

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 Физика  
 Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Определение энергетической структуры и спектроскопических параметров для полос $\nu_{10}$ , $\nu_5+\nu_{12}$ и $\nu_6+\nu_{11}$ молекулы $C_2D_4$

УДК 539.194:681.785

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Меркулова Мария Андреевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП	Громова О.В.	к.ф.-м.н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кащук И.В.	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Сечин А.А.	к.т.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИЯТШ	Лидер А.М.	Д.т.н.		

Планируемые результаты освоения

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Общие по направлению подготовки (специальности)		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-4), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Способен эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-7, ПК-1, ПК-6), СУОС ТПУ (УК-3), <i>CDIO Syllabus</i> (4.7), Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> ,
P3	Способен находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-7), СУОС ТПУ (УК-3, УК-4, УК-5), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> ,
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-2), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> (4.1), Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-5, ОПК-6, ПК-1, ПК-2, ПК-4, ПК-5, ПК-7), СУОС ТПУ (УК-4, УК-5, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 4.1, 2.2., 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Р6	<p>Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.</p>	<p>Требования ФГОС ВО (ОПК-7,ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-7),          СУОС ТПУ (УК- 2, УК- 6),  <i>CDIO Syllabus</i> (2.4),          Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i></p>
Р7	<p>Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики металлов, материаловедения и термообработки.</p>	<p>Требования ФГОС ВО ( ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6,: ПК-2, ПК-5),          СУОС ТПУ (УК- 1, УК- 4),  <i>CDIO Syllabus</i> ( 2.1, 2.2, 2.3, 2.4),          Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i></p>
Р8	<p>Способен планировать и проводить фундаментальные исследования в проектах в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, а также модернизация современных и создание методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел и критически оценивать полученные результаты</p>	<p>Требования ФГОС ВО (ОПК-3,ОПК- 5, ОПК- 6,ОПК-7, ПК-2, ПК-3 ),          СУОС ТПУ (УК- 1, УК- 2),  <i>CDIO Syllabus</i> ( 4.4),          Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i></p>

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) 03.04.02 Физика  
 Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
 (Подпись) (Дата)      (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)
--

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ81	Меркуловой Марии Андреевне

Тема работы:

Определение энергетической структуры и спектроскопических параметров для полос $\nu_{10}$ , $\nu_5+\nu_{12}$ и $\nu_6+\nu_{11}$ молекулы $C_2D_4$	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	02.06.2020 № 155-21/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2020
--	------------

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Объект исследования: Изотопическая модификация молекулы $C_2H_4$ : изотополог $C_2D_4$
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b> <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	Обзор литературы. Анализ спектров молекулы $C_2D_4$ . Решение обратной спектроскопической задачи (получение спектроскопических и резонансных параметров). Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» Раздел «Социальная ответственность»
<b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Кашук И.В.
Социальная ответственность	Сечин А.А.
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
Раздел 3. Анализ колебательно-вращательного спектра полосы $\nu_{10}$ молекулы $C_2D_4$ в районе $450-750\text{ см}^{-1}$	
Раздел 4. Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $C_2D_4$ в районе $2900-3600\text{ см}^{-1}$	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Профессор ИШФВП	Громова О.В.	к.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ81	Меркулова М.А.		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) 03.04.02 Физика  
 Уровень образования магистр  
 Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики  
 Период выполнения весенний семестр 2019/2020 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
03.02.2020	Подбор и изучение научно-технической литературы	15
16.03.2020	Проведение полуэмпирических исследований	20
04.05.2020	Анализ и обработка полученных результатов	20
18.05.2020	Социальная ответственность	15
18.05.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
25.05.2020	Заключение	15

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП	Громова О.В.	к.ф.-м.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИЯТШ	Лидер А.М.	Д.т.н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ81	Меркулова Мария Андреевна

<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение Школа</b>	<b>Экспериментальная физика</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Направление/специальность</b>	Физика конденсированного состояния

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Отчисления во внебюджетные фонды 30 %</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Анализ конкурентных технических решений (НИ)</i>	<i>Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ</i>
2. <i>Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)</i>	<i>Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования</i>
3. <i>Составление бюджета инженерного проекта (НИ)</i>	<i>Расчет бюджетной стоимости НИ</i>
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)</i>	<i>Расчет бюджетной эффективности</i>

**Перечень графического материала**

1. Оценка конкурентоспособности ИП
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИ

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН ШБИП	Кашук И. В.	к.т.н доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ81	Меркулова М.А.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ81	Меркулова Мария Андреевна

<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа ядерных технологий</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>Экспериментальной физики</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 Физика

Тема ВКР:

Определение энергетической структуры и спектроскопических параметров для полос  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  молекулы  $C_2D_4$

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Объект исследования: изотопическая модификация молекулы этилена <math>C_2D_4</math>; Рабочая зона – учебная 126 аудитория 3 корпуса отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета Области применения: атмосферная оптика, инфракрасная астрономия.</i>
--	---

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019)</li> <li>– ГОСТ 12.11.005-88. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны.</li> <li>– ГОСТ 12.1.003-83. Шум. Общие требования безопасности.</li> <li>– СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки»</li> <li>– СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.</li> <li>– СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному освещению жилых и общественных зданий.</li> <li>– СанПиН 2.2.2.542-96. Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ.</li> <li>– ГОСТ 12.1.009 – 2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения</li> <li>– ГОСТ 12.1.030 – 81. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.</li> <li>– ГОСТ 12.1.038-82 (2001). Электробезопасность. Предельно допустимые значения прикосновения</li> </ul>
--	--

	<p>и токов.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– ФЗ-123 от 2008 года. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.</li> <li>– СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.</li> <li>– ТК РФ Статья 211. Государственные нормативные требования охраны труда.</li> <li>– ТК РФ Статья 219. Право работника на труд в условиях, отвечающих требованиям охраны труда.</li> </ul>
<p><b>2. Производственная безопасность:</b></p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>В исследовательской лаборатории вероятно воздействие следующих вредных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Отклонение показателей микроклимата;</li> <li>– Недостаточная освещенность;</li> <li>– Повышенный уровень шума;</li> <li>– Повышенный уровень электромагнитного излучения;</li> </ul> <p>В исследовательской лаборатории отсутствуют вредные вещества.</p> <p>К опасным факторам относятся:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Отсутствие заземления;</li> <li>– Короткое замыкание.</li> </ul>
<p><b>3. Экологическая безопасность:</b></p>	<p>Основными загрязнителями являются:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– макулатура;</li> <li>– пластик;</li> <li>– картриджи для принтеров.</li> </ul>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p>	<p>Возникновении ЧС, связанных с совершением диверсий, а так же метеорологического характера.</p> <p>Перечень возможных ЧС:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– сильные морозы;</li> <li>– диверсия.</li> </ul>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Меркулова Мария Андреевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа выполнена на 153 с., содержит 10 рис., 28 табл., 4 прил. с использованием 35 источников.

