и спектроскопические параметры для молекулы силана

Таблица A.5 — Центры колебательных полос изотополога $^{28}SiH_4$ и результаты их воспроизведения эффективным гамильтонианом. Значения приведены в $см^{-1}$.

Полоса	exp	calc	δ	[86]$^{a)}$	δ
$\nu_4(F_2)$	913.46879$^{b)}$	913.495	-0.026	913.06	0.41
$\nu_2(E)$	970.93445$^{b)}$	970.926	0.008	970.56	0.37
$2\nu_4(A_1)$	1811.8001$^{c)}$	1811.875	-0.074	1810.09	1.71
$2\nu_4(F_2)$	1824.1937$^{c)}$	1823.969	0.224	1823.19	1.00
$2\nu_4(E)$	1827.8137$^{c)}$	1827.998	-0.185	1827.63	0.18
$\nu_2+\nu_4(F_2)$	1881.9671$^{c)}$	1882.223	-0.256	1881.17	0.80
$\nu_2+\nu_4(F_1)$	1887.0981$^{c)}$	1886.915	0.183	1886.00	1.10
$2\nu_2(A_1)$	1937.4971$^{c)}$	1937.445	0.052	1936.24	1.26
$2\nu_2(E)$	1942.7646$^{c)}$	1942.738	0.026	1942.05	0.71
$\nu_1(A_1)$	2186.8723$^{d)}$	2186.810	0.062	2186.73	0.14
$\nu_3(F_2)$	2189.1895$^{d)}$	2189.025	0.164	2189.28	-0.09
$3\nu_4(F_2)$	2713.0710$^{e)}$	2712.944	0.126	2709.64	3.43
$3\nu_4(A_1)$	2731.1607$^{e)}$	2731.421	-0.261	2729.08	2.08
$3\nu_4(F_1)$	2735.4240$^{e)}$	2735.452	-0.028	2734.85	0.57
$3\nu_4(F_2)$	2739.3605$^{e)}$	2739.271	0.090	2739.32	0.04
$\nu_2+2\nu_4(E)$	2780.4801$^{e)}$	2780.845	-0.365	2778.12	2.36
$\nu_2+2\nu_4(F_1)$	2793.3025$^{e)}$	2792.844	0.458	2791.27	2.03
$\nu_2+2\nu_4(A_1)$	2795.0906$^{e)}$	2794.494	0.596	2794.64	0.45
$\nu_2+2\nu_4(F_2)$	2797.4098$^{e)}$	2797.537	-0.127	2795.33	2.08
$\nu_2+2\nu_4(E)$	2800.2094$^{e)}$	2800.504	-0.295	2799.22	0.99
$\nu_2+2\nu_4(A_2)$	2804.0179$^{e)}$	2803.875	0.143	2803.04	0.98
$2\nu_2+\nu_4(F_2)$	2848.2717$^{e)}$	2848.980	-0.708	2846.65	1.62
$2\nu_2+\nu_4(F_1)$	2856.4522$^{e)}$	2856.528	-0.076	2854.89	1.56
$2\nu_2+\nu_4(F_2)$	2859.7420$^{e)}$	2859.297	0.444	2857.74	2.00
$3\nu_2(E)$	2904.9518$^{e)}$	2904.897	0.055	2902.81	2.14
$3\nu_2(A_1)$	2915.4874$^{e)}$	2915.434	0.054	2914.51	0.98
$3\nu_2(A_2)$	2915.5032$^{e)}$	2915.439	0.064	2914.48	1.02
$\nu_3+\nu_4(F_1)$	3094.8025$^{f)}$	3094.813	-0.011	3095.14	-0.34
$\nu_1+\nu_4(F_2)$	3095.2532$^{f)}$	3095.235	0.018	3095.16	0.09
$\nu_3+\nu_4(E)$	3095.8555$^{f)}$	3095.863	-0.008	3096.15	-0.29
$\nu_3+\nu_4(F_2)$	3098.0197$^{f)}$	3098.033	-0.014	3097.80	0.22
$\nu_3+\nu_4(A_1)$	3099.4860$^{f)}$	3099.493	-0.007	3099.13	0.36
$\nu_1+\nu_2(E)$	3152.2980$^{f)}$	3152.286	0.012	3153.47	-1.17
$\nu_2+\nu_3(F_1)$	3152.9625$^{f)}$	3152.957	0.005	3152.89	0.07
$\nu_2+\nu_3(F_2)$	3153.8102$^{f)}$	3153.805	0.005	3152.25	1.56
$4\nu_2\ (A_1)$	3599.05(*)$^{g)}$	3599.12	-0.07	3591.42	7.63
$4\nu_2\ (F_2)$	3609.70(*)$^{g)}$	3609.04	0.66	3602.66	7.04

