На правах рукописи

Онопенко Галина Александровна

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНО – ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЛЕГКИХ МОЛЕКУЛ

(специальность 01.04.05 – оптика)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2003

Работа выполнена в Томском государственном университете и в Томском государственном архитектурно-строительном университете

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор Улеников О.Н.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Иванов В.С.

доктор физико-математических наук, профессор Соколова И.В.

доктор физико-математических наук, член-корр. РАН, профессор Творогов С.Д.

Ведущая организация: Институт физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск

Защита состоится _____2003 г. в____час.____ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.04 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в Томском государственном университете (Томск, 634050, пр. Ленина 36, ауд. 119).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского университета.

Автореферат разослан _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета Пойзнер Б.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современная спектроскопия инфракрасного и видимого диапазонов, особенно в связи с развитием и внедрением в последние годы в технику эксперимента лазерных и Фурье-спектрометров, позволяет получать высокоточную информацию о параметрах спектральных линий в различных диапазонах шкалы длин волн. Это, в свою очередь, даёт возможность изучать тонкие и сверхтонкие эффекты в спектрах молекул, создаёт основу для получения информации о фундаментальных характеристиках молекул, их строении, механизмах химических реакций и, вместе с тем, для адекватного описания полученной экспериментальной информации требует расширения наших представлений о характере имеющих место в молекулах процессов, учета более тонких эффектов и взаимодействий в молекулах, разработки новых эффективных математических моделей и методов.

Колебательно-вращательные спектры молекул являются уникальным источником полных и надежных данных о внутренних состояниях и физико-химических свойствах молекул, находящихся в различных внешних условиях. Исследование колебательно-вращательных спектров молекул имеет важное значение для успешного решения различных задач физики, астрофизики, метеорологии, атмосферной оптики, лазерной техники и других.

В связи со сказанным, важное значение приобретает круг проблем, связанных с анализом спектров (в первую очередь их интерпретация); извлечением из экспериментальных данных количественной информации о спектроскопических параметрах молекул; определение фундаментальных характеристик молекул (таких как структурные постоянные, параметры внутримолекулярной потенциальной функции, параметры мультипольных моментов и т.д.) и целый ряд смежных вопросов.

Следует заметить, что такого рода задачи не раз рассматривались в колебательно-вращательной спектроскопии, однако появление упомянутых выше спектрометров нового поколения привело к такой ситуации, когда многие из традиционных методов и подходов в целом ряде случаев оказываются неработающими. И с данной точки зрения еще одно возвращение к рассмотрению проблем, связанных с модификацией и усовершенствованием известных ранее и разработкой новых эффективных методов решения обратных спектроскопи-

ческих задач для легких молекул применительно к условиям современного эксперимента является актуальным.

Цель работы. В соответствии с вышесказанным целью данной работы является: модификация известных ранее и разработка новых эффективных методов анализа и решения обратных спектроскопических задач для молекул типа XH_n (n=2, 3, 4) применительно к условиям современного эксперимента и их практическая реализация для исследования реальных спектров.

Конкретная реализация этой цели включала в себя решение следующих задач:

– исследование эффекта изотопозамещения в молекулах, удовлетворяющих приближению локальных мод;

– разработка и практическая реализация процедуры «глобального фиттинга» для молекул типа XH_2 (C_{2v}) и XHZ (C_s);

– разработка и практическая реализация метода решения обратной спектроскопической задачи для молекул типа симметричного волчка на основе эффективных вращательных операторов, построенных с использованием идей и теорем теории неприводимых тензорных операторов;

– разработка метода суперкомбинационных разностей, позволяющего анализировать a_1–a_2 расщепления во вращательных состояниях с кратными 3 значениями квантового числа K в основных колебательных состояниях бездипольных аксиальносимметричных молекул;

– разработка и практическая реализация метода «двух пар переходов» в молекулах типа асимметричного волчка;

– исследование необходимости введения в модель и проявления нетрадиционных резонансных взаимодействий при описании высоковозбужденных состояний молекул типа D_2O и HDO;

– разработка и реализация метода прецизионного определения структурных параметров молекул типа XH_3 на основе информации об их колебательно-вращательных спектрах;

– применение разработанных методов для анализа реальных впервые зарегистрированных спектров высокого разрешения различных многоатомных молекул.

Основные методы исследования. Методы теоретического исследования влияния колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах на тонкую структуру их спектров в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах, в частности, метод неприводимых тензорных операторов, методы операторной теории возмуще-

ний; вычислительные методы, в частности, метод наименьших квадратов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для молекул, удовлетворяющих модели локальных мод, существуют линейные зависимости спектроскопических колебательно-вращательных параметров α, γ, …, гармонических частот ω, ангармонических постоянных x, y, …, различного типа резонансных параметров, параметров центробежного искажения и других констант изотопозамещенных модификаций молекул от соответствующих спектроскопических параметров основной модификации.

2. Процедура «глобального фиттинга» непосредственно связывает уровни энергии, полученные из экспериментальных данных, с фундаментальными характеристиками, описывающими всю имеющуюся информацию о полиадах колебательных состояний молекулы.

3. Распространение методов формализма неприводимых тензорных операторов на задачи колебательно-вращательной спектроскопии молекул, обладающих симметрией, позволяет последовательно и корректно учесть все проявляющиеся в такого рода молекулах эффекты и взаимодействия без использования громоздких расчетов на основе теории возмущений.

4. В аксиально симметричных молекулах существует связь между величинами расщеплений вращательных уровней с квантовыми числами K кратными 3 в основном колебательном состоянии и разностями непосредственно измеряемых в эксперименте расстояний между компонентами $a_1 - a_2$ дублетов в P– и Q– или Q– и R–ветвях полос поглощения инфракрасного диапазона.

5. Описание колебательно-вращательной структуры полиад взаимодействующих состояний $v=v_1+v_2/2+v_3=2$; 3; 3,5; 4 молекулы D_2O с точностью, близкой к экспериментальной, возможно лишь при введении в модель взаимодействий типа $(v_1\, v_2\, v_3 / v_1 \mp 2\, v_2 \pm 2\, v_3 \pm 1)$ и $(v_1\, v_2\, v_3 / v_1 \mp 3\, v_2 \pm 2\, v_3 \pm 2)$.

6. Равновесные структурные параметры молекул (в частности, XH_2 (C_{2v}) и XH_3 (C_{3v})) могут быть определены на основе только экспериментальных данных о положениях линий поглощения в колебательно-вращательных спектрах и без каких-либо предположений о модели (потенциальной функции) молекулы с помощью соотношений:

$$A^e + B^e + C^e = \frac{(n+2)}{2}\sum_{\beta} A_{\beta}^{осн} - \frac{1}{2}\sum_{\lambda=1}^{n}\sum_{\beta} A_{\beta}^{(v_\lambda=1)},$$

где A^e, B^e, C^e – равновесные вращательные постоянные; $A^{(v_\lambda=1)}$ – вращательные постоянные однократно возбужденных колебательных состояний; $A^{осн}$ – соответствующие вращательные постоянные основного колебательного состояния.

Научная новизна работы определяется разработанными новыми подходами и методами анализа спектров и впервые выполненными исследованиями тонкой колебательно-вращательной структуры реальных впервые зарегистрированных спектров 30 различных многоатомных молекул:

– определены ранее неизвестные простые соотношения между различными спектроскопическими постоянными молекул XH_2, XD_2, XHD, а также XH_3, XD_3, XH_2D, XHD_2, которые позволяют предсказывать спектроскопические свойства таких молекул даже при полном отсутствии экспериментальной информации об их спектрах (положение 1). На этой основе впервые проведены исследования тонкой структуры целого ряда колебательно-вращательных полос молекул H_2S, H_2Se, D_2S, HDS, PH_2D, PHD_2;

– применение процедуры «глобального фиттинга» (положение 2) при решении обратной спектроскопической задачи позволяет более чем в два раза уменьшать число полуэмпирических параметров математической модели молекулы при сохранении ее предсказательных возможностей по сравнению с наиболее эффективным в настоящее время при решении подобных задач методом эффективных операторов;

– на основе созданного пакета прикладных программ, использующего метод «глобального фиттинга» (положение 2) впервые проведен одновременный анализ как всех известных на настоящий момент колебательно-вращательных полос молекулы H_2Se, так и более чем 100 впервые зарегистрированных колебательно-вращательных полос (содержащих более чем 40 тысяч линий поглощения) молекул HD^MSe, $D_2{}^MSe$ (M=76, 77, 78, 80, 82);

– впервые для молекул CHD_3 и CH_3D экспериментально зарегистрированы и теоретически описаны $a_1 - a_2$ расщепления не только для значений квантового числа K=1, 2, 3, 4, но также и экзотические расщепления в состояниях с K=5, 6 и даже 7; впервые проанализирована и объяснена сложная колебательно-вращательная структура молекул CHD_3 и CH_3D в фундаментальных полосах ν_3, ν_5 и ν_6 для значений квантового числа $18 < J < 25$; впервые проведено детальное исследование колебательно-вращательной структуры полос $2\nu_3$,

$2\nu_6(A_1)$, $2\nu_6(E)$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2, ν_4, $\nu_3+\nu_5$ молекулы CHD_3 (положения 3 и 4);

– впервые зарегистрированы и проанализированы колебательно-вращательные спектры молекул $^{13}CHD_3$ и $^{13}CH_3D$;

– развитый метод суперкомбинационных разностей впервые позволил определить из экспериментальных данных инфракрасного диапазона $a_1 - a_2$ расщепления в состояниях с квантовым числом K=3 в основных колебательных состояниях молекул $^{12}CHD_3$, $^{12}CH_3D$, $^{13}CHD_3$ и $^{13}CH_3D$ (положение 4);

– модификация модели гамильтониана и введение в рассмотрение резонансных взаимодействий между состояниями (v_1 v_2 v_3) и ($v_1 \mp 2$ $v_2 \pm 2$ $v_3 \pm 1$); (v_1 v_2 v_3) и ($v_1 \mp 3$ $v_2 \pm 2$ $v_3 \pm 2$) (положение 5) позволило впервые корректно описать и воспроизвести с экспериментальной точностью колебательно-вращательную структуру более чем 20 возбужденных колебательных состояний молекул D_2O и HDO;

– определены структурные равновесные параметры молекулы PH_3 на основе только экспериментальных данных (без привлечения какой-либо информации о внутримолекулярной потенциальной функции молекулы) (положение 6);

– на основе разработанного метода «двух пар переходов» впервые проведено исследование вращательного спектра молекул PH_2D и PHD_2 и с высокой точностью определены вращательные уровни их основных колебательных состояний;

– на основе разработанных моделей и методов проведен анализ и решены обратные спектроскопические задачи для более чем 200 впервые зарегистрированных с высоким разрешением колебательно-вращательных полос молекул $^{M}CHD_3$, $^{M}CH_3D$ (M=12, 13), CH_2D_2, $D_2{}^{M}S$, $HD^{M}S$, $H_2{}^{M}S$ (M=32, 33, 34), $H_2{}^{M}Se$, $D_2{}^{M}Se$, $HD^{M}Se$ (M=76, 77, 78, 80, 82), HDO, D_2O, AsH_3, PH_2D, PHD_2.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается

– согласием (сравнимым с погрешностями экспериментов) результатов расчетов на основе разработанных моделей и методов с экспериментальными значениями положений линий поглощения для исследуемых в работе спектров молекул H_2Se, H_2S, D_2O, HDO, HDSe, D_2Se, CH_3D, CHD_3 и других (табл. 1);

– согласием, в тех случаях, когда было возможно сравнение результатов, полученных в данной работе с результатами других авторов: Шампьо с соавторами (CHD_3 и CH_3D), Дероша (CH_2D_2), Ди Ло-

нардо – Фузина (AsH_3), МакКои (PH_2D, PHD_2), Фло – Бюргера (H_2Se, D_2Se, HDSe), Фло – Ками-Перре (D_2O, HDO) и других.

Таблица 1.

Экспериментальная и расчетная точность исследуемых в работе спектров молекул (в $см^{-1}$)

Молекула	Диапазон	Экспер. точность	Точность воспроизведения
H_2S	2900 – 4100	$1{,}3 \times 10^{-4}$	$1{,}3 \times 10^{-4}$
HDS	990 – 1100	$6{,}4 \times 10^{-5}$	$6{,}4 \times 10^{-5}$
	1750 – 2550	$6{,}0 \times 10^{-5}$	$7{,}8 \times 10^{-5}$
	2400 – 3840	$7{,}5 \times 10^{-5}$	$10{,}2 \times 10^{-5}$
D_2S	2400 – 3000	13×10^{-5}	14×10^{-5}
H_2Se	8700 – 9100	$5 – 6 \times 10^{-3}$	$5{,}7 \times 10^{-3}$
	$\approx$ 13000	8×10^{-3}	10×10^{-3}
D_2Se	1500 – 2200	2×10^{-4}	2×10^{-4}
HDSe	1200 – 2050	8×10^{-5}	$8 – 9 \times 10^{-5}$
	2000 – 2900	9×10^{-5}	$8 – 9 \times 10^{-5}$
AsH_3	1750 – 2300	$1{,}0 \times 10^{-4}$	$1{,}8 \times 10^{-4}$
	$\approx$ 6100	$2{,}5 \times 10^{-3}$	$9{,}0 \times 10^{-3}$
D_2O	3200 – 4300	$2 – 3 \times 10^{-4}$	$3 – 4 \times 10^{-4}$
	4200 – 5700	$2 – 5 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}
	7500 – 8300	6×10^{-3}	$6 – 7 \times 10^{-3}$
	8300 – 9500	3×10^{-3}	$4 – 6 \times 10^{-3}$
	10200 – 10440	$2 – 4 \times 10^{-3}$	$5 – 7 \times 10^{-3}$
HDO	6140 – 7040	7×10^{-4}	$1{,}2 \times 10^{-3}$
	7600 – 8100	2×10^{-3}	$2 – 3 \times 10^{-3}$
CHD_3	630 – 2500	$8 – 18 \times 10^{-5}$	13×10^{-5}
CH_3D	820 – 1750	$8 – 12 \times 10^{-5}$	11×10^{-5}
CH_2D_2	2350 – 3100	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}3 \times 10^{-3}$
PH_2D	40 – 180	$7 – 10 \times 10^{-5}$	10×10^{-5}
PHD_2	40 – 180	$9 – 11 \times 10^{-5}$	11×10^{-5}

Научная значимость работы состоит в следующем:

– развитая и апробированная на молекулах типа $XH_2(C_{2v})$ и $XH_3(C_{3v})$ теория изотопозамещения в молекулах, удовлетворяющих модели локальных мод, позволяет получить многочисленные ранее неизвестные соотношения между различными спектроскопическими постоянными молекул, содержащих легкие атомы типа водорода. При этом оказывается возможным выполнять как высокоточные расчеты предсказательного характера, не реализуемые в рамках известных ранее моделей, так и значительно расширить объем извлекаемой из экспериментальных данных информации (положение 1);

– развитый метод «глобального фиттинга» создает основу для возможности описания с экспериментальной точностью колебательно-вращательных спектров молекул значительно меньшим числом параметров, чем традиционные подходы, использующие модель эффективных операторов (положение 2);

– разработанный метод «суперкомбинационных» разностей дает возможность численно определять величины $a_1 - a_2$ расщеплений в основном колебательном состоянии любой бездипольной аксиально-симметричной молекулы на основе экспериментальных данных об ее инфракрасных спектрах (положение 4);

– предложенный в работе метод расчета равновесных структурных параметров позволяет определить с высокой точностью равновесную структуру многоатомной молекулы на основе только экспериментальной информации об ее колебательно-вращательных спектрах и без каких-либо предположений о потенциальной функции молекулы (положение 6).

Практическая значимость работы

– На основе разработанных методов и моделей созданы пакеты программ, обеспечивающих:

а) более эффективное по сравнению с известными аналогами как по времени счета (в несколько раз), так и по количеству учитываемых эффектов и взаимодействий решение прямой и обратной спектроскопических задач для молекул типа симметричного и асимметричного волчков (положения 2 – 5);

б) автоматическую идентификацию линий в спектрах и определения значений колебательно-вращательных энергий в возбужденных колебательных состояниях (положение 5);

в) определение вращательной структуры основных колебательных состояний молекул различной симметрии (положение 4).

– Разработанный алгоритм метода «двух пар переходов» дает возможность интерпретировать линии в спектрах молекул, обладающих симметрией C_2, C_s, и C_i, с помощью компьютера в условиях, когда традиционнные подходы не работают.

– Полученная в результате выполнения работы новая высокоточная информация о более чем 200 колебательно-вращательных полосах различного типа молекул (более чем 70 000 линий поглощения) является существенным дополнением к существующим в настоящее время банкам спектроскопической информации и атласам параметров спектральных линий.

Внедрение результатов диссертации и рекомендации по их дальнейшему использованию

Результаты по теме диссертации были использованы при выполнении следующих программ: 1) плановой НИР ТГУ по теме 1.96 «Разработка физических основ и создание на этой основе средств газоанализа в субмиллиметровом диапазоне»; 2) грантов МОПО N97-9.3-16, N97-9.3-17, N97-5.1-7, N95-5.3-27; 3) темы «Исследование фундаментальных свойств веществ методами спектроскопии высокого разрешения» (программа «Университеты России»); 4) грантов РФФИ N94-02-03081-а, N95-03-08081-а; 5) совместных исследований Томского университета и университетов Оулу (Финляндия), Вуппералля и Гиссена (Германия), Парижа (Франция), Хефея и Даляна (Китай), Токио (Япония).

Разработанные в диссертации теория изотопозамещения для молекул, удовлетворяющих модели локальных мод; эффективный гамильтониан с учетом нетрадиционных резонансных взаимодействий для высоковозбужденных состояний молекулы типа XH_2; разработанные программы применения «глобального фиттинга» для молекул типа асимметричного волчка; колебательно-вращательный гамильтониан, записанный в терминах неприводимых тензорных операторов; метод прямого определения равновесных структурных параметров для многоатомных молекул; метод «двух пар переходов» могут быть использованы в институте оптики атмосферы СО РАН (г. Томск) и институте спектроскопии РАН (Московская область).

Информация о характерах внутримолекулярных видов взаимодействий; соотношения между спектроскопическими и фундаментальными параметрами в молекулах типа XH_2 и XH_3; исследования эффектов $a_1 - a_2$ расщеплений в аксиально симметричных молекулах и другие высокоточные спектроскопические данные могут быть использованы в институте общей физики РАН (г. Москва) и прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), а также в НИИ Физики СПбГу (г. Санкт-Петербург).

Часть представленных в диссертационной работе результатов используется при чтении курсов лекций «Современные проблемы молекулярной спектроскопии» и «Физика атомов и молекул» в Томском госуниверситете и в практическом курсе информатики «Программирование на Фортране» в Томском архитектурно-строительном университете.

Высокоточная информация об исследуемых в работе спектрах поглощения молекул различного типа может быть использована в атласах спектральных линий и экспериментальных исследованиях вышеупомянутых НИИ.

Апробация работы и публикации

Разрабатываемые общие методы и подходы апробированы на анализе спектров трех-пятиатомных молекул, содержащих атомы водорода и их дейтеропроизводных модификаций, которые выбраны в качестве объектов исследований по двум основным причинам: во-первых, большинство молекул в окружающей нас природе – это молекулы, содержащие атомы водорода, и, во-вторых, такие молекулы, как правило, легкие, и следовательно, имеют большие вращательные и другие постоянные. Это приводит к тому, что в их колебательно-вращательных спектрах наиболее ярко проявляются всевозможные эффекты и взаимодействия, которые присутствуют и в спектрах других молекул. Как следствие, развитые новые методы и подходы, апробированные на молекулах, содержащих атомы водорода, тем более будут применимы к анализу спектров более тяжелых молекул.

Материалы, вошедшие в диссертацию, доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. Всесоюзная конференция по физической оптике, 1987 г., Томск.
2. X, XII, XIV, XVI, XVIII международные коллоквиумы по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 1987, 1991, 1995, 1999, 2003 гг., Дижон, Франция.
3. X международная конференция по ИК спектроскопии высокого разрешения, 1988 г., Прага, Чехословакия.
4. XIV – XVII международные конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 1996, 1998, 2000, 2002 гг., Прага, Чехия.
5. VIII международная конференция по Фурье - спектроскопии, 1991 г., Любек-Травемюнде, ФРГ.
6. XXVII международный коллоквиум по спектроскопии, 1991 г., Берген, Норвегия.
7. XII международная конференция по ИК и микроволновой спектроскопии, 1992 г., Добриш, Чехословакия.
8. XIII коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 1993 г., Риччионе, Италия.
9. $50^{ый}$ – $53^{ий}$ международные симпозиумы по молекулярной спектроскопии, 1995 – 1998 гг., Коламбус, Огайо, США.

10. XXI съезд по спектроскопии, 1995 г., Звенигород, Моск. обл..
11. XV коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 1997 г., Глазго, Шотландия.
12. XXXI конференция физического общества Финляндии, 1997 г., Хельсинки, Финляндия.
13. XXV европейский конгресс по молекулярной спектроскопии, 2000 г., Коимбра, Португалия.
14. XVII международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, 2001 г., Анхем, Голландия.

Вклад автора

При получении результатов настоящей работы автором внесен определяющий вклад, выраженный в участии в постановке задачи, в разработке методов и их реализации в виде алгоритмов и программ.

Подавляющее большинство работ опубликованы в соавторстве с зарубежными учеными, вклад которых заключался в выполнении экспериментальной части исследований. Постановка большинства задач осуществлялась совместно с профессором Улениковым О.Н.

Все исследования реальных спектров выполнены под непосредственным руководством автора, с участием аспирантов и студентов Томского государственного университета: Олехновича И.М., Тябаевой Н.Е., Бехтеревой Е.С., Петруниной О.Л., Дитенберг Е.А. и Козинской В.В.

Объем работы и публикации

Работа состоит из введения, семи глав и заключения общим объемом 247 страниц, содержит список цитируемой литературы из 315 наименований и приложений. Основное содержание диссертации опубликовано в 66 печатных работах (из них 41 статья и 25 тезисов международных конференций), список которых приведен в конце автореферата.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, кратко изложены предмет исследований и структура диссертации, сформулированы цели работы, защищаемые положения, научная и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации рассматривается актуальная с точки зрения возможных приложений для анализа реальных спектров высокого разрешения задача исследования эффекта изотопозамещения в молекулах, удовлетворяющих модели расширенного прибли-

жения локальных мод [1 – 3]. Общая теория изотопозамещения была разработана ранее (см. [4]). Однако, как отмечалось в той же монографии [4], эта теория хорошо работает в тех случаях, когда происходит замещение тяжелых ядер. В тех же случаях, когда замещаются легкие ядра типа водорода, результаты либо имеют чрезвычайно громоздкий вид, либо их вообще невозможно получить. Вместе с тем, в молекулярной спектроскопии существует эффективный метод анализа вращательной структуры возбужденных колебательных состояний молекул, содержащих легкие ядра – расширенный метод локальных мод. Второе весьма важное обстоятельство состоит в том, что ключевым моментом как в общей теории изотопозамещения [4], так и в расширенном методе локальных мод [1 – 3], является знание констант форм колебаний молекулы. Как следствие, возможность получить константы форм колебаний в рамках приближения локальных мод в простой форме для основной модификации позволяет надеяться на возможность соответствующего определения в простом виде констант форм колебаний и для изотопозамещенных модификаций молекулы. Выполненный в этой связи анализ позволил нам получить большое число чрезвычайно простых, но, вместе с тем, нетривиальных и ранее неизвестных соотношений как между различными спектроскопическими параметрами изотопозамещенных модификаций молекул типа XH_2 и XH_3, так и между параметрами основной и замещенных модификаций. В качестве иллюстрации, приведены некоторые из полученных соотношений для замещения $XH_2 \rightarrow XHD$:

$$\alpha_3'^{A} = \alpha_3^{B} + \alpha_3^{A};\ \ \alpha_1'^{B} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_1^{B} + \alpha_1^{A});\ \ \alpha_1'^{A} = \alpha_3'^{B} = 0;$$

$$\frac{9\sqrt{2}}{8}\alpha_1'^{C} = \alpha_1^{C} - \frac{B_e^2}{\omega}\left\{\frac{4\theta^2}{4-3\theta^2} - \frac{2\theta^2}{2-3\theta^2}\right\};$$

$$\frac{9}{4}\alpha_3'^{C} = \alpha_3^{C} - \frac{B_e^2}{\omega}\left\{\frac{4\theta^2}{4-3\theta^2} - \frac{2\theta^2}{1-\theta^2}\right\}; \qquad (1)$$

$$\alpha_2'^{B} = \frac{1}{12\sqrt{3}}\frac{7-3\theta^2}{2-\theta^2}(\alpha_2^{B} + \alpha_2^{A});\ \alpha_2'^{A} = \frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{5-3\theta^2}{2-\theta^2}(\alpha_2^{B} + \alpha_2^{A});$$

$$\alpha_2'^{C} = \alpha_2^{C}\,\frac{4}{9\sqrt{3}}\,\frac{1-\theta^2}{(2-3\theta^2)(4-3\theta^2)}\left\{9(3-\theta^2) - \frac{41}{3-\theta^2}\right\}.$$

Здесь α, α' – колебательно-вращательные коэффициенты основной и изотопозамещенной модификации, соответственно; θ – известный параметр основной модификации молекулы. В таблице 2 приведены результаты расчета по этим формулам колебательно-вращательных коэффициентов молекулы HDSe (колонка 2) и, для сравнения, значения соответствующих параметров, полученные из анализа экспериментальных данных высокого разрешения (колонка 3). Колонка 4 показывает значения исходных использованных в расчетах параметров основной изотопной модификации молекулы H_2Se.

Таблица 2.

Колебательно-вращательные параметры молекулы HDSe (в $см^{-1}$).

Параметр	HDSe (расч.)	HDSe (эксп.)	H_2Se [9]
α_1^z	0,0000	0,0037	0,1158
α_1^x	0,0794	0,0794	0,1086
α_1^y	0,0318	0,0313	0,0568
α_2^z	– 0,1949	– 0,2030	– 0,2413
α_2^x	– 0,0706	– 0,0720	– 0,1721
α_2^y	0,0208	0,0252	0,0461
α_3^z	0,2284	0,2247	0,1565
α_3^x	0,0000	0,0003	0,0719
α_3^y	0,0210	0,0233	0,0416

Во второй главе диссертации представлены исследования реальных впервые зарегистрированных спектров поглощения молекул H_2S, H_2Se и их дейтерозамещенных модификаций. Полученные в первой главе общетеоретические результаты использовались здесь для расчетов предсказательного характера, которые затем были взяты в качестве стартового приближения при анализе реальных спектров.

Исследуемые в данной главе молекулы H_2S, H_2Se представляют интерес по следующим причинам. Во-первых, это легкие молекулы, и, как правило, все эффекты и особенности в спектрах поглощения такого типа молекул проявляются наиболее ярко, и поэтому они являются удобными объектами для апробации разработанных моделей

и проверки предсказательной способности используемых подходов. Во-вторых, H_2S и H_2Se являются характерными представителями молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод, и с этой точки зрения их спектры можно рассматривать в качестве пробного камня корректности теоретических результатов и выводов первой главы диссертации. В-третьих, это причины прикладного характера.

Спектры высокого разрешения молекул H_2S, D_2S и HDS были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR в университете г. Оулу (Финляндия). Для молекулы сероводорода, благодаря высокой чувствительности спектрометра, нам удалось успешно исследовать полосы $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $3\nu_2$ $H_2{}^{32}S$ (J_{max}=18) не только для основной модификации с изотопом ^{32}S, но также и ее изотопов $H_2{}^{33}S$ и $H_2{}^{34}S$, а также проинтерпретировать «горячие» полосы $\nu_1+2\nu_2-\nu_2$, $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ молекулы $H_2{}^{32}S$. По известным положениям линий были определены уровни энергии верхних колебательных состояний (110), (011) и (030).

В данной главе работы также были проанализированы колебательные полосы ν_2, ν_3, $\nu_1+\nu_2$ молекул HD^MS (M=32, 34). Кроме упомянутых выше полос молекулы HDS был проведен анализ слабых деформационных обертонных полос $2\nu_2$ и $3\nu_2$ этой молекулы, которые ранее не исследовались. Для колебательных состояний (100), (200) и (110) интерпретация линий проводилась методом «снежного кома». Эта процедура предполагает знание хорошего начального приближения для используемых параметров гамильтониана. В данном случае вращательные и центробежные параметры исследуемых состояний (200) и (110) были оценены, используя значения параметров состояний (000), (010) и (001).

Молекула D_2S, была исследована в диапазоне 2400 – 3000 $см^{-1}$, в котором локализованы полосы поглощения $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $3\nu_2$. Результаты интерпретации спектров исследуемых в главе молекул использовался далее для определения вращательных, центробежных и резонансных параметров, которые воспроизводят энергетические уровни состояний со средней точностью $1{,}4\times10^{-4}$ $см^{-1}$.

На основе результатов, приведенных в первой главе диссертации (предварительных оценок параметров изотопозамещенных модификаций молекулы H_2Se) в данной главе впервые было выполнено исследование валентных полос $4\nu_1$ и $3\nu_1+\nu_3$ молекулы $H_2{}^MSe$ (M=78, 80) и основных полос ν_1 и ν_3 молекул D_2Se и HDSe. Анализируемые спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометрах уни-

верситета наук и технологий Китая (г. Хефей) (молекула H_2Se), и университета г. Вуппераля (Германия) (молекулы D_2Se и HDSe). Одним из интересных результатов данного исследования явилось экспериментальное подтверждение высокой предсказательной возможности развитых в первой главе диссертации изотопических соотношений. Таблица 3, в колонках 2 и 3 которой приведены значения параметров, полученные из теоретических расчетов и из анализа экспериментальных данных, соответственно, иллюстрирует данное утверждение.

Таблица 3.

Некоторые спектроскопические параметры колебательных состояний (100) и (001) молекулы $D_2{}^{80}Se$ (в $см^{-1}$).

Параметр	(100) предск.	(100) экспер.	(001) предск.	(001) экспер.
E	1686,52	1687,10653(2)	1697,03	1697,81116(1)
A	4,149	4,1485976(13)	4,135	4,1319398(14)
B	3,828	3,8272776(12)	3,841	3,8419867(12)
C	1,966	1,9662630(10)	1,969	1,9699425(10)
$\Delta_K\,10^3$	0,655	0,6558426(447)	0,655	0,6573952(539)
$\Delta_{JK}\,10^3$	– 0,449	–0,4493344(524)	– 0,456	– 0,4565799(527)
$\Delta_J\,10^3$	0,128	0,1284825(115)	0,132	0,1308020(110)
$\delta_K\,10^3$	– 0,0431	–0,0432782(133)	– 0,0444	– 0,0451403(163)
$\delta_J\,10^3$	0,0588	0,0587370(112)	0,0596	0,0599973(103)
$H_K\,10^6$	0,0609	0,061744(429)	0,0477	0,058764(696)
$H_J\,10^6$	0,0258	0,0255336(765)	0,0263	0,0259695(700)
$h_K\,10^6$	0,0938	0,092806(157)	0,0975	0,093085(225)
$h_{JK}\,10^6$	– 0,0469	–0,046381(140)	– 0,0469	– 0,048048(167)
$L_K\,10^9$	– 0,129	–0,12436(192)	– 0,129	– 0,12467(315)
$l_K\,10^9$	– 0,0306	–0,027087(733)	– 0,0306	– 0,027018(958)

В третьей главе описывается реализованная нами процедура «глобального фиттинга» как метода описания большого числа колебательно-вращательных полос той или иной молекулы минимальным числом параметров. Суть метода «глобального фиттинга» заключается в том, что совокупность некоторых «промежуточных» между спектроскопическими и фундаментальными параметрами

величин позволяет одновременно описывать вращательную структуру не только отдельных колебательных полос или полиад взаимодействующих состояний, но и совокупностей таких полиад резонирующих состояний молекулы. В частности, для рассмотренного в данной главе случая молекулы $XH_2(C_{2v})$ колебательно-вращательный гамильтониан может быть записан следующим образом:

$$H = \sum_k H^{(k)}, \quad H^{(k)} = \sum_{ij} |i\rangle\langle j| H_{ij}^{(k)}. \qquad (2)$$

В формулах (2) индекс *k* нумерует различные полиады взаимодействующих состояний, индексы *i, j* относятся к отдельным состояниям полиад, $|\mathrm{i}\rangle$ и $|\mathrm{j}\rangle$ - функции колебательных состояний.

В соответствии с общими принципами колебательно-вращательной теории [5], любой из спектроскопических параметров $P^{v_1 v_2 v_3}$ диагонального блока, относящийся к состоянию (v_1 v_2 v_3), может быть представлен в виде функции параметров P^0, p^λ, $p^{\lambda\mu}$, ...:

$$P^{v_1 v_2 v_3} = P^0 + \sum_\lambda^3 p^\lambda v_\lambda + \sum_{\lambda,\mu\neq\lambda}^3 p^{\lambda\mu} v_\lambda v_\mu + \ldots \quad . \qquad (3)$$

Здесь v_λ, v_μ - колебательные квантовые числа, P^0 – спектроскопические постоянные основного колебательного состояния, p^λ, $p^{\lambda\mu}$,… (в отличие от спектроскопических параметров $P^{v_1 v_2 v_3}$, описывающих только одно колебательное состояние) позволяют описать всю совокупность колебательно-вращательных состояний, и, тем самым, носят более фундаментальный характер, чем спектроскопические параметры. Можно также показать, что параметры любых резонансных взаимодействий также могут быть выражены в виде функций более фундаментальных характеристик (ниже в качестве иллюстрации приведены соответствующие выражения Q^{ij} и R^{ij} для резонансных взаимодействий типа Дарлинга-Деннисона и Кориолиса):

$$Q^{ij} = Q^0 + q^1(v_1 + \frac{1}{2} \pm 1) + q^2(v_2 + \frac{1}{2}) + q^3(v_3 + \frac{1}{2} \mp 1) + \ldots \quad ,$$

$$R^{ij} + R^0 + r^1(v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) + r^2(v_2 + \frac{1}{2}) + r^3(v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) + \ldots \quad . \qquad (4)$$

Здесь Q^0, q^λ, ... , R^0, r^λ, … , имеют смысл аналогичный параметрам P^0, p^λ, … в выражении (3).

Следует заметить, что описанная выше схема с первого взгляда выгдядит как последовательное применение известных в спектроскопии процедур определения спектрокопических постоянных из экспериментальных данных и последующего определения параметров P^0, p^λ, $p^{\lambda\mu}$, … из найденных величин. Однако существует по меньшей мере два момента, которые обусловливают существенное преимущество процедуры «глобального фиттинга» по сравнению с упомянутой двухступенчатой схемой решения обратной спектроскопической задачи. 1. «Глобальный фиттинг» непосредственно связывает (без каких-либо промежуточных операций) экспериментальные энергии с фундаментальными характеристиками, описывающими целые совокупности колебательных состояний молекулы. Это важно в связи с тем, что отпадает необходимость учета многочисленных и зачастую запутанных неоднозначностей, которые возникают на первом шаге обычной схемы решения задачи и могут приводить к физически неразумным результатам. 2. Практически всегда, особенно при анализе возбужденных колебательно-вращательных полос, встает вопрос о выборе и оценке параметров так называемых «темных» состояний, что само по себе в подавляющем большинстве ситуаций является нетривиальной задачей. В «глобальном фиттинге» можно полностью избежать этих недостатков.

На основе описанной процедуры «глобального фиттинга» впервые был проведен совместный анализ совокупности из 24 колебательно-вращательных полос молекулы H_2Se. Исследованы тонкая структура совокупности более чем 40 полос $2\nu_1+\nu_2$=1, 2, 3 и 4 и $n\nu_3$ (n = 1, 2, 3) молекул HD^MSe, а также проанализированы деформационные полосы $n\nu_2$ (n = 1, 2, 3) молекулы $D_2{}^MSe$ (M=82, 80, 78, 77, 76). Проведен совместный анализ всей известной информации о 16 колебательных состояниях молекулы $HD^{80}Se$.

Для возможности корректного описания спектров высокого разрешения молекул типа симметричного волчка была разработана и реализована в виде пакета прикладных программ модификация метода эффективных вращательных операторов, использующая свойства симметрии молекул, теоремы и результаты теории неприводимых тензорных операторов [6]. Рассмотрению этих вопросов посвящена **четвертая глава** работы. Определен явный вид операторов, описывающих как вращательную структуру отдельных колебательных состояний, так и различные взаимодействия между ними. Проведен анализ симметрийных свойств операторов гамильтониана и

волновых колебательно-вращательных функций, и на этой основе рассчитаны матричные элементы гамильтониана. Важно, что в рамках разработанной модели оказывается возможным последовательно учесть все возможные в молекулах аксиальной симметрии эффекты и взаимодействия любого порядка малости без каких-либо громоздких расчетов с использованием формул теории возмущений. С точки зрения практической реализации разработанная и реализованная в виде компьютерных программ модель имеет несомненное преимущество перед традиционно используемыми несимметрийными подходами, поскольку позволяет на порядки сократить время счета на компьютере (из-за возможности разбиения матриц большой размерности на подматрицы существенно меньшей размерности) и, как следствие, существенно повысить возможности теоретического анализа.

На основе вышесказанного проведены обширные исследования сложных для теоретического описания инфракрасных спектров молекул CHD_3, CH_3D и AsH_3. Интерес к исследованию спектров молекулы арсина прежде всего вызван тем, что в них наиболее ярко проявляются большинство эффектов, характерных для молекул типа симметричного волчка (в частности, в ее спектрах наблюдаются случайные резонансы даже для самых низких значений колебательных и вращательных квантовых чисел, эффекты $k - l$, $a_1 - a_2$ расщеплений, и др.). То есть спектры молекулы AsH_3 могут служить хорошим «пробным камнем» эффективности и корректности используемых методов анализа.

Спектр молекулы арсина в диапазоне 1750 – 2300 $см^{-1}$ был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR в институте физической химии г. Гиссена (Германия) с точностью в центрах линий 10^{-4} $см^{-1}$ (полосы ν_1, ν_3, $2\nu_2, \nu_2+\nu_4$, $2\nu_4(A_1)$, $2\nu_4(E)$). Измерения линий поглощения в районе локализации полос $3\nu_1$ и $2\nu_1+\nu_3$ (около 6100 $см^{-1}$) проводились на Фурье-спектрометре BOMEM DA3.002 института химической физики г. Далян (Китай). Средняя точность в определении положений линий – 0.0025 $см^{-1}$.

В работе был проведен анализ следующих состояний арсина: (1000, A_1) и (0010, E); (0200, A_1), (0101, E), (0002, A_1) и (0002, E); (3000,A_1) и (2010, E). Сложности в исследованиях спектров AsH_3 были вызваны следующими причинами:

– сильное взаимодействие между полосами ν_1 и ν_3 с $\Delta K = 5$, которое ранее не было исследовано;

– аномальное поведение величины расщепления a_1-a_2 для квантового числа K=2 подполосы $2\nu_4(E)$, которое можно объяснить взаимодействием с подполосой $2\nu_4(A_1)$;
– из-за наличия чрезвычайно сильных резонансных взаимодействий разрешенные переходы во многих случаях оказываются даже слабее запрещенных, что затрудняет понимание картины спектров.

Для всех исследуемых полос молекулы AsH_3 определены колебательно-вращательные уровни энергии и на их основе получены значения центров полос, вращательных, центробежных и резонансных постоянных. Полученные спектроскопические параметры воспроизводят исходные данные с точностью, близкой к погрешностям эксперимента (табл. 1).

Одним из ключевых моментов при решении практически любой задачи, связанной с анализом спектров высокого разрешения инфракрасного диапазона, является наличие корректной информации о вращательной структуре основного колебательного состояния рассматриваемой молекулы. Это является принципиальным моментом, поскольку неточности в значениях вращательных энергий основного состояния неизбежно ведут к ошибкам при исследовании возбужденных колебательных состояний, что в свою очередь, может привести к погрешностям не только количественного, но и качественного характера. Поэтому в **пятой главе** диссертации рассмотрен ряд вопросов, связанных с корректным определением вращательной энергетической структуры основных колебательных состояний некоторых типов молекул, в частности, развиты: а) метод суперкомбинационных разностей, б) метод «двух пар переходов». Разработанные методы применены для исследования вращательных спектров молекул $^{M}CH_3D$, $^{M}CHD_3$ (M=12, 13), PH_2D и PHD_2. В данной главе работы также рассматривается новый подход к определению структурных параметров молекулы PH_3.

Развитый нами метод суперкомбинационных разностей впервые позволил определять $a_1 - a_2$ (K=3) расщепления энергетических уровней в основных колебательных состояниях бездипольных аксиальносимметричных молекул, к которым можно, например, отнести интересные с точки зрения приложений молекулы CH_3D и CHD_3. Вплоть до настоящего времени исследования спектров молекул CH_3D и CHD_3 выполнялись в рамках модели, не учитывающей наличие такого рода расщеплений в основных колебательных состояниях. Это не позволяло, с одной стороны, проводить анализ с привлечением переходов с достаточно большими значениями квантовых

чисел J и K, которые, в принципе, могли наблюдаться при экспериментальных исследованиях, а с другой стороны, приводило к прямым ошибкам в интерпретации спектров. Следует заметить, что причина использования не вполне корректной математической модели молекулы в данном случае заключалась в невозможности определения $a_1 - a_2$ расщеплений в основном колебательном состоянии традиционными методами. Известно, что у молекул CH_3D и CHD_3 отсутствует дипольный момент, а такого рода задачи решаются путем непосредственного измерения переходов между компонентами расщеплений методами микроволновой спектроскопии, но для их реализации молекула должна обладать отличным от нуля дипольным моментом. В отличие от сказанного, разработанный нами метод суперкомбинационных разностей позволяет определить величины $a_1 - a_2$ расщеплений в основном колебательном состоянии без привлечения микроволновых данных, а путем простого непосредственного измерения и сравнения друг с другом расстояний между компонентами $a_1 - a_2$ дублетов в P– и Q– или Q– и R–ветвях инфракрасных полос поглощения соответствующей молекулы. Принцип метода суперкомбинационных разностей проиллюстрирован на рис. 1. Можно видеть, что наличие расщеплений в основном колебательном состоянии с необходимостью приводит к наличию разницы (суперкомбинационная разность $\delta_3^{(J+1)-J}$) в расстояниях между компонентами дублетов в инфракрасных спектрах, которая может быть определена [illegible] ных спе

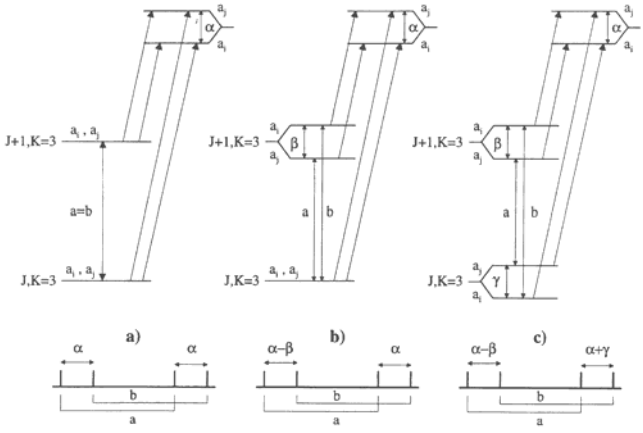

Рис. 1. **Диаграмма формирования суперкомбинационных разностей (a – c).**

С другой стороны, можно показать, что

$$\delta_3^{(J+1)-J} = 2h_3 J(J+1)[J(J+1)-2][J(J+1)-6] + 2h_3(J+1)(J+2)[(J+1)(J+2)-2][(J+1)(J+2)-6], \quad (5)$$

где h_3 – параметр, ответственный за $a_1 - a_2$ расщепления в основном колебательном состоянии.

Используя развитый метод суперкомбинационных разностей и описанный в предыдущей четвертой главе симметризованый подход к решению обратной спектроскопической задачи, было проведено исследование основных колебательных состояний молекул $^{12}CHD^3$, $^{12}CH_3D$ и их изотопозамещенных модификаций $^{13}CHD^3$, $^{13}CH_3D$. Впервые определены $a_1 - a_2$ (K=3) расщепления и существенно, по сравнению с ранее известными работами, уточнены значения вращательных уровней этих молекул (информация о характеристиках молекул $^{13}CHD_3$ и $^{13}CH_3D$ ранее в литературе вообще отсутствовала).

Нам удалось найти из экспериментальных спектров комбинационные разности до значений квантовых чисел $J^{макс}$=24, $K^{макс}$=23 для молекулы $^{12}CHD^3$; $J^{макс}$=25, $K^{макс}$=18 – для $^{12}CH_3D$; $J^{макс}$=17, $K^{макс}$=15 – $^{13}CHD^3$; $J^{макс}$=16, $K^{макс}$=14 – $^{13}CH_3D$ и на этой основе определить вращательные и центробежные постоянные для всех четырех молекул. Полученные параметры имеют следующие преимущества по сравнению с известными из литературы:

1. они воспроизводят $a_1 - a_2$ расщепления уровней, которые не учитывались в предыдущих исследованиях, что можно видеть из табл. 4, где в качестве иллюстрации приведены комбинационные разности для K=3 (колонка 2 показывает экспериментальные значения комбинационных разностей; колонки 3 и 4 – разность между экспериментом и расчетом); 2. воспроизводят комбинационные разности даже для высоких значений квантовых чисел J и K, чего

Таблица 4.

Некоторые комбинационные разности основного состояния $J_1\ K_1\ \gamma_1 \rightarrow J_2\ K_2\ \gamma_2$ молекулы CHD_3 (в см$^{-1}$).

$J_1\ K_1\ \gamma_1 \rightarrow J_2\ K_2\ \gamma_2$	Экспер. Значение	$\delta \times 10^{-5}$ [10]	$\delta \times 10^{-5}$ Наш расчет
11 3 a_- – 10 3 a_+	71,88847(9)	50	4
11 3 a_+ – 10 3 a_-	71,88773(3)	– 24	8
15 3 a_- – 14 3 a_+	97,72933(3)	276	– 17
15 3 a_+ – 14 3 a_-	97,72449(11)	– 208	11

20 3 a_- – 19 3 a_+	129,62219(20)	1202	34
20 3 a_+ – 19 3 a_-	129,65069(24)	1648	– 24

нельзя было добиться с ранее известными наборами соответствующих параметров.

Второй метод, разработанный в процессе выполнения работ, описанных в данной главе – метод «двух пар переходов», который затем был использован для анализа чисто вращательных спектров молекул PHD_2 и PH_2D. Необходимость его разработки была продиктована следующими обстоятельствами:

1. имеющаяся в литературе информация о вращательной структуре основных колебательных состояний обеих молекул (как PHD_2, так и PH_2D) оказалась некорректной;
2. специально зарегистрированный (Фурье-спектрометр Bruker IFS 120HR университета г. Вуппераль, Германия) в далекой инфракрасной области с целью корректного определения вращательной структуры основных колебательных состояний молекул PHD_2 и PH_2D спектр высокого разрешения оказался настолько плотным (содержащим до 40 – 50 линий на $см^{-1}$), что не представлялось возможным провести его интерпретацию ни одним из ранее известных методов.

Суть специально разработанного метода «двух пар переходов» состоит в возможности найти в экспериментальном спектре цепочки переходов, начинающихся с одного и того же нижнего и заканчивающихся на одном и том же верхнем вращательных состоянии, но имеющих различные промежуточные (см. рис. 2 для иллюстрации). В работе проведен анализ свойств гамильтонианов молекул PHD_2 и PH_2D, показана принципиальная возможность обнаружения таких цепочек переходов в экспериментальных спектрах, и эти цепочки сформированы для обеих молекул. Важной особенностью метода «двух пар переходов» является то, что результаты его применения никоим образом не зависят от параметров модели, а зависят исключительно лишь от точности экспериментальных данных, что позволяет использовать его при полном отсутствии исходной информации о параметрах гамильтониана молекулы.

На основе вышесказанного была создана компьютерная программа автоматической интерпретации спектров молекул типа PHD_2 и PH_2D в далекой инфракрасной области. С ее помощью был проведен анализ, в результате которого было идентифицировано более 1300 экспериментальных переходов с квантовыми числами $J^{макс}=30$ и $K_a^{макс}=26$ для молекулы PHD_2 и более 600 переходов с квантовыми числами $J^{макс}=26$ и $K_a^{макс}=26$ для молекулы PH_2D. По-

лученные на этой основе вращательные и центробежные постоянные позволяют

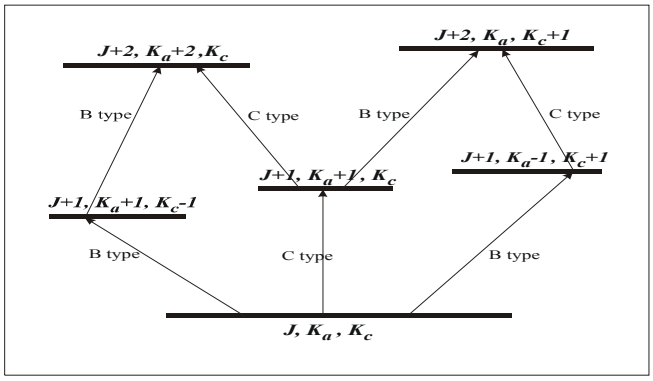

Рис. 2. **Схема возможных пар цепочек переходов в чисто вращательном спектре молекулы PHD_2.**

воспроизводить исходные экспериментальные данные со средней точностью $7-11\times10^{-5}$ см$^{-1}$.

Одной из важных проблем молекулярной спектроскопии является корректное определение структурных параметров, так как она служит отправной точкой многих теоретических и практических вопросов. В данной главе работы обсуждается нетрадиционный подход к задаче определения равновесных структурных параметров на примере молекулы PH_3. Ранее вопросы определения структурных параметров r_e и α_e молекулы фосфина обсуждались во многих работах на основе использования микроволновых данных или *ab initio* расчетов. И только в статье [7] были проведены расчеты на основе экспериментальных данных четырех основных полос молекулы PD_3, однако в этом случае использовались оценки резонансных и других параметров, что неизбежно приводит к включению в рассмотрение свойств самой модели.

Предложенный и развитый в последнем параграфе данной главы новый метод определения равновесных параметров молекулы, в отличии от традиционного, основан только на экспериментальных данных о положениях колебательно-вращательных линий и без какой-либо дополнительной информации о параметрах внутримолекулярной потенциальной функции. Развитый подход базируется на известном из теории матриц факте, что сумма диагональных элементов любой матрицы (в том числе и матрицы гамильтониана молеку-

лы) в точности равна сумме собственных чисел этой матрицы (в нашем случае – сумме экспериментальных колебательно-вращательных энергий) и совершенно не зависит от недиагональных элементов (от резонансных блоков). Показано, что для любой молекулы это обстоятельство приводит к выполнению следующего соотношения:

$$S^e = A^e + B^e + C^e = \frac{(n+2)}{2}\sum_{\beta} A_{\beta}^{осн} - \frac{1}{2}\sum_{\lambda=1}^{n}\sum_{\beta} A_{\beta}^{(v_\lambda=1)}. \qquad (6)$$

Здесь левая часть зависит лишь от равновесных структурных параметров молекулы. Можно показать, что как первое, так и второе слагаемые в формуле (6) зависят лишь от экспериментальных значений энергий 0_{00}, 1_{01}, 1_{11} и 1_{10} основного и всех однократно возбужденных колебательных состояний рассматриваемой молекулы. Заметим, что поскольку величина S^e зависит лишь от значений экспериментальных энергий и, следовательно, ее точность определяется исключительно точностью эксперимента в определении положений линий, то величина S^e является инвариантом по отношению ко всем остальным характеристикам молекулы.

Изложенный выше метод был применен к молекуле фосфина, структура которой зависит от двух параметров (r_e и α_e), и следовательно, достаточно рассмотреть две изотопические модификации данной молекулы PH_2D и PHD_2. В результате решения задачи были получены значения равновесных структурных параметров молекулы PH_3: r_e=(1,416776 ± 0,000164) Å и α_e=(92,93 ± 0,19)^0. Данные значения r_e и α_e воспроизводят экспериментальные величины S^e с существенно более высокой точностью, чем любая другая известная в литературе совокупность параметров r_e и α_e.

В шестой главе работы представлены исследования спектров высокого разрешения молекул $^{M}CHD_3$ и $^{M}CH_3D$ (M=12, 13), полученные на основе развитого в четвертой главе симметрийного подхода и новых результатов анализа основных колебательных состояний рассматриваемых молекул, приведенных в пятой главе диссертации. Исследуемые спектры молекул CHD_3 и CH_3D были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR университета г. Оулу (Финляндия) в диапазонах 630 – 2500 см$^{-1}$ (CHD_3) и 820 – 1750 см$^{-1}$ (CH_3D) с разрешением 0,0021 см$^{-1}$. Фундаментальные полосы ν_3, ν_5, ν_6 молекулы $^{12}CHD_3$ были исследованы ранее в нескольких работах. Однако есть по крайней мере две причины для нового анализа этих полос:

1. во всех предыдущих исследованиях не учитывались расщепления $a_1 - a_2$ в основном колебательном состоянии; 2. разрешение в наших экспериментальных спектрах было существенно выше, чем в предыдущих работах, что позволило описать ряд интересных эффектов (например, расщепления не только с квантовым числом K=1, 2, 3, но также с K=4, 5, и даже 7) и получить более точную и обширную информацию о параметрах и свойствах гамильтониана молекулы $^{12}CHD_3$.

Кроме упомянутых выше трех основных полос молекулы $^{12}CHD_3$ был проведен анализ полос $2\nu_3$, $2\nu_6$, $\nu_3+\nu_5$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 и ν_4 этой молекулы, локализованных в области 1840 – 2485 $см^{-1}$. Для возможности интерпретации слабых обертонных и комбинационных полос были привлечены данные о горячих переходах $2\nu_3-\nu_3$, $\nu_3+\nu_6-\nu_3$, $\nu_3+\nu_6-\nu_6$ и $2\nu_6-\nu_6$.

Аналогичный анализ фундаментальных полос ν_3, ν_5, ν_6 был проведен для молекулы $^{12}CH_3D$. В качестве иллюстрации одной из обнаруженных особенностей исследования спектров, на рис. 3 приведены графики зависимости энергий состояний [J', K', a_+], [J', K'=1, a_-] и [J', K'=4, a_-] от значений квантового числа J (они показаны относительно энергий состояния [J', K'=4, a_+]). Необычное поведение этих уровней с ростом квантового числа J объясняется совокупным влиянием четырех различного типа взаимодействий. В первую очередь это гигантское расщепление $a_+ - a_-$ компонент состояний (K'=1), рис. 3a, вызванное обычным *l*-удвоением (Δ K=2) в симметричных волчках. Затем $a_+ - a_-$ компоненты состояний с (K'=1) и (K'=4) взаимодействуют друг с другом. Причем существует два возможных типа взаимодействия между этими уровнями: резонанс Δ K=3 и резонанс Δ K=5. Компоненты a_+ состояний (K'=1) и (K'=4) никогда не пересекаются в отличие от компонент a_-. Пересечение последних происходит между значениями квантового числа J равными 8 и 9. Рис. 3b иллюстрирует описанную ситуацию. Последнее, четвертое взаимодействие - это Δ K'=8 удвоение в состояниях Δ K'=4. Для низких значений квантового числа J это удвоение незначительно, но с ростом J оно быстро увеличивается.

Кроме того, в данной главе был проведен анализ изотопозамещенных модификаций $^{13}CHD_3$ и $^{13}CH_3D$. Для всех исследуемых полос молекул $^{M}CHD_3$ и $^{M}CH_3D$ (M=12, 13) решена обратная спектроскопическая задача, определены центры полос, вращательные, центробежные и резонансные постоянные.

В последнем параграфе разработанные в диссертации методы и модели, созданные на их основе комплексы программ используются для анализа колебательно-вращательных полос молекулы CH_2D_2.

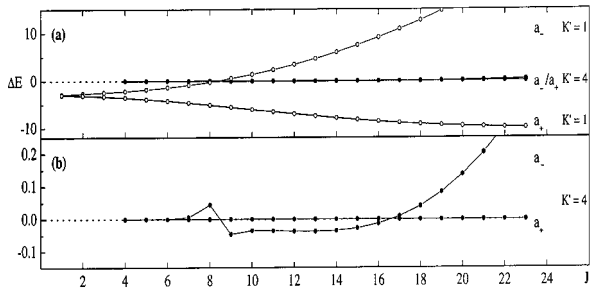

Рис. 3. **Разница между значениями энергии близко расположенных (K'=1) и (K'=4) уровней состояния (v_6=1) молекулы CHD_3 (в $см^{-1}$). Подробно пересечение уровней [J',K'=1,a_-] и [J',K'=4,a_+] при J'=8 – 9 (K'=4) показано на рис. 3b.**

Для исследования колебательных полос, локализованных в диапазоне 2350 – 3100 $см^{-1}$, были использованы спектры, зарегистрированные при различных условиях на Фурье-спектрометре в лаборатории ИК излучения г. Орсей (Франция). Был проведен анализ и решена обратная спектроскопическая задача для следующих систем взаимодействующих состояний: (v_5=2, A_1) и (v_3=v_9=1, B_2), (v_5=v_9=1, B_1) и (v_3=v_7=1, B_1); (v_3=2, A_1), (v_1=1, A_1), (v_9=2, A_1) и (v_3=v_4=1, A_1).

В заключительной **седьмой главе** представлен ряд результатов исследования высоковозбужденных колебательных состояний дейтерированного водяного пара, а именно молекул D_2O и HDO.

Экспериментальные измерения полос поглощения молекулы D_2O выполнены на Фурье-спектрометре университета наук и технологий Китая (г. Хефей) в диапазонах: 3200 – 4300 $см^{-1}$ (область локализации второй триады); 4200 – 5700 $см^{-1}$ (первая гексада); 7500 – 8300$см^{-1}$ (полиада состояний v=v_1+v_2/2+v_3=3); 8300 – 9500 $см^{-1}$ (полиада v=3,5); 10200 – 10440 $см^{-1}$ (полиада v=4). Исследованы также диапазоны 6140 – 7040 и 7600 – 8100 $см^{-1}$ для молекулы HDO.

В результате идентификации 2300 линий были отнесены к полосам $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ и $3\nu_2$, относящимся ко второй триаде состояний молекулы D_2O. Поскольку все состояния (110), (011) и (030) рассматриваемой триады сильно взаимодействуют друг с другом, для теоретического анализа использовался гамильтониан, в котором

учитывались резонансные взаимодействия между всеми тремя состояниями.

До нашего исследования спектры молекулы D_2O в районе первой гексады (полосы $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_3$, $\nu_1+2\nu_2$, $2\nu_2+\nu_3$ и $4\nu_2$) рассматривались лишь в давней работе Бенедикта [8], в которой были приведены результаты для трех из шести полос: $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_1+2\nu_2$. Отсутствие работ в этом направлении было вызвано:

а) слишком слабой интенсивностью линий и отсутствием соответствующей аппаратуры высокого разрешения для их регистрации;

б) сложностями, связанными с теоретическим описанием спектра. В данной работе нам удалось преодолеть обе эти трудности и, как следствие, впервые проанализировать все шесть состояний гексады. Как упоминалось выше, анализ спектра весьма затруднен тем обстоятельством, что все они сильно взаимодействуют друг с другом, и, как следствие, в спектре проявляется весьма нерегулярная вращательная структура. Более того, как показал дальнейший анализ, корректное описание спектра оказывается в принципе невозможным, если в гамильтониане учитывать только используемые до настоящего времени в литературе резонансные взаимодействия Кориолиса, Ферми и Дарлинга-Деннисона. Поэтому, кроме трех указанных типов резонансных взаимодействий, нами были введены в рассмотрение также резонансные эффекты типа: $(v_1\ v_2\ v_3) - (v_1 \mp 2\ v_2 \pm 2\ v_3 \pm 1)$. Детально проанализированы причины возникновения такого типа резонансов и проведены оценки величин соответствующих вкладов и их сравнение с аналогичными традиционными типами взаимодействий.

Исследование полос полиад v=3; 3,5; 4 потребовало дополнительного усовершенствования используемого при теоретическом анализе гамильтониана молекулы, а именно, введения новых резонансных взаимодействий типа $(v_1\ v_2\ v_3) - (v_1 \mp 2\ v_2 \pm 2\ v_3 \pm 1)$ и $(v_1\ v_2\ v_3) - (v_1 \mp 3\ v_2 \pm 2\ v_3 \pm 2)$. Задача идентификации переходов в исследуемых полиадах осложнялась наличием «темных» колебательных состояний, вращательные и центробежные параметры которых были оценены на основе известных в колебательно-вращательной спектроскопии методов, а резонансные постоянные Ферми-типа рассчитаны на основе результатов решения обратной чисто колебательной задачи.

Молекула HDO изучалась довольно интенсивно в предыдущие годы многими авторами, начиная с работы Бенедикта [8]. Наиболее

корректное исследование спектра поглощения в диапазоне 6140 – 7040 $см^{-1}$ было выполнено Тосом, однако, обратная задача не решалась. Также как и при исследовании спектров молекулы D_2O, помимо традиционных резонансов, нам потребовалось ввести ряд дополнительных параметров взаимодействия между состояниями (101) и (021), (210) и (130), (130) и (050).

В то же время, до нашей работы, не был вообще исследован диапазон 7600 – 8100 $см^{-1}$, что объясняется сложностью теоретического описания данного диапазона. Рис. 4 иллюстрирует сказанное. Здесь светлыми квадратами показана зависимость разностей $E^{эксп.} - E^{расч.}$ от значения квантового числа J для упомянутых состояний. Можно видеть типичную для резонансных ситуаций картину. Подобная картина может быть объяснена только экзотическим взаимодействием состояния (300) с состоянием (060). Как показал анализ, для корректного описания энергетических уровней состояния (300) необходимо также учесть вращательную структуру третьего колебательного состояния – (111), которое, в свою очередь, сильно взаимодействует с состоянием (031). Для всех исследуемых в главе полиад молекул D_2O и HDO была решена обратная задача и определены параметры, которые воспроизводят уровни энергии точностью, близкой к экспериментальной.

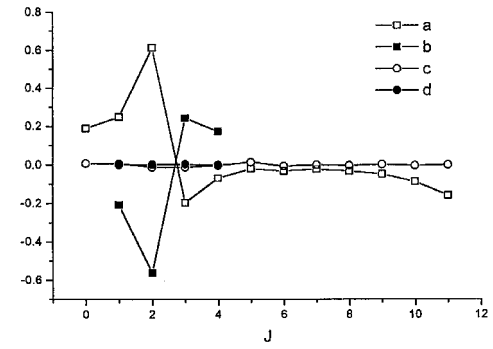

Рис. 4. **Иллюстрация сильного резонансного взаимодействия в колебательных состояниях (300) и (060) молекулы HDO. Разности между экспериментальными и расчетными значениями J_{0J} энергий состояний (300) (a) и (060) (b) без учета резонансного взаимодействия. (c,d) – те же разности с учетом резонанса.**

В **Заключении** формулируются основные **результаты и выводы** работы.

1. На основе синтеза традиционной теории изотопозамещения и расширенного метода локальных мод [1 – 3] развита теория изотопозамещения для молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод. Проведено исследование внутренних свойств молекул H_2S и H_2Se и их дейтеропроизводных на основе анализа тонкой структуры их колебательно-вращательных спектров. Впервые получен целый ряд ранее неизвестных и простых изотопических соотношений для трех- пятиатомных молекул.

2. Разработана и реализована в виде комплекса программ процедура «глобального фиттинга», которая, с одной стороны, позволяет описать картину спектра различного типа молекул в широких спектральных диапазонах малым числом параметров, более фундаментальных, чем спектроскопические, а с другой стороны, дает возможность предсказывать с высокой точностью слабые колебательно-вращательные полосы исследуемых молекул. Это проиллюстрировано на впервые выполненных исследованиях целого ряда полос поглощения молекул H_2Se, D_2Se и HDSe.

3. Разработанная в рамках теории неприводимых тензорных операторов математическая модель молекулы типа симметричного волчка позволяет последовательно учесть все возможные в такого вида молекулах внутримолекулярные эффекты и взаимодействия, и с любой необходимой степенью точности описывать их колебательно-вращательную структуру.

4. Разработан метод суперкомбинационных разностей, который позволяет без каких-либо сложных расчетов на компьютере решить задачу о наличии $a_1 - a_2$ расщеплений энергетических уровней основного колебательного состояния слабодипольных или бездипольных молекул типа симметричного волчка на основе информации об их колебательно-вращательных переходах в ИК диапазоне. На этой основе впервые определена корректная вращательная структура основных колебательных состояний молекул $^{12}CHD_3$, $^{12}CH_3D$, $^{13}CHD_3$ и $^{13}CH_3D$.

5. Разработан и практически реализован метод «двух пар переходов», позволивший впервые корректно определить вращательные структуры основных колебательных состояний молекул PH_2D и PHD_2 из анализа их спектров в далекой инфракрасной области.

6. Разработан и практически применен к молекуле PH_3 метод определения равновесных структурных параметров многоатомной молекулы без привлечения информации о параметрах внутримоле-

кулярной потенциальной функции, а только на основе экспериментальных данных о положениях линий поглощения.

7. Впервые проведен детальный анализ колебательно-вращательной структуры ряда полиад сильно резонирующих состояний молекул D_2O ($v=v_1+v_2/2+v_3=2$; 3; 3,5 и 4) и HDO ($3\nu_1$, $6\nu_2$, $3\nu_2+\nu_3$, $\nu_1+\nu_2+\nu_3$). Используемая в этом случае математическая модель, в которой дополнительно к традиционным резонансам Ферми, Дарлинга-Деннисона и Кориолиса были введены новые взаимодействия вида ($v_1\ v_2\ v_3$ / $v_1 \mp 2\ v_2 \pm 2\ v_3 \pm 1$) и ($v_1\ v_2\ v_3$ / $v_1 \mp 3\ v_2 \pm 2\ v_3 \pm 2$), показала высокую работоспособность при описании спектров молекул такого типа в более коротковолновой области.

8. На основе представленных в диссертации новых методов и моделей разработаны алгоритмы и созданы комплексы программ для анализа современных спектров высокого разрешения различного типа молекул. Разработка новых методов и моделей проводилась параллельно с анализом реальных спектров поглощения таких молекул, как H_2S, H_2Se и их дейтерозамещенных модификаций, D_2O, HDO, PH_2D, PHD_2, изотопопроизводных метана, AsH_3 и других.

В процессе выполнения работы впервые было зарегистрировано и исследовано более двухсот колебательно-вращательных ранее не изученных полос различного типа молекул, содержащих в общей сложности почти 70 тысяч линий поглощения. Полученная новая информация полезна как для пополнения банков спектральных данных, так и для различных прикладных задач физики, химии и смежных наук.

Цитируемая литература:

1. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N. and Zhu Q.–S. «Expanded» Local Mode Approach for XY_2 (C_{2v}) Molecules // Spectrochimica Acta 1996. Vol. *52A*. P. 1829 – 1834.

2. Ulenikov O.N., Yurchenko S.N., Tolchenov R.N. On the Study of XY_2 ($M_y<<M_x$) Plane Molecules // Spectrochimica Acta. 1997. Vol. *53A*. P. 329 – 334.

3. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N. and Zhu Q.–S. The Parameters of the Vibration-Rotation Hamiltonian of XY_3 Molecule at the Local Mode Limit // Spectrochimica Acta. 1997. Vol. *53A*. P. 845 – 853.

4. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука. 1985. С. 158.

5. Papousek D., Aliev M. R. Molecular Vibration-Rotational Spectra. - Prague: Academia. 1982. P. 323.

6. Жилинский Б.Е. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. М: Изд-во МГУ. 1981. 231С.

7. Kijima K., Tanaka T. Rotational Analysis of the Four Foundamental Bands, Equilibrium Structure, and General Quartic Force Field of PD_3 // J. Mol. Spectrosc. 1981. Vol. *89.* P. 62 – 69.

8. Benedict W.S., Gailar N. and Plyler K. Rotation-Vibration Spectra of Deuterated Water Vapor // J. Chem. Phys. 1956. Vol. *24.* P. 1139 – 1165.

9. Joint Rotational Analysis of 24 Bands of the H_2Se Molecule/ O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Lin and others // J. Mol. Spectrosc. 1998. Vol. *189.,* N1. P. 29 – 39.

10. Roche C., Champion J.-P., Valentin A. The Vibrational Ground State of $^{12}CHD_3$ // J. Mol. Spectrosc. 1993. Vol. *160.* P. 517 – 523.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. Онопенко Г.А. Теория изотопозамещения для молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т.15, *N 9*. С. 810 – 823.

2. Онопенко Г.А. Анализ инфракрасного спектра высокого разрешения молекулы PHD_2: ν_1 и $2\nu_1$ // Известия ВУЗов: Физика. 2002. *N 4*. С. 15 – 19.

3. Онопенко Г.А. Исследование тонкой вращательной структуры четвертого обертона (500; A_1, E) молекулы AsH_3 // Известия ВУЗов: Физика. 2002. *N 5*. С. 53 – 57.

4. Жабина Е.А., Онопенко Г.А., Улеников О.Н. Анализ колебательно-вращательной структуры полос $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_3$ и $2\nu_3$ молекулы $D_2{}^{80}Se$// Известия ВУЗов: Физика. 2002. *N 5*. С. 48 – 52.

5. Joint Rotaional Analysis of 16 Vibrational States of $HD^{80}Se$ Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Burger and others // J. Mol. Spectrosc. 2002. Vol.*213.* P. 15 – 27.

6. High Resolution Fourier Transform Intra-Cavity Laser Absorption Spectroscopy of D_2O in the Region $4\nu_1+\nu_3$ Band / Shui-ming Hu, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2002. Vol.*212.* P. 89 – 94.

7. On the Determonation of Equilibrium Structural Parameters of the PH_3 Molecule / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2002. Vol.*216.* P. 252 – 258.

8. Онопенко Г.А., Улеников О.Н. Об определении параметров неоднозначности в спектроскопических постоянных многоатомных

молекул // В кн.: Современные проблемы оптики и спектроскопии: [Сб. ст.]. Изд-во Томск, ТГУ. 2001. С. 273 – 278.

9. Об определении равновесных структурных параметров молекулы PH_3 / Г.А. Онопенко, Е.С. Бехтерева, Е.А. Синицын и др. // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т.14, N3. С. 212 – 214.

10. Об изотопическом эффекте в $XH_2(C_{2v})$ молекулах с произвольной величиной равновесного угла α_e: XH_2 –> XHD / Г.А. Онопенко, Е.С.Бехтерева, В.В. Мельников и др. // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т.14, N3. С. 215 – 217.

11. О некоторых проявлениях эффекта изотопозамещения в аксиальносимметричных XH_3 (C_{3v}) молекулах: XH_3 –> XH_2D / Г.А. Онопенко, Е.А. Синицын, С.Н. Юрченко и др. // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т.14, N2. С. 134 – 136.

12. On the Ground Vibrational States of the PH_2D and PHD_2 Molecules / O.N. Ulenikov, H. Burger, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Struct. 2001. Vol.*520*. P. 365 – 374.

13. Study of the Vibration-Rotational Bands Belonging to the ($v_1+v_2/2+v_3=3.5$) Poliad of the D_2O Molecule / J.-J. Zheng, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // Molec. Phys. 2001. Vol.*99*. P. 931 – 937.

14. High Resolution Fourier Transform Spectrum of HDO in the Region of 6140 – 7040 cm^{-1} / Shui-ming Hu, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2001. Vol.*208*. P. 224 – 235.

15. On the Isotop Effects in the XH_3 (C_{3v}) Molecules: The Lowest Vibrational Bands of PH_2D / O.N. Ulenikov, H. Burger, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2001. Vol.*208*. P. 236 – 248.

16. High Resolution Fourier Transform Spectrum of D_2O in the Region Near 0.97 μm / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, Xiang-huai Wang and others // J. Mol. Spectrosc. 2001. Vol.*209*. P. 18 – 27.

17. Study on the Ro-Vibrational Interactions and a_1/a_2 Splittings in the $\nu_3/\nu_5/\nu_6$ Triad of CH_3D / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, J.Schroderus and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*200*. P. 1 – 15.

18. High Resolution Study of the First Hexad of D_2O / Xian-huai Wang, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*200*. P. 25 – 33.

19. High Resolution Fourier Transform Spectrum of the D_2O Molecule in the Region of the Second Triad of Interacting Vibrational States / Sheng-gui He, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*200*. P. 34 – 39.

20. High Resolution Fourier-Transform Spectrum of the CHD_3 Mole-

cule in the Region of 1850 – 2450 cm^{-1}: Assignment and Preliminary Analysis / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva and others // J.Mol. Struct. 2000. Vol.*517-518.* P. 25 – 40.

21. Rotational Analysis of the Groung State and the Lowest Fundamentals ν_3, ν_5 and ν_6 of $^{13}CH_3D$ / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, R. Anttila and others // J. Mol. Spectr. 2000. Vol.*201*. P. 9 – 17.

22. High Resolution Fourier Transform Spectra of HDSe: The Interacting States $(v_1\ v_2\ v_3)/(v_1 \pm 1\ v_2 \mp 2\ v_3)$ with $2v_1+v_2=1$, 2, 3, and 4 / O.N. Ulenikov, H. Burger, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*202*. P. 229 – 248.

23. Analysis of the $(0\ 0\ v_3)$, $v_3 = 1, 2, 3$, Vib-rotational States of HDSe / O.N. Ulenikov, H. Burger, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*203.* P. 132 – 139.

24. High Resolution Study of Strongly Interacting Vibrational Bands of HDO in the Region of 7600 – 8100 cm^{-1} / Shui-ming Hu, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*203*. P. 228 – 234.

25. High Resolution Study of the $(v_1+v_2/2+v_3=3)$ Poliad of Strongly Interacting Vibrational Bands of D_2O / O.N. Ulenikov, Shui-gui He, G.A. Onopenko and others// J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*204*. P. 216 – 225.

26. High Resolution Stuidy of the nv_2, n=1,2,3, Vib-Rotational Bands of D_2Se / O.N. Ulenikov, H. Burger, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol.*204*. P. 195 – 203.

27. On the Rotational Analysis of the Ground Vibrational State of CH_3D Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva and others // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol.*193,* N2. P. 249 – 259.

28. Isotope Substitution in Near Local Mode H_2X Molecules: The ν_1 and ν_3 Bands of D_2Se / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Burger and others // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol.*197.* P. 100 – 113.

29. The Ground State of D_2Se and HDSe / J.-M. Flaud, Ph. Arcas, G.A. Onopenko and others // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol.*197.* P. 212 – 214.

30. Isotope Substitution in Near Local Mode H_2X Molecules: Stretching Fundamental Bands of HDSe / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Burger, and others // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol.*198.* P. 27 – 39.

31. Joint Rotational Analysis of Twenty Four Bands of the H_2Se Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Lin and others // J. Mol. Spectrosc. 1998. Vol.*189,* N1. P. 29 – 39.

32. High Resolution Fourier Transform Spectra of HDS in the Regions of the Bands ν_1 and $2\nu_1$, $\nu_2+\nu_3$/ O.N.Ulenikov, G.A.Onopenko, I.M.Olekhnovitch and others// J.Mol.Spectr.1998.Vol.*189,* N1.P.74–82.

33. First High Resolution Study of the $^{13}CHD_3$ Infrared Spectrum: Rotational Analysis of the Ground State and the Fundamentals ν_5 and ν_3/ν_6 / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, S. Alanko and others // J. Mol. Spectrosc. 1998. Vol.*191,* N1. P. 9 – 16.

34. A New Rotational Study of the Ground Vibrational State of the CHD_3 Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva and others // J. Mol. Spectrosc. 1997. Vol.*186,* N2. P. 230 – 238.

35. Precise Study of the Lowest Vibration-Rotation Bands ν_5 and ν_3/ν_6 of the CHD_3 Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva and others // J. Mol. Spectr. 1997. Vol.*186,* N2. P. 293 – 313.

36. High Resolution Spectroscopic Study of H_2Se $(40,A_1)$ and $(40,B_1)$ Stretching States: The Normal Mode and Local Mode Analysis / Ze-yi Zhou, Xiao-gang Wang, G.A. Onopenko and others // Mol. Phys. 1997. Vol.*92,* N6. P. 1073 – 1081.

37. High Resolution Fourier Transform Spectrum of H_2S in the Region of 3300 – 4080 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, M. Koivusaari and others // J. Mol. Spectrosc. 1996. Vol.*176.* P. 236 – 250.

38. High Resolution Fourier Transform Spectra of AsH_3: The Vibrational Bands $2\nu_2$ (A_1), $\nu_2+\nu_4(E)$, $\nu_1(A_1)$, $\nu_3(E)$ / O.N. Ulenikov, A.E. Cheglokov, G.A. Shevchenko (Onopenko) and others // J. Mol. Spectrosc. 1993. Vol.*157.* P. 141 – 160.

39. High Resolution Fourier Transform Spectra of CH_2D_2: The $2\nu_5(A_1)$, $\nu_3+\nu_9(B_2)$, and $\nu_5+\nu_9(B_1)$, $\nu_3+\nu_7(B_1)$ Vibrational Bands / O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, G.A. Shevchenko (Onopenko) and others // J. Mol. Spectrosc. 1992. Vol.*154.* P. 22 – 29.

40. High Resolution Fourier transform Spectra of CH_2D_2: $\nu_8(B_2)$, $\nu_4+\nu_9(B_2)$, and $\nu_9(A_1), \nu_3+\nu_4(A_1)$ Fermi-Interacting Vibrational Bands / O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, G.A. Shevchenko (Onopenko) and others // J. Mol. Spectrosc. 1991. Vol. *149.* P. 160 – 166.

41. Ulenikov O.N., Zhiliakov A.S., Shevchenko (Onopenko) G.A. The Line Intensities Analysis of the $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Hot Band of the $H_2{}^{18}O$ // J. Mol. Spectrosc. 1989. Vol. *133.* P. 224 – 226.

42. On the Determination of Intramolecular Potential Function of the PH_3 Molecule / O.N. Ulenikov, O.L. Khabibulina, E.S. Bekhtereva, G.A. Onopenko // Abstr., 18th Colloqium of High Resolution on Molecular Spectrosc., Dijon, France. 2003. paper D23.

43. The High Resolution Pure Rotational and Infrared Spectra of PH_2D and PHD_2 / O.N. Ulenikov, H. Burger, G.A. Onopenko and others //

Abstr., 17th Conference of High Resolution on Molecular Spectrosc., Arnhem, Netherland. 2001. paper J25.

44. High Resolution Fourier Transform Spectrum of HDO in the Region 6140 – 7040 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, Shui-ming Hu and others // Abstr., 17th Conference of High Resolution on Molecular Spectrosc., Arnhem, Netherland. 2001. paper B8.

45. On the Determination of Equilibrium Structure of a Molecule PH_3 / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, E.S. Bekhtereva and others // Abstr., 17th Conference of High Resolution on Molecular Spectrosc., Arnhem, Netherland. 2001. paper H10.

46. High resolution Infrared Study of HDSe and D_2Se in the 1200 – 8000 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Burger and others // Abstr., 17th Conference of High Resolution on Molecular Spectrosc., Arnhem, Netherland. 2001. paper N8.

47. High-Resolution analisys of the v=3 and v=3.5 ($v=v_1+v_2/2+v_3$) Poliads of the D_2O Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, Qing-shi Zhu and others // Abstr., 16th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. 2000. paper H39.

48. Study of Fine Rotational Structure of Nine Interacting Vibrational States of the D_2CO Molecule in the region of 1600 – 2300 cm^{-1} / J. Lohilahti, O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko and others // Abstr., 16th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. 2000. paper D33.

49. High Resolution Infrared Study of HDSe and D_2Se in the 1200 – 8000 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, W. Jerzembeck and others // Abstr., 16th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. 2000. paper P004.

50. High-Resolution Study of Strongly Interacted Vibrational Bands of HDO in the Region 7600 – 8100 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, Qing-shi Zhu and others // Abstr., 16th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague. 2000. paper D14.

51. On the High Resolution Study of the Rotational Structures of the AsH_3 / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, J. Schroderus and others // Abstr., XVI Colloqium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. 1999. paper D27.

52. On the New Precies Spectroscopic Study of the CH_3D Molecule /

O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva and others // Abstr., 53th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus USA. 1998. paper RF15.

53. High Resolution Fourier Transform Spectrum of AsH_3 in Low Frequency Region / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, J. Schroderus and others // Abstr., 15th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague. 1998. paper H50.

54. New Precies Study of the Ground and Lowest Vibrational States of the CH_3D Molecular / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, N.E. Tyabaeva and others // Abstr., 15th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague. 1998. paper J4.

55. Isotopic Substitution on the Near Local Mode Molecules: High Resolution Study of the ν_1 and ν_3 Bands of D_2Se / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Burger and others // Abstr., 15th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague. 1998. paper N7.

56. The Ground Vibrational States of $D_2{}^{M}Se$ and $HD^{M}Se$ (M=82, 80, 78, 77, 76) / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, H. Burger and others // Abstr., 15th Conference of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Prague. 1998. paper N36.

57. «Supercombination differencies» as the Method of Determination of a_1/a_2 Splittings in the Ground Vibrational States of Symmetric Top Molecules: CHD_3 Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, M. Koivusaari and others // Abstr., 52th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus USA. 1997. paper TC09.

58. «Supercombination differencies» and Its Applications for the Problems of High Resolution Vibration-Rotational Spectroscopy of Symmetric Top Molecules: CHD_3 Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, R. Anttila and others // Abstr., XV Colloqium of High Resolution on Molecular Spectroscopy, Glasgow. 1997. paper M14.

59. «Supercombination differencies» to Determine Ground State Splittings for Symmetric Tops: CHD_3 Molecule / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, S. Alanko and others // Abstr., Proceedings XXXI Annual Conference Finnish Physics Society, Helsinki, Finland. 1997. paper J26.

60. Precise Study of CHD_3 Spectrum in the Region of 1900 – 2800 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, S. Alanko and others // Abstr., 51th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus USA. 1996. P.178.

61. Precise Study of CH_3D Spectrum in the Region of 1900 –2800 cm^{-1} / O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, S. Alanko and others // Abstr., 14th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy,

Prague, Czech republic. 1996. P.167.

62. Studies on the Infrared Spectrum of H_2S / O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, G.A. Onopenko and others// Abstr., XIV Colloqium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. 1995. P.229.

63. High Resolution Fourier Transform Spectroscopy of Excited Vibrational States of CH_2D_2 / O.N. Ulenikov, G.A. Shevchenko (Onopenko), G. Guelachvili and others // Abstr., 8th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, Lubek-Travemunde, Germany. 1991. P.122.

64. On Analysis of Excited ($\sum_i \Delta v_i \geq 2$) Vibrational States of CH_2D_2 / O.N. Ulenikov, G.A. Shevchenko (Onopenko), G. Guelachvili and others // Abstr., XII Colloqium High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. 1991. paper J-20.

65. On Theoretical Analysis of of Infrared Spectra of Some Water Vapor Isotopic Species / O.N. Ulenikov, V.N. Cherepanov, G.A. Shevchenko (Onopenko) and others // Abstr., XI International Conference High resolution Infrared Spectroscopy, Prague. 1990. P.55.

66. Улеников О.Н., Жиляков А.С., Шевченко Г.А. (Онопенко). Анализ энергетической структуры первой гексады взаимодействующих состояний молекул $H_2{}^{16}O$ и $H_2{}^{18}O$ // Тезисы Всесоюзной конференции по физической оптике, Томск. 1987. С.10.