Ключевые слова:  $C_2D_4$ , этилен, спектры высокого разрешения, спектроскопические параметры, теория изотопозамещения, модель эффективного гамильтониана.

Целью данной выпускной квалификационной работы являлось изучение тонкой структуры спектров полосы  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  в многоатомной молекуле  $C_2D_4$  в диапазоне 450 - 750  $cm^{-1}$  для  $\nu_{10}$  и 2900 - 3600  $cm^{-1}$  для  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$ .

Интерпретация экспериментальных инфракрасных спектров проводилась на основе метода комбинационных разностей. Используя полученную квантовую информацию об энергетических переходах, было получено решение обратной спектроскопической задачи.

В результате анализа экспериментально зарегистрированного спектра было проинтерпретировано около 9000 колебательно-вращательных переходов. Данные спектральные диапазоны высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  были зарегистрированы впервые. Фундаментальная полоса  $\nu_{10}$  и комбинационные полосы  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  были проинтерпретирована впервые, либо с гораздо большей точностью. Максимальные значения пар квантовых чисел  $J^{max}$  и  $K_a^{max}$  для каждой из полос  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  равны 36 и 22, 22 и 12; 30 и 20 соответственно.

В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены вращательных постоянные и параметры центробежного искажения различных порядков. Полученные из эксперимента данные использовались в варьировании спектроскопических параметров. Полученный набор параметров позволяет воспроизводить исходные экспериментальные колебательно-вращательные энергии с точностью  $\delta = 2,44 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

Список колебательно-вращательных переходов, полученный в ходе выполнения данной работы, будет использован для пополнения российских и международных спектральных баз данных.

Область применения: астрофизика, планетология и атмосферная оптика.

В будущем предполагается проведение исследований для определения интенсивностей спектральных линий и на основе полученных данных определить значения параметров дипольного момента молекулы  $C_2D_4$ , а также планируется изучение спектров других изотопологов молекулы этилен с целью определения её внутримолекулярной потенциальной гиперповерхности.

## Оглавление

Введение.....	14
<b>1. Общая информация о молекуле этилена и ее изотопологах.....</b>	<b>16</b>
<b>2. Методы теоретического исследования спектров молекул</b>	
2.1. Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы.....	21
2.2. Приближение Борна-Оппенгеймера.....	28
2.3. Эффективный гамильтониан при наличии резонансных взаимодействий.....	30
2.4. Элементы теории изотопозамещения.....	33
2.5. Экспериментальные основы колебательно-вращательной спектроскопии.....	38
<b>3. Анализ колебательно-вращательного спектра полосы <math>\nu_{10}</math> молекулы <math>C_2D_4</math> в районе <math>450-750\text{ см}^{-1}</math>.....</b>	<b>42</b>
3.1. Экспериментальная часть.....	43
3.2. Интерпретация переходов и подгонка параметров гамильтониана.....	44
<b>4. Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы <math>C_2D_4</math> в районе <math>2900-3600\text{ см}^{-1}</math>.....</b>	
4.1. Результаты исследования колебательно-вращательной структуры полосы $\nu_5^+ \nu_{12}$ .....	52
4.2. Анализ спектра высокого разрешения полосы поглощения $\nu_6^+ \nu_{11}$ .....	56
<b>5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b>	
Введение.....	61
5.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	
5.1.1. Анализ конкурентных технических решений.....	62
5.1.2. SWOT-анализ.....	62
5.2. Планирование научно-исследовательских работ	
5.2.1. Структура работ в рамках научного исследования.....	66
5.2.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения.....	67
5.3. Бюджет научно-технического исследования.....	70
5.3.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	70
5.3.2. Расчет амортизации специального оборудования.....	71
5.3.3. Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	72
5.3.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	74
5.3.5. Накладные расходы.....	74

5.3.6. Бюджетная стоимость.....	75
Выводы по разделу.....	75
<b>6. Социальная ответственность</b>	
6.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	
6.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.....	77
6.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.....	79
6.2. Анализ выявленных вредных факторов производительной среды	
6.2.1. Микроклимат.....	80
6.2.2. Освещенность.....	81
6.2.3. Шум.....	86
6.2.4. Электромагнитные поля.....	87
6.3. Анализ выявленных опасных факторов производственной среды	
6.3.1. Электробезопасность.....	90
6.3.2. Факторы пожарной и взрывной природы.....	92
6.4. Экологическая безопасность.....	95
6.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	96
<b>Заключение.....</b>	<b>98</b>
<b>Список публикаций.....</b>	<b>100</b>
<b>Список использованных источников.....</b>	<b>101</b>
<b>Приложение А. Переходы, соответствующие полосе <math>\nu_{10}</math>.....</b>	<b>105</b>
<b>Приложение Б. Переходы, соответствующие полосе <math>\nu_5 + \nu_{12}</math>.....</b>	<b>119</b>
<b>Приложение В. Переходы, соответствующие полосе <math>\nu_6 + \nu_{11}</math>.....</b>	<b>131</b>
<b>Приложение Г. Разделы, написанные на иностранном языке.....</b>	<b>135</b>

## Введение

Современное состояние технологического развития спектроскопии высокого разрешения позволяет получать высокоточные сведения об энергетических стационарных состояниях молекул. Это, в свою очередь, является источником информации о природе вещества, внутримолекулярных взаимодействиях, межатомных расстояниях, углах между связями, энергиях диссоциации, дипольных моментах; полученные спектры позволяют определить качественный и количественный состав смесей веществ, узнать энергетические и геометрические характеристики атомов и молекул, исследовать кинетические параметры и интермедиаты химических реакций и многое другое.

Колебательно-вращательные спектры молекул могут служить уникальным источником полных и достоверных данных о молекулах в различных внешних условиях. Поэтому одним из вопросов при спектроскопических исследованиях, в особенности при решении обратной спектроскопической задачи является поиск способов использования дополнительной исходной информации, например, для установления дополнительных взаимосвязей между параметрами различных молекулярных систем.

В связи с вышесказанным *целью данной работы* является изучение тонкой структуры спектров полос  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  в многоатомной молекуле  $C_2D_4$  в диапазоне 450-750  $cm^{-1}$  для  $\nu_{10}$  и 2900-3600  $cm^{-1}$  для  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$ .

Конкретная реализация вышеставленной цели включает в себя решение следующих *задач*:

- Интерпретация колебательно – вращательного спектра с использованием метода комбинационных разностей;
- Определение значений энергий верхних колебательно – вращательных уровней для состояний ( $\nu_{10} = 1$ ), ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) и ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ );

- Определение спектроскопических параметров гамильтониана для корректного описания энергетической структуры каждой из исследуемых полос, а также определение параметров резонансного взаимодействия.

- Исследование эффекта изотопозамещения в молекулах типа  $C_2X_4$  симметрии  $D_{2h}$ .

На защиту выносятся следующие положения:

1. Построение модели, позволяющей воспроизводить спектры высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  в диапазонах  $450-750\text{ см}^{-1}$  и  $2900-3600\text{ см}^{-1}$  (полос  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$ ) с экспериментальной точностью, возможно лишь при учёте резонансных взаимодействий между состояниями, что в предыдущих исследованиях не было сделано.

2. При изотопозамещении  $C_2D_4 \leftarrow C_2H_4$  в многоатомных молекулах существуют простые соотношения между колебательно-вращательными коэффициентами, например:

$$B_\beta = B_\beta^e - \sum_\lambda \alpha_{\beta\lambda} \left( \nu_\lambda + \frac{d_\lambda}{2} \right) + \dots$$

*Научная новизна работы* определяется проведением анализа тонкой структуры реальных зарегистрированных впервые спектров молекулы  $C_2D_4$ .

## 1. Общая информация о молекуле этилена и ее изотопологах

Молекула этилена и ее различные изотопологи изучались экспериментаторами и теоретиками на протяжении десятилетий. Важность молекулярной структуры этилена для различных областей науки сделала эту молекулу фаворитом для спектроскопических исследований с высоким разрешением, т.к. различные интерпретации, возникающие в результате отсутствия высокоточных экспериментальных данных, могут привести к противоречивым взглядам на структуру и свойства молекулы.

Сфера таких исследований весьма разнообразна и получила освещение в ряде научных направлений. Например, одной из основных причин проведения работы [1] была важность переходных металлов, используемых в качестве катализаторов реакций с участием углеводородов. В работе [2] было отмечено, что стабильность молекулы этилена делает ее полезной для мониторинга реакций, особенно в исследованиях кинетики, где она используется для выяснения констант скорости радикальных процессов. Авторы работы [3] показали, что, сравнивая поглощение основной модификации этилена  $C_2H_4$  и его дейтерированного изотополога  $C_2D_4$  в различных спектральных диапазонах, можно отслеживать реакцию обмена водорода и дейтерия между молекулами. Таким образом, знание спектров поглощения «материнской» и дейтерированных молекул полезно при исследовании распределения атомов H и D при изотопозамещении.

История исследования изотополога молекулы  $C_2H_4$  этилена- $D_4$  насчитывает более полувека, однако до сих пор существуют диапазоны и состояния молекулы, которые не были исследованы, либо проанализированы с экспериментально низкой точностью.

Исследования колебательно-вращательного инфракрасного спектра  $C_2D_4$  были начаты с анализа полосы  $\nu_{11}$  [4], отвечающей за фундаментальные растяжения CD, в результате чего были получены вращательные постоянные

верхнего и основного состояний. Повторный анализ, с гораздо лучшим разрешением, был проведен в работе [5].

Параллельно были выполнены и другие работы, например, авторы [6] впервые проинтерпретировали пять полос молекулы этилена  $C_2D_4$  в инфракрасном диапазоне выше  $2000\text{ см}^{-1}$ , три из которых были комбинационными, с разрешением  $0,010\text{--}0,017\text{ см}^{-1}$ . На основе 635 переходов был получен набор основных вращательных параметров и параметров центробежных искажений четвертой степени. Так же был получен набор из девяти параметров для всех пяти состояний со средним стандартным отклонением  $0,011\text{ см}^{-1}$ . В работе также наблюдались ожидаемые эффекты взаимодействия Кориолиса между  $\nu_1+\nu_{11}$  и  $\nu_5+\nu_{11}$ , что позволило определить параметр взаимодействия. Через год авторы исследовали полосу  $\nu_7$ , расположенную в диапазоне ниже  $800\text{ см}^{-1}$  и соответствующую веерному типу колебания молекулы  $C_2D_4$ . Показано, что полный анализ колебательно-вращательного движения в верхнем состоянии возможен только после того, как учтены различные эффекты непрямого взаимодействия Кориолиса с полосой  $\nu_4$ , ответственной за неактивные торсионные колебания [7]. Продолжив свои исследования, авторы проделали большой труд по описанию локальных и нормальных колебательно-растягивающих мод СН и CD для молекул  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  [8].

В более современной работе [9] был проведен анализ комбинационной полосы  $\nu_5+\nu_9$ , которая представляет собой интересный пример почти точного колебательного вырождения с неактивным уровнем  $\nu_2+\nu_8+\nu_9$ , связанным посредством взаимодействия Кориолиса по оси А. Позднее, авторы другой работы [10] представили анализ высокоточных данных, где с относительно малой погрешностью  $0,0014\text{ см}^{-1}$  были получены колебательно-вращательные параметры для состояний  $(\nu_{11} = 1)$  и  $(\nu_2 = \nu_7 = 1)$ , расположенные в диапазоне  $2150\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ . Авторами было указано на наличие между состояниями резонанса Кориолиса *b*-типа.

Кроме исследований инфракрасной области поглощения молекулы дейтерированного этилена, не оставались без внимания фундаментальные полосы, полученные с помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния. Например, в работе [11] были получены рамановские спектры колебательных состояний  $\nu_1$  и  $\nu_5$  в диапазоне  $2200 \text{ см}^{-1}$ . Основываясь на анализе около 500 энергетических переходов, были рассчитаны три параметра  $A$ ,  $B$  и  $C$  для каждой из полос. Как указывают исследователи, лишь малая доля рамановских спектров материнской молекулы этилена была исследована до момента их публикации, при этом данные были получены для растворенного в жидкости этилена, или же только для основного состояния.

В работе [12] был проанализирован диапазон  $1000 \text{ см}^{-1}$ , где локализованы близкорасположенные фундаментальные полосы  $\nu_3$  и  $\nu_6$ . После интерпретации около 300 переходов были получены параметры колебательных состояний ( $\nu_3 = 1$ ) и ( $\nu_6 = 1$ ) с погрешностью  $0,04 \text{ см}^{-1}$ , а также было обнаружено их сильное взаимодействие Кориолиса для малых  $K_a$ .

Более современные исследования включают в себя, например, работу [13], где авторы исследовали расположенную в районе  $1000\text{-}1150 \text{ см}^{-1}$  фундаментальную полосу  $\nu_{12}$ . В результате интерпретации более 1200 энергетических переходов ими были получены параметры состояния ( $\nu_{12} = 1$ ) с точностью  $0,00036 \text{ см}^{-1}$ , а также улучшены параметры основного колебательного состояния. Позднее, в работе [14], данные были улучшены до точности  $0,00021 \text{ см}^{-1}$  не только для полосы  $\nu_{12}$ , но и для  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$  и  $\nu_4$ , последняя из которых запрещена симметрией молекулы. Продолжив свои исследования [15], авторы выполнили повторный анализ полосы  $\nu_{12}$ , в котором достигли точности  $0,00006 \text{ см}^{-1}$  для 18 параметров основного колебательного состояния молекулы этилена- $D_4$ , что во много раз превышает точность предыдущих исследований.

Авторы работы [16] представили проведенные впервые исследования колебательно-вращательной структуры слабых «горячих» полос  $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$  и  $\nu_{10} + \nu_{12} - \nu_{10}$  молекулы  $C_2D_4$ , расположенных в диапазоне  $600\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ .

Проинтерпретировав 740 и 550 переходов для каждой полосы соответственно, авторами было получено в общем 46 параметров со средним квадратичным отклонением не более  $0,00025 \text{ см}^{-1}$ .

В одной из последних работ [17] в районе  $1443\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$  авторами были впервые описаны состояния ( $\nu_7 = \nu_8 = 1$ ) и ( $\nu_4 = \nu_8 = 1$ ) для молекулы дейтерированного этилена. Помимо параметров колебательных состояний, рассчитанных с точностью  $0,00068 \text{ см}^{-1}$  после интерпретации более чем 1400 энергетических переходов, авторы получили константы для резонансного взаимодействия Кориолиса *c*-типа между полосами. Таким образом, данные о спектрах этилена и его различных изотопологов постоянно обновляются в специализированных базах данных, таких, например, как HITRAN, для применения в ряде исследований.

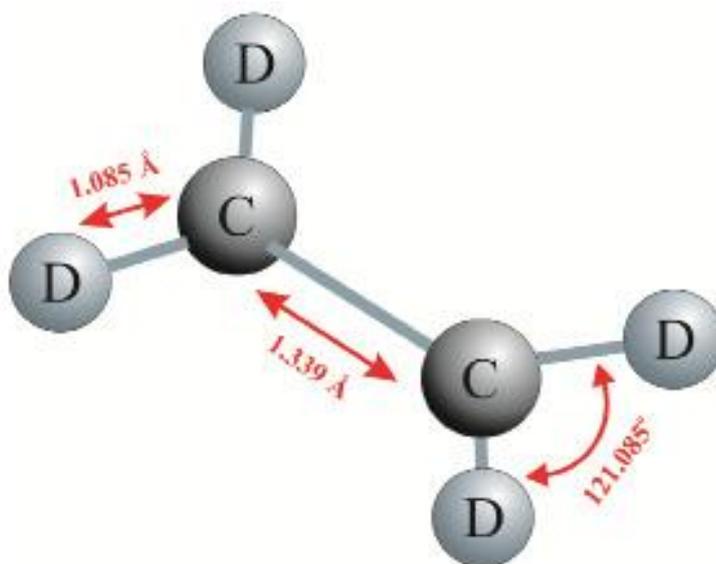


Рисунок 1. Конфигурация молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$ .

Молекула  $\text{C}_2\text{D}_4$  это молекула типа асимметричного волчка, принадлежащая к группе симметрии  $D_{2h}$ . Равновесная конфигурация молекулы представлена на рисунке 1, где угол между связями составляет  $\alpha = 121^\circ$ , а длины связи C=C и C-D соответственно равны 1,339 и 1,085 Å. Данная молекула имеет 12 типов колебаний, которые представлены на рисунке 2. Свойства симметрии данной молекулы представлены в таблице 1:

Таблица 1. Типы симметрии и характеры неприводимых представлений.

Пред.	$E$	$\sigma_{x'y'}$	$\sigma_{x'z'}$	$\sigma_{y'z'}$	$i$	$C_2(z')$	$C_2(y')$	$C_2(x')$	Вращ.	Колеб.
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$q_1, q_2, q_3$
$A_u$	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1		$q_4$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$J_y, k_{zy}$	$q_5, q_6$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1		$q_7$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$J_x, k_{zx}$	$q_8$
$B_{2u}$	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1		$q_9, q_{10}$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$J_z, k_{zz}$	
$B_{3u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		$q_{11}, q_{12}$

Как показано в таблице, набор неприводимых представлений и характеры групп симметрии представлены в первых десяти столбцах; в последних двух столбцах можно увидеть симметрии колебательных координат,  $q_\lambda$ , вращательные операторы  $J_\alpha$  и направляющие косинусы  $k_{z\alpha}$  соответственно.

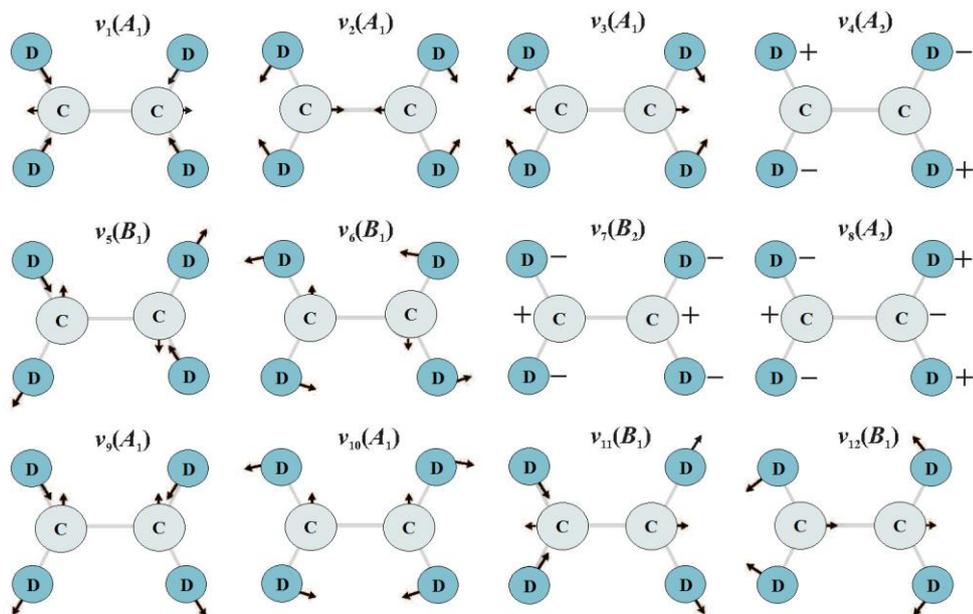


Рисунок 2. Типы колебаний молекулы  $C_2D_4$  (группа симметрии  $D_{2h}$ ).

## 2. Основы методов теоретического исследования спектров молекул

### 2.1. Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы

Для правильного описания состояния квантовой системы, как было показано в работах [18, 19], необходимо знать решение уравнения Шредингера. Решение данного уравнения будет очень сильно зависеть от выбора того, в каком виде представлен гамильтониан молекулы  $H$ . Поэтому далее кратко рассмотрим задачу о построения данного гамильтониана и методы решения уравнения Шредингера.

Для теоретического представления абсолютно любого природного явления необходимо пройти этап построения математической модели этого явления. Данная модель, как и любая другая, может быть построена по-разному, однако при этом должны быть учтены те или иные особенности, процессы, реально происходящие в природе. Исходя из этого возникает проблема выбора качественных, физически обоснованных математических моделей изучаемых объектов и явлений. Использование неподходящих моделей может привести к ошибкам и погрешностям, часто как количественным, так и качественным. Рассматривая модель описания спектров молекул эта задача сводится, прежде всего, к построению правильного гамильтониана, описывающего систему колебательно-вращательных состояний молекулы. Решения уравнения Шредингера, очевидно, будут непосредственно зависеть от вида выбранного оператора Гамильтона  $H$ .

Молекула, рассматриваемая с физической точки зрения, это система, состоящая из атомных ядер и электронов. Поэтому, чтобы точно описать энергетические уровни молекулы, необходимо решить уравнение Шредингера с гамильтонианом, который зависит от координат и спинов всех частиц, составляющих молекулу, и учитывающим все виды взаимодействия

между этими частицами. Задача построения такого гамильтониана столь же сложна, как и нахождение точного решения уравнения Шредингера с таким гамильтонианом. Поэтому для теоретического описания спектров молекул используются разные приближения при построении гамильтонианов молекул.

Как правило, в молекулярной спектроскопии используются нерелятивистские гамильтонианы, которые имеют следующий вид:

$$H = T_{яд} + T_{эл} + V, \quad (1)$$

где  $T_{яд}$  и  $T_{эл}$  – операторы, описывающие кинетическую энергию ядер и электронов;  $V$  – оператор потенциальной энергии молекулы, в которую входят энергия электрического притяжения электронов к ядрам и энергия отталкивания между электронами и ядрами. Распишем операторы  $T_{яд}$ ,  $T_{эл}$  и  $V$  следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{яд} &= \frac{-h^2}{2} \sum_N \frac{1}{m_N} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right), \\ T_{эл} &= \frac{-h^2}{2m_e} \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \\ V &= \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{N,N' \\ N>N'}} \frac{z_N z_{N'}}{r_{NN'}} - \sum_{i,N} \frac{e z_N}{r_{iN}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $m_N$  и  $m_e$  – соответственно массы ядер и электронов;  $z_N$  – заряд ядер;  $r_{ab}$  – расстояние между частицами  $a$  и  $b$ . Следует заметить, что  $x_N$ ,  $x_i$  – это координаты ядер и электронов в декартовой пространственно-фиксированной системе (ПФС).

Если не учитывать целостность поступательного движения молекулы, то наиболее удобный и обычно используемый способ описания состояния молекулы - это метод, в котором функции состояния молекулы зависят от ориентации молекулы в ПФС (вращательные переменные) и от относительного положение ядер молекулы (колебательные переменные). Таким образом, для описания состояний молекулы используются координатные системы, каким-либо образом связанные с ней.

В результате на одном из первых этапов исследования молекулы как объекта микромира возникает проблема, основанная на том, чтобы из классического гамильтониана (1), записанного в ПФС, получить квантово-механический гамильтониан в связанной с молекулой системе координат. Поэтому далее следует краткое описание перехода от оператора (1), (2) к оператору, зависящему от трансляционных, вращательных и колебательных переменных.

Гамильтониан молекулы, как всякая зависящая от системы обобщения координат  $x_n$  и производных по ним  $\partial/\partial x_n$  функция, всегда может быть преобразован в систему новых обобщенных координат  $q_m$ , если известен закон преобразования для самих координат и их производных:

$$x_n = f_n(q_m), \partial/\partial x_n = \Phi_n(q_m, \partial/\partial q_l). \quad (3)$$

Как известно, если якобиан преобразования отличен от нуля, то соотношения типа (3) для производных могут быть найдены всегда, и притом единственным образом. Причем формулы перехода к новым координатам в общем случае можно задать бесконечным числом способов, поэтому можно получить и бесконечно много окончательных выражений для гамильтониана. При этом все полученные гамильтонианы должны иметь совпадающие наборы собственных значений и переходящие друг в друга при преобразованиях наборы собственных функций.

Одним из наиболее удачных преобразований координат является, позволяющим разделить различные виды движения в молекуле, являются преобразования:

$$\begin{aligned} x_{N\alpha} &= R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{N\beta}, \\ x_{i\alpha} &= R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{i\beta}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $x_{N\alpha}$  и  $x_{i\alpha}$  - компоненты векторов, описывающих положения  $N$ -го ядра и  $i$ -го электрона в пространственной системе координат;  $R_\alpha$  - вектор начала молекулярной системы координат относительно пространственной;  $k_{\alpha\beta}$  -

матрицы направляющих косинусов углов между осями старой и новой систем ( $k_{\alpha\beta}$  - функции эйлеровых углов). Молекулярная система координат определяется таким образом, чтобы ее начало находилось в центре масс всей молекулы, что математически может быть записано как:

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0. \quad (5)$$

Здесь  $\tilde{r}_{i\beta}$  - компоненты координат  $i$ -го электрона в молекулярной системе; координаты  $N$ -го ядра  $\tilde{r}_{N\beta}$  выражаются в виде:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} m_N^{-\frac{1}{2}} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda}, \quad (6)$$

где константы  $r_{N\beta}^0$  и  $l_{N\beta\lambda}$  в общем случае произвольны;  $Q_{\lambda}$  - колебательные координаты (имеют размерность  $см \cdot \varepsilon^{1/2}$ ). Константы  $\tilde{r}_{N\beta}^0$  и  $l_{N\beta\lambda}$  выбираются таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

1.  $\tilde{r}_{N\beta}$  совпадает с  $\tilde{r}_{N\beta}^0$ , когда ядра находятся в положениях равновесия;
2. оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции молекулы, когда ядра находятся в положении равновесия;
3. колебания являются нормальными;
4. выполняются условия Экарта.

Так как колебания координат  $Q$  независимы, эти требования могут быть выражены математически следующим образом:

$$\sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{\frac{1}{2}} \tilde{r}_{N\beta}^0 l_{N\gamma\lambda} = 0, \quad (7)$$

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\lambda} \partial Q_{\mu}} \right)_{Q=0} = 0, \lambda \neq \mu, \quad (9)$$

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\alpha}^0 \tilde{r}_{N\beta}^0 = 0, \alpha \neq \beta, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\lambda}\right)_{Q=0} = 0, \quad (11)$$

где  $V$  – потенциальная функция молекулы;  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  – полностью антисимметричный тензор, т.е.

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1, & \text{если } \alpha, \beta, \gamma \text{ - циклическая перестановка индексов } x, y, z; \\ 0, & \text{если } \alpha = \beta, \beta = \gamma \text{ или } \alpha = \gamma; \\ -1 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Добавим к соотношениям (7) – (11) условие (5), которое можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} &= 0, \\ \sum_N m_N^{\frac{1}{2}} l_{N\beta\gamma} &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Формально приведенных  $3N$  условий (10) – (12) достаточно для определения  $3N$  параметров  $\tilde{r}_{N\beta}^0$ , а  $3N(3N - 6)$  соотношений (4) – (9) и (12) для определения  $3N(3N - 6)$  констант форм колебаний  $l_{N\beta\lambda}$ . Таким образом, преобразование координат (4) задается в явном виде.

Заметим, что описанная соотношениями (4) – (12) схема введения новых координат обладает существенным недостатком: для определения координат электронов и ядер, в каждый момент времени необходимо знать не только ядерную конфигурацию, но и расположение всех электронов относительно ядер (условие (12)), т.к. начало новой координатной системы помещено в центр масс всей молекулы. В связи с этим задача значительно усложняется.

Наиболее правильным является такое определение новых координат, когда  $r_{N\beta}$  и  $r_{i\beta}$  отсчитываются только от центра масс системы ядер, а не всей молекулы. В данном случае положение координатных осей зависит только от конфигурации ядер и, следовательно, они могут быть всегда определены. При этом формулы преобразования координат принимают вид

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} (r_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} m_N^{-\frac{1}{2}} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda - \frac{m_0}{M} \sum_i r_{i\beta}), \quad (13)$$

и

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} (r_{i\beta} - \frac{m_e}{M} \sum_j r_{j\beta}), \quad (14)$$

где теперь  $r_{N\beta}$  и  $r_{i\beta}$  - положения ядер и электронов в системе, начало которой фиксировано в центре масс ядер;

$$M = \sum_N m_N + \sum_i m_e.$$

$M$  – полная масса молекулы. Уравнения для определения  $r_{N\alpha}^0$  и  $l_{N\alpha\lambda}$  в данном случае имеют такой же вид, как и (7) – (11), (12), а первое условие (12) преобразуется так:

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^0 = 0. \quad (15)$$

Теперь, зная, как преобразуются координаты (13) – (14), можно определить закон преобразования операторов  $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$  и  $P_{i\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}$ .

Воспользуемся тем, что такие формулы были получены, исходя из полинома

$$L = \sum_{i\alpha} \frac{m_e}{2} \dot{x}_{i\alpha}^2 + \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{2} \dot{x}_{N\alpha}^2 + V, \quad (16)$$

Опустим преобразования, приводящие к формулам, которые выражают классические величины  $P_{N\alpha}$  и  $P_{i\alpha}$  через соответствующие величины в молекулярной системе координат. Тогда выражения для операторов  $P_{N\alpha}$  и  $P_{i\alpha}$  примут вид

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \quad (17)$$

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \left\{ \sum_{\lambda} m_N^{\frac{1}{2}} l_{N\beta\lambda} P_\lambda - \sum_{\gamma\delta} m_N \varepsilon_{\beta\gamma\lambda} r_{N\gamma}^0 I_{\gamma\delta}^{-1} N_\delta - \frac{m_{эл}}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \right\}, \quad (18)$$

где  $M_N = \sum_N m_N$  - масса всех ядер;  $P_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R_\alpha}$ ,  $P_\lambda = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_\lambda}$ ;  $P_\alpha$  -

импульс, сопряженный координате поступательного движения молекулы как целого;  $P_\lambda$  - импульс, сопряженный  $Q_\lambda$ ;  $I'_{\chi\delta}$  - элементы тензора момента инерции, зависящие от координаты  $Q_\lambda$ . Операторы  $N_\alpha$  имеют вид

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha$$

где  $J_\alpha$  - компоненты полного;

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu$$

- колебательного и

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}$$

- электронного угловых моментов.

В результате сложных преобразований, гамильтониан будет выглядеть следующим образом

$$H = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M} + \frac{1}{2m_{эл}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_\alpha (\sum_i P_{i\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_\lambda P_\lambda^2 + \quad (18)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_\beta - G_\beta - L_\beta) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \tilde{\mu}_{\alpha\alpha},$$

где  $\tilde{\mu}_{\alpha\beta}$  - элементы матрицы обратных моментов инерции. Здесь первый член описывает поступательное движение молекулы как целого; второй член - кинетическая энергия электронов; третий член, вызванный различием центра масс ядер и всей молекулы, ответственен за массовый изотопический сдвиг энергии; четвертый и пятый описывают колебательное движение ядерного остова и его вращение в пространстве соответственно; оператор  $V$  - преобразованное выражение (2). Вклад  $\frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}$  - так называемая уотсоновская добавка к колебательной потенциальной функции.

Добавим, что выполненное выше преобразование гамильтониана справедливо только для нелинейных молекул.

## 2.2. Приближение Борна-Оппенгеймера

Поскольку в данной работе рассматривается функция внутримолекулярного потенциала (ВМПФ), необходимо кратко упомянуть несколько аспектов приближения Борна-Оппенгеймера [20], в рамках которого возникает реальная концепция ВМПФ и равновесной структуры молекулы.

Гамильтониан свободной молекулы в отсутствие внешних полей может быть записан как сумма кинетической энергии ядер и электронов и их кулоновских взаимодействий (1). Различные малые квазирелятивистские добавки, эффекты, связанные со спин-спиновым, спин-орбитальными взаимодействиями могут быть, при необходимости, всегда учтены по теории возмущений. Как уже говорилось выше, точное решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (1) для многоатомных молекул невозможно, в связи с чем удобно перейти к некоторому преобразованному виду гамильтониана (18). Можно показать [21], что гамильтониан (18) разбивается на три части, отличных по порядку малости:

$$H = H_{el} + \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

где

$$H_{el} = \frac{1}{2m_{el}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + V, \quad (19)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta H = \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left( \sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - \\ - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})). \end{aligned} \quad (21)$$

Решение уравнения Шрёдингера в приближении Борна-Оппенгеймера разбивается на две части:

1. О движении электронов в поле медленно движущихся ядер;
2. О движении ядер в эффективном поле электронов.

Математически первая задача соответствует решению стационарного уравнения Шрёдингера с гамильтонианом  $H_{el}$ :

$$H_{el}\psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK})\psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) \equiv V_n(\Delta r_{NK})\psi_n^{el}(\Delta r_{NK}). \quad (22)$$

Отметим, что получающиеся собственные функции и собственные значения гамильтониана  $H_{el}$  зависят от расстояния  $\Delta r_{NK}$  в молекуле параметрически. Некоторая параметризация точек  $V_n(\Delta r_{NK})$  при фиксированном  $n$  для различных значений  $\Delta r_{NK}$  и называется потенциальной функцией молекулы.

Таким образом, функция внутримолекулярного потенциала будет определяться как решение уравнения Шрёдингера с эффективным гамильтонианом изолированного электронного состояния (23), который соответствует приближению Борна-Оппенгеймера:

$$H_n^{eff} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{el} | \Delta H_1 | \psi_n^{el} \rangle + \quad (23)$$

$$+ \langle \psi_n^{el} | \Delta H_2 | \psi_n^{el} \rangle + \quad (24)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{el} \rangle \langle \psi_m^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{el} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (25)$$

Выражения (24) и (25) соответствуют учету адиабатических и неадиабатических поправок к приближению Борна-Оппенгеймера. Факт того, что в данном приближении ВМПФ является одной и той же для всех изотопических модификаций молекулы, позволяет использовать экспериментальную информацию о колебательно-вращательных спектрах всех возможных изотопических модификаций молекулы, что значительно повышает точность полученных результатов.

### 2.3. Эффективный гамильтониан при наличии резонансных взаимодействий

В настоящее время решить полное электронно–колебательно–вращательное уравнение Шредингера для многоатомной молекулы не представляется возможным. Поэтому при решении подобных задач применяют приближенный метод построения так называемого эффективного гамильтониана. Рассмотрим уравнение Шредингера с произвольным гамильтонианом, который имеет вид:

$$H\psi = E\psi \quad (26)$$

Перейдем от исходного гамильтониана  $H$  к гамильтониану  $\tilde{H}$  с помощью произвольного унитарного оператора  $G$ , который является функцией от колебательных и вращательных координат:

$$\begin{aligned} H &\rightarrow \tilde{H} = G^+ H G; \\ G^+ G &= G G^+ \end{aligned} \quad (27)$$

Как известно, унитарное преобразование не меняет спектр собственных значений оператора.

Эрмитов оператор  $\tilde{H}$  должен обладать двумя важными свойствами:

1. Решение уравнения Шредингера с этим новым оператором  $\tilde{H}$  можно определить в явном виде;

2. Множество  $\tilde{B}$  всех решений оператора тождественно совпадает с некоторым подмножеством  $B$  множества  $A$  решений уравнения Шредингера с оператором  $H$ .

Оператор  $\tilde{H}$ , удовлетворяющий условиям 1-2, называется эффективным гамильтонианом [22].

Для анализа полученных из эксперимента данных, была использована модель колебательно вращательного эффективного гамильтониана, которая была получена на основе использования свойств симметрии молекулы и с использованием теории неприводимых тензорных операторов. Данная

модель гамильтониана учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{\nu, \tilde{\nu}}^2 |\nu\rangle \langle \tilde{\nu}| H^{\nu\tilde{\nu}} \quad (28)$$

где суммирование ведется по всем колебательным состояниям, а  $H^{\nu\tilde{\nu}}$  представлен в следующем виде:

$$H^{\nu\tilde{\nu}} = \begin{vmatrix} & 1 & 2 & 3 \\ 1 & W & F & C \\ 2 & - & W & - \\ 3 & - & - & W \end{vmatrix} \quad (29)$$

$W$  - матричные элементы диагонального оператора  $H^{\nu\tilde{\nu}}$ ;

$F$  - оператор Ферми резонансного взаимодействия;

$C$  – соответствует типу Кориолиса взаимодействия.

Диагональные блоки гамильтониана в выражении (26), описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, взяты в виде оператора Уотсона [23]:

$$\begin{aligned} H^{\nu\nu} = & E^{\nu} + \left[ A^{\nu} - \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) J^2 + \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^{\nu} J_z^4 - \Delta_{JK}^{\nu} J_z^2 J^2 - \Delta_K^{\nu} J^4 - \delta_K^{\nu} [J_z^2, J_{xy}^2]_{+} - 2\delta_J^{\nu} J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^{\nu} J_z^6 + H_{KJ}^{\nu} J_z^4 J^2 + H_{JK}^{\nu} J_z^2 J^4 + H_J^{\nu} J^6 \\ & + \left[ h_K^{\nu} J_z^4 + h_{JK}^{\nu} J_z^2 J^2 + h_J^{\nu} J^4, J_{xy}^2 \right]_{+} + L_K^{\nu} J_z^8 + L_{KKJ}^{\nu} J_z^6 J^2 + L_{JK}^{\nu} J_z^4 J^4 \\ & + L_{JJK}^{\nu} J_z^2 J^6 + L_J^{\nu} J_z^8 + \left[ J_K^{\nu} J_z^6 + J_{KJ}^{\nu} J_z^4 J^2 + J_{JK}^{\nu} J_z^2 J^4 + J_J^{\nu} J^6, J_{xy}^2 \right]_{+} \\ & + P_K^{\nu} J_z^{10} + P_{KKJ}^{\nu} J_z^8 J^2 + P_{KJ}^{\nu} J_z^6 J^4 + P_{JK}^{\nu} J_z^4 J^6 + \\ & + S_K^{\nu} J_z^{12} + S_{KKJ}^{\nu} J_z^{10} J^2 + \dots, \end{aligned} \quad (30)$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$  и  $[A, B]_{+} = AB + BA$ ,  $J_{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) – компоненты оператора углового момента, определенного в молекулярно-фиксированной системе координат;  $E$  - колебательная энергия;  $A, B, C$  – вращательные постоянные;  $\Delta_j, \Delta_{jk}, \Delta_k, \delta_K, \delta_{JK}$  – параметры центробежного искажения

четвертой степени;  $H_k, H_{KJ}, H_{JK}, H_J, h_k, h_{JK}, h_J$  – параметры центробежного искажения шестой степени.

Когда вращательные постоянные удовлетворяют соотношению  $A=B=C$ , тогда имеем дело с молекулой типа сферического волчка.

В случае молекулы типа симметричного волчка вращательные постоянные удовлетворяют соотношению  $A>B=C$  для вытянутого симметричного волчка либо  $A=B>C$  для сплюснутого симметричного волчка.

Когда же все три вращательные постоянные не равны друг другу  $A \neq B \neq C$ , тогда имеем дело с молекулой ассиметричного волчка.

Что касается недиагональных блоков, то исходя из соображений симметрии, можно показать, что три оператора, описывающие Кориолисово взаимодействие (резонанс между состояниями разной симметрии), должны быть записаны в следующей форме [23]:

$$H_{v,\tilde{v}} (v \neq \tilde{v}) = {}^{v\tilde{v}}F_0 + {}^{v\tilde{v}}F_K J_z^2 + {}^{v\tilde{v}}F_J J^2 + \dots + {}^{v\tilde{v}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + {}^{v\tilde{v}}F_{Kxy} \{J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + 2 {}^{v\tilde{v}}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots \quad (31)$$

1.  $A$  – тип Кориолиса между состояниями ( $v_{10} = 1, B_{2u}$ ) и ( $v_7 = 1, B_{1u}$ ):

$$H_{v,\tilde{v}} = iJ_z H_{v\tilde{v}}^{(1)} + [J_x, J_y] H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_y] + [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)] H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)] + \dots, \quad (32)$$

2.  $B$  – тип Кориолиса между состояниями ( $v_{10} = 1, B_u$ ) и ( $v_4 = 1, A_u$ ):

$$H_{v,\tilde{v}} = iJ_x H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)} iJ_y + [J_y, J_z] H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_y, J_z] + [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)] H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)] + \dots, \quad (33)$$

3.  $C$  – тип Кориолиса между состояниями ( $v_{10} = 1, B_{2u}$ ) и ( $v_{12} = 1, B_{3u}$ ):

$$H_{v,\tilde{v}} = iJ_y H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)} iJ_x + [J_x, J_z] H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_z] + [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)] H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)] + \dots, \quad (34)$$

## 2.4. Элементы теории изотопозамещения

Термин «изотопические эффекты» подразумевает изменение определенных свойств исследуемых молекул при переходе от одного типа ядер к другому. Для решения многих задач колебательно-вращательной спектроскопии необходимо оценить спектроскопические параметры, параметры спектральных линий и знание молекулярных постоянных. Одним из эффективных инструментов для получения такого рода информации является изотопическая зависимость вышеуказанных параметров, которая позволяет работать в условиях, в которых отсутствуют исходные данные об изучаемой молекуле.

Кинетический изотопный эффект возникает в основном из-за изменений в основных колебательных состояниях, вызванных изотопным возмущением вдоль пути минимальной энергии поверхности потенциальной энергии, что может быть объяснено только квантово-механической обработкой системы.

Зависимость молекулярных параметров, таких как гармонические частоты, ангармонические константы и ряд других от атомных масс, определяется тем, что нормальные координаты в потенциальной функции

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} Q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\mu\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \dots$$

являются функциями атомных масс. Следовательно, если найти связь между нормальными координатами изотопных молекул, то можно получить изотопические соотношения для указанных постоянных в общем виде.

Пусть

$$H'(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (35)$$

и

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (36)$$

- гамильтониан основной молекулы и ее произвольной изотопической модификации, соответственно. Здесь  $x_{N\alpha}$  - координаты N-го ядра молекулы, имеющего массу  $m_N$ ,  $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ . Записанные в таком виде

гамильтонианы удобны при изучении изотопозамещения, поскольку функцией масс является только кинетическая часть, потенциальная энергия при этом не зависит от масс, и, следовательно, инвариантна при изотопозамещении.

Таким образом, гамильтониан изотопозамещенной молекулы можно представить в виде:

$$H(x) = H'(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} P_{N\alpha}^2 = H'(x) + h, \quad (37)$$

где в явном виде выделен вклад, отвечающий за все связанные с изотопозамещением эффекты. Для решения задачи необходимо совершить переход от декартовых координат  $x_{N\alpha}$  пространственно-фиксированной системы координат к системе, связанной с молекулой.

Удобно, если соответствующая молекулярная система координат будет удовлетворять условиям Эккарта и требованию нормальности колебательных координат. В работе [24] было показано, что такое преобразование приводит гамильтониан  $H'(x)$  в гамильтониан Уотсона (30). Аналогичные преобразования координат

$$r'_{N\beta} = m_N'^{1/2} \sum_{\lambda} l'_{N\beta\lambda} Q'_{\lambda}, \quad (38)$$

$$x'_{N\alpha} = R'_{\alpha} + \sum_{\beta} K'_{\alpha\beta} r'_{N\beta} \quad (39)$$

переводит гамильтониан изотопозамещенной молекулы  $H(x)$  в гамильтониан вида Уотсона. Параметры преобразования (38), (39) удовлетворяют соответствующим условиям Эