

А.Л. Фомченко, А.С. Белова, Ю.В. Кривчикова, Ю.В. Чертавских,
Н.И. Распопова, Ю.Б. Моржикова, Е.С. Бехтерева

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ CH_4 (T_d) В РАМКАХ МОДЕЛИ ЛОКАЛЬНЫХ МОД

В рамках модели локальных мод получено простое выражение параметра неоднозначности $\sin\mu$ для молекулы метана. На основе анализа экспериментальных и *ab initio* результатов получены приближенные соотношения между силовыми параметрами потенциальной функции $F_{i,j}$ молекулы метана.

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, молекула метана, спектроскопические параметры, симметрия молекул.

Введение

Метан, CH_4 (структура приведена на рисунке 1), является молекулой – прототипом большого числа органических соединений, и, как следствие, играет важную роль в задачах физической химии. Информация о спектрах метана представляет интерес для проблем геологии, астрофизики, планетологии, атмосферной оптики и многих других. По этой причине в течение многих лет колебательно-вращательные спектры высокого разрешения метана являлись и до сих пор являются объектом многочисленных исследований (см., например, обзоры в [1] – [2]).

Следует отметить, что, несмотря на многочисленные усилия в течение уже более 50-ти лет целого ряда научных коллективов, занимающихся спектроскопией высокого разрешения метана, его спектры до последнего времени были детально исследованы только в области ниже 6000 см^{-1} (см., например, обзоры в [1] – [3]). Недавно [2] были экспериментально зарегистрированы и предварительно проанализированы спектры высокого разрешения молекулы метана в широком спектральном диапазоне от 6000 см^{-1} до 12000 см^{-1} . Проведенный анализ позволил, с одной стороны, получить с высокой точностью (лучше, чем $0,001\text{ см}^{-1}$) центры двенадцати новых колебательно-вращательных полос и (на основе анализа 95 экспериментальных центров полос молекулы CH_4) набор колебательных спектроскопических параметров. Только в последние годы начались систематические исследования спектров метана и его изотопомеров в области выше 6000 см^{-1} (см., например, [2], [4] – [6]). Вместе с тем, недостаток корректной экспериментальной информации о спектрах метана приводит к неоднозначностям в величинах спектроскопических параметров и некорректностям при решении обратных спектроскопических задач. Один из путей исключения подобного рода неоднозначностей – дополнительная высокоточная экспериментальная информация о спектрах высокого разрешения различных изотопических разновидностей метана (в последние годы одним из авторов данного сообщения совместно с коллегами из Федерального технического университета, Цюрих, Швейцария, был выполнен ряд работ в данном направлении, см. [7] – [10]). Другая возможность решения проблемы заключается в определении соотношений/связей между параметрами модели, описывающей колебательно-вращательную структуру спектров исследуемой молекулы, а также ее различных изотопических разновидностей (для различного типа молекул подобные соотношения обсуждались, например, в [11] – [17], а также в наших работах [18] – [23]). С одной стороны, это позволяет уменьшить количество варьируемых параметров и, с другой стороны, сделать параметры более стабильными и корректными с физической точки зрения.

Предметом данной работы является определение приближенных соотношений между различными параметрами молекулы метана на основе компиляции теории изотопозамещения и модели локальных мод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niederer H. M., Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Champion J. P. and Quack M. // *Chimia*. – 2008. – V.62. – P.273–276.
2. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Bauerecker S., Niederer H. M. and Quack M. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V.141. – P.234302-1–234302-34).
3. Niederer H.-M., Wang X.-G., Carrington T., Albert Jr., S., Bauerecker S., Boudon V. and Quack M. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2013. – V.291. – P.33–47.

4. Nikitin A., Thomas X., Regalia L., Daumont L., Von der Heyden P., Tyuterev V., Wang L., Kassı S. and Campargue A. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2011. – V.112. – P.28–40.
5. Nikitin A. V., Boudon V., Wenger Ch., Albert S., Brown L. R., Bauerecker S. and Quack M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V.15. – P. 10071–10093.
6. Votava O., Mařát M., Pracna P., Mondelain D., Kassı S., Liu A.W., Hu S.M., Campargue A. // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer. – 2014. – V.149. – P.64–71.
7. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Grebneva S. V., Hollenstein H. and Quack M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V.7. – P.1142–1150.
8. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Grebneva S. V., Hollenstein H. and Quack M. // Mol. Phys. – 2006. – V.104. – P.3371–3386.
9. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H. and Quack M. // J. Phys. Chem. A – 2009. – V.113. – P.2218–2231.
10. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H. and Quack M. // Mol. Phys. – 2010. – V.108. – P.1209–1240.
11. Mills I. M. and Robiette A. G. // Mol. Phys. – 1985. – V.56. – P.743–765.
12. Halonen L., Robiette A. G. // J. Chem. Phys. – 1986. – V.84. – P.6861–6871.
13. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Zhu Qing-Shi. // Spectrochim. Acta Part A. – 1996. – V.52. – P.1829–1841.
14. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Zhu Qing-Shi. // Spectrochim. Acta Part A. – 1997. – V.53. – P.845–853.
15. Ulenikov O. N., Onopenko G. A., Hai-Lin, Jin-Hui Zhang, Ze-Yi Zhou, Qing-Shi Zhu and Tolchenov R. N. // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – V.189. – P.29–39.
16. Ulenikov O.N., Olekhnovitch I.M. // Spectrochim. Acta Part A. – 1998. – V.54. – P.1337–1345.
17. Ulenikov O. N., Onopenko G. A., Tyabaeva N. E., Bürger H. and Jerzembeck W. // J. Mol. Spectrosc. – 1999. – V.197. – P.100–113.
18. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Onopenko G. A., Sinitsin E. A., Bürger H. and Jerzembeck W. // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – V.208. – P.236–248.
19. Liu A.-W., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Wan L., Hao L.-Y., Hu S.-M., Flaud J.-M. // J. Mol. Spectrosc. – 2006. – V.238. – P.23–40.
20. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., Gromova O.V., Wan L., Hu S.-M., Flaud J.-M. // J. Mol. Spectrosc. – 2006. – V.240. – P.32–44.
21. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S. and Leroy C. // Mol. Phys. – 2009. – V.107. – P.1409–1416.
22. Ulenikov O.N., Fomchenko A.L., Bekhtereva E.S., Gromova O.V. and Leroy C. // Mol. Phys. – 2011. – V.109. – P.2111–2130.
23. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Fomchenko A.L., Litvinovskaya A.G., Leroy C. and Quack M. // Mol. Phys. – 2014. – V.112. – P.2529–2556.
24. Papousek D. and Aliev M.R. // Molecular Vibrational–Rotational Spectra. – 1982. – Elsevier. – Amsterdam.
25. Makushkin Yu. S. and Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. – 1977. – V.68. – P.1–20.
26. Bykov A. D., Makushkin Yu. S. and Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. – 1981. – V.85. – P.462–479.
27. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. – 1983. – V.99. – P.221–227.
28. Henry L., Husson N., Andia R., Valentin A. // J. Mol. Spectrosc. – 1970. – V.36. – P.511–520.
29. Barnes W. L., Susskind J., Hunt R. H., Plyler E. K. // J. Chem. Phys. – 1972. – V.56. – P.5160–5172.
30. Cheglovkov A. E., Ulenikov O. N., Zhilyakov A. S., Cherepanov V. N., Makushkin Yu. S. and Malikova A. B. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1989. – V.22. – P.997–1015.
31. O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, C. Leroy, O.V. Gromova, A.L. Fomchenko // J. Mol. Spectrosc. – 2009. – V.255. – P.88–100.
32. Wang Xiang-huai, Ulenikov O. N., Onopenko G. A., Bekhtereva E. S., He Sheng-gui, Hu Shui-ming, Hai Lin and Zhu Qing-shi // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – V.200. – P.25–33.

33. Ulenikov O. N., Sun Fu-ge, Wang Xiao-gang and Zhu Qing-shi // J. Chem. Phys. – 1996. – V.105. – P.7310–7315.
34. Lee T.J., Martin J.M.L., Teylor P.R. // J. Chem. Phys. – 1994. – V.102. – P.254–261.
35. Marquardt R., Quack M. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V.108. – P.3166 – 3181.
36. Bekhtereva E.S., Ulenikov O.N., Sinitsin E.A., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H., Quack M. // Proceedings 20th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. – 2007. – P.268.

Организации: ФТИ, НИТПУ
ФФ, НИТГУ

Поступила в редакцию ??.01. 2015

E-mail: Fomchenko@tpu.ru

Белова Анастасия Сергеевна, студент ТГУ;
Бехтерева Елена Сергеевна, профессор ТПУ;
Кривчикова Юлия Валерьевна, магистрант ТГУ;
Моржикова Юлия Борисовна, доцент ТПУ;
Распопова Наталья Ивановна, аспирант ТГУ;
Фомченко Анна Леонидовна, ассистент ТПУ;
Чертавских Юлия Владимировна, магистрант ТПУ.