Продолжение следует

Продолжение таблицы A.5

Полоса	exp	calc	δ	[86][a)]	δ
$4\nu_2$ (E)	3618.59(*)[g)]	3619.21	-0.62	3616.14	2.45
$4\nu_2$ (F_1)	3647.10(*)[g)]	3647.37	-0.27	3647.89	-0.79
$4\nu_2$ (F_1)	3648.25(*)[g)]	3647.96	0.29	3648.43	-0.18
$4\nu_2$ (F_1)	3652.07(*)[g)]	3651.62	0.45	3653.10	-1.03
$\nu_2 + 3\nu_4$ (F_2)	3678.52(*)[g)]	3678.72	-0.20	3674.24	4.28
$\nu_2 + 3\nu_4$ (F_1)	3685.60(*)[g)]	3685.24	0.36	3680.04	5.56
$\nu_2 + 3\nu_4$ (E)	3702.25(*)[g)]	3702.79	-0.54	3698.28	3.97
$\nu_2 + 3\nu_4$ (F_1)	3706.87(*)[g)]	3706.74	0.12	3704.92	1.95
$\nu_2 + 3\nu_4$ (F_1)	3715.27(*)[g)]	3715.54	-0.27	3714.26	1.01
$2\nu_2 + 2\nu_4(F_2)$	3760.45(*)[g)]	3760.00	0.45	3756.78	3.67
$2\nu_2 + 2\nu_4(E)$	3765.44(*)[g)]	3765.02	0.42	3763.19	2.25
$2\nu_2 + 2\nu_4(F_1)$	3767.43(*)[g)]	3767.34	0.09	3764.51	2.92
$2\nu_2 + 2\nu_4(F_2)$	3769.51(*)[g)]	3770.16	-0.65	3765.96	3.55
$2\nu_2 + 2\nu_4(A_1)$	3774.61(*)[g)]	3774.79	-0.18	3772.41	2.20
$2\nu_2 + 2\nu_4(E)$	3776.94(*)[g)]	3776.72	0.22	3774.69	2.25
$3\nu_2 + \nu_4$ (F_1)	3821.79(*)[g)]	3821.23	-0.44	3818.52	3.27
$3\nu_2 + \nu_4$ (F_2)	3830.36(*)[g)]	3830.38	-0.02	3828.08	2.28
$3\nu_2 + \nu_4$ (F_1)	3832.06(*)[g)]	3831.47	0.59	3829.33	2.73
$4\nu_4$ (A_1)	3868.18(*)[g)]	3868.06	0.11	3864.66	3.52
$4\nu_4$ (E)	3873.34(*)[g)]	3873.34	0.00	3870.39	2.95
$4\nu_4$ (E)	3888.86(*)[g)]	3889.02	-0.16	3887.67	1.19
$2\nu_3$ (A_1)	4308.3768[h)]	4308.459	-0.082	4308.36	0.01
$\nu_1 + \nu_3$ (F_2)	4309.3602[h)]	4309.475	-0.115	4309.87	-0.51
$2\nu_1$ (A_1)	4374.5666[h)]	4374.441	0.125	4374.58	-0.02
$2\nu_3$ (F_2)	4378.3991[h)]	4378.078	0.321	4380.37	-1.98
$2\nu_3$ (E)	4380.2752[h)]	4380.088	0.187	4378.48	1.79
$\nu_1 + 2\nu_3$ (A_1)	6362.05[i)]	6362.29	-0.24	6362.64	-0.59
$3\nu_3(F_2)$	6362.05[i)]	6362.31	-0.26	6362.74	-0.69
$3\nu_3(A_1)$	6496.13[i)]	6496.14	-0.01	6496.81	-0.68
$2\nu_1 + \nu_3$ (F_2)	6497.45[i)]	6497.56	-0.11	6498.14	-0.69
$\nu_1 + 2\nu_3$ (E)	6500.30[i)]	6500.36	-0.06	6500.89	-0.59
$\nu_1 + 2\nu_3$ (F_2)	6500.60[i)]	6500.66	-0.06	6501.15	-0.55
$3\nu_3(F_1)$	6502.88[i)]	6502.99	-0.11	6503.44	-0.56
$\nu_1 + 3\nu_3$ (A_1)	8347.86[j)]	8347.69	0.17	8347.84	0.02
$\nu_1 + 3\nu_3$ (F_2)	8347.86[j)]	8347.70	0.16	8347.78	0.08

[a)] Воспроизведено из работы [86]. [b)] Из работы [77]. [c)] Из работы [79]. [d)] Из работы [78]. [e)] Из работы [80]. [f)] Из работы [81]. [g)] Неопубликованные данные из базы Dijon STDS [85]. [h)] Из работы [18]. [i)] Из работ [83; 84]. [j)] Из работы [76].

Таблица А.6 — Центры колебательных полос изотопологов $^{29}SiH_4$ и $^{30}SiH_4$ и результаты их воспроизведения эффективным гамильтонианом. Значения приведены в $см^{-1}$.

	$^{29}SiH_4$			$^{30}SiH_4$		
Полоса	exp	calc	δ	exp	calc	δ
$\nu_4(F_2)$	912.18312[b)]	912.207	-0.024	910.97961[b)]	910.919	0.060
$\nu_2(E)$	970.94842[b)]	970.940	0.008	970.96148[b)]	970.954	0.007
$2\nu_4(A_1)$	1809.4291[c)]	1809.522	-0.093	1807.2223[c)]	1807.169	0.053
$2\nu_4(F_2)$	1821.6457[c)]	1821.622	0.023	1819.2690[c)]	1819.276	-0.007
$2\nu_4(E)$	1825.2739[c)]	1825.368	-0.095	1822.8823[c)]	1822.738	0.144
$\nu_2+\nu_4(F_2)$	1880.6865[c)]	1880.797	-0.111	1879.4890[c)]	1879.372	0.117
$\nu_2+\nu_4(F_1)$	1885.8206[c)]	1885.793	0.030	1884.6252[c)]	1884.670	-0.045
$2\nu_2(A_1)$	1937.5163[c)]	1937.492	0.024	1937.5333[c)]	1937.539	-0.006
$2\nu_2(E)$	1942.7909[c)]	1942.782	0.009	1942.8157[c)]	1942.825	-0.010
$\nu_1(A_1)$	2186.8287[d)]	2186.790	0.039	2186.1966[d)]	2186.269	-0.072
$\nu_3(F_2)$	2187.6394[d)]	2187.647	-0.008	2186.7855[d)]	2186.770	0.015
$2\nu_3\ (A_1)$	4306.2127[h)]	4306.305	-0.092	4304.1575[h)]	4304.104	0.053
$\nu_1+\nu_3\ (F_2)$	4307.0932[h)]	4307.187	-0.094	4304.9697[h)]	4304.888	0.081
$2\nu_1\ (A_1)$	4373.7581[h)]	4373.715	0.043	4373.0442[h)]	4373.036	0.009
$2\nu_3\ (F_2)$	4376.0321[h)]	4375.968	0.064	4373.8434[h)]	4373.868	-0.024
$2\nu_3\ (E)$	4377.1627[h)]	4377.188	-0.025	4374.2672[h)]	4374.288	-0.022

[a)] Воспроизведено из работы [86]. [b)] Из работы [77]. [c)] Из работы [79]. [d)] Из работы [78]. [e)] Из работы [80]. [f)] Из работы [81]. [g)] Неопубликованные данные из базы Dijon STDS [85]. [h)] Из работы [18]. [i)] Из работ [83; 84]. [j)] Из работы [76].

Таблица А.7 — Колебательные спектроскопические параметры изотопологов силана, полученные из решения обратной задачи. Значения приведены в $см^{-1}$.

Параметр	$^{28}SiH_4$ (настоящая работа)	$^{28}SiH_4$ ([86][b)])	$^{29}SiH_4$	$^{30}SiH_4$
x_{11}	-8.56(15)	-8.364	-8.53	-8.50(18)
x_{12}	-5.45(37)	-6.157	-5.45	-5.45
x_{13}	-33.27(15)	-32.803	-33.47	-33.67(26)
x_{14}	-5.07(37)	-4.972	-5.07	-5.07
x_{22}	-1.115(51)	-0.847	-1.102	-1.089(35)
x_{23}	-6.57(26)	-7.857	-6.57	-6.57
x_{24}	0.148(49)	0.637	0.148	0.148
x_{33}	-14.949(90)	-14.935	-15.001	-15.053(39)
x_{34}	-5.88(22)	-6.188	-5.88	-5.88
x_{44}	-2.833(36)	-2.130	-2.760	-2.687(28)
G_{22}	1.549(41)	1.351	1.544	1.539(41)
G_{33}	5.438(48)	5.452	5.448	5.458(32)
G_{34}	0.20(11)	0.605	0.20	0.20
G_{44}	2.132(25)	1.987	2.117	2.102(37)

Продолжение следует

Продолжение таблицы А.7

Параметр	$^{28}SiH_4$ (настоящая работа)	$^{28}SiH_4$ ([86]$^{b)}$)	$^{29}SiH_4$	$^{30}SiH_4$
T_{23}	0.053(24)	0.007	0.053	0.053
T_{24}	-0.2933(50)	-0.292	-0.3122	-0.3311(48)
T_{33}	1.755(13)	1.745	1.750	1.745(29)
T_{34}	-0.217(39)	-0.138	-0.217	-0.217
T_{44}	0.2024(39)	0.094	0.1882	0.1740(43)
S_{34}	0.488(42)	0.322	0.488	0.488
d_{1133}	-33.90(19)	-8.428	-33.93	-33.96(36)
d_{1333}	-137.12(38)	—	-137.54	-137.96(48)
d_{2244s}	8.75(55)	-0.998	8.75	8.75
d_{2244t}	2.9(11)	-0.340	2.9	2.9
d_{2444}	—	1.743	—	—
c_{122}	—	6.021	—	—
c_{144}	—	10.768	—	—
c_{344}	—	-17.502	—	—
c_{234}	—	8.397	—	—

$^{a)}$ Обозначения параметров соответствуют работе [25]. $^{b)}$ Воспроизведено из работы [86].

Таблица А.8 — Фрагмент рассчитанного списка колебательных уровней молекулы $^{M}SiH_4$ (M = 28,29,30). Значения приведены в см$^{-1}$.

Состояние	$M = 28$	$M = 29$	$M = 30$
$(0112;\ 112;\ 3F_2)$	4965.32	4961.24	4957.23
$(0112;\ 112;\ 4F_2)$	4967.88	4964.25	4960.63
$(1102;\ 102;\ F_2)$	4968.76	4966.56	4964.35
$(0112;\ 112;\ 5F_2)$	4971.82	4968.02	4964.24
$(0211;\ 011;\ 1F_2)$	5017.93	5015.04	5012.15
$(1201;\ 001;\ 1F_2)$	5018.63	5017.13	5015.62
$(0211;\ 211;\ 3F_2)$	5027.06	5024.47	5021.88
$(0211;\ 211;\ 2F_2)$	5029.32	5026.95	5024.59
$(1201;\ 201;\ 2F_2)$	5029.88	5028.87	5027.87
$(0310;\ 110;\ 2F_2)$	5075.02	5073.73	5072.45
$(0310;\ 310;\ 1F_2)$	5084.80	5083.51	5082.23
$(0021;\ 001;\ 1F_2)$	5210.28	5206.79	5203.25
$(1011;\ 011;\ F_2)$	5213.35	5209.79	5275.12
$(1110;\ 110;\ F_2)$	5267.84	5334.32	5332.26
$(2001;\ 001;\ F_2)$	5277.25	5275.20	5272.98

Продолжение следует

Продолжение таблицы A.8

Состояние	$M = 28$	$M = 29$	$M = 30$
$(0021;\ 021;\ 2F_2)$	5281.50	5278.64	5206.22
$(0021;\ 021;\ 3F_2)$	5282.51	5277.86	5274.08
$(0120;\ 120;\ F_2)$	5336.40	5265.55	5263.25
$(0006;\ 000;\ 3A_1)$	5360.42	5355.67	5350.90
$(0006;\ 002;\ 1F_2)$	5369.09	5364.46	5359.82
$(0304;\ 304;\ 2F_2)$	6559.59	6555.61	6551.64
$(0106;\ 106;\ 6F_1)$	6563.66	6556.34	6548.98
$(0106;\ 106;\ 1A_1)$	6564.47	6556.06	6547.69
$(0403;\ 001;\ 1F_2)$	6564.96	6560.19	6555.36
$(3000;\ 000;\ 1A_1)$	6565.20	6562.95	6560.79
$(3000;\ 000;\ 1A_1)$	6565.20	6562.95	6560.79
$(0403;\ 001;\ 1F_2)$	6565.67	6561.11	6556.49
$(0106;\ 106;\ 6E)$	6566.04	6558.32	6550.65
$(0106;\ 106;\ 5F_1)$	6568.38	6561.16	6554.07
$(0205;\ 203;\ 2E)$	6568.94	6563.68	6558.42
$(0304;\ 304;\ 3F_2)$	6570.40	6566.53	6562.69
$(0030;\ 030;\ 1F_2)$	6570.41	6566.68	6562.98
$(0030;\ 030;\ 1F_2)$	6570.41	6566.68	6562.98
$(0304;\ 304;\ 3F_2)$	6570.44	6566.56	6562.73
$(0205;\ 003;\ 1F_1)$	6572.42	6566.26	6560.04
$(0205;\ 203;\ 4F_1)$	6576.46	6570.42	6564.37
$(0106;\ 106;\ 7E)$	6578.07	6570.76	6563.46
$(0106;\ 106;\ 3A_2)$	6581.77	6574.29	6566.82
$(0403;\ 201;\ 3F_2)$	6582.13	6578.20	6574.22
$(0403;\ 201;\ 3F_2)$	6584.48	6580.92	6577.29
$(0205;\ 203;\ 5F_1)$	6587.33	6581.24	6575.19
$(0403;\ 203;\ 4F_2)$	6595.83	6592.30	6588.80
$(0403;\ 003;\ 2F_2)$	6597.19	6594.06	6633.96
$(0403;\ 401;\ 6F_2)$	6604.98	6601.76	6598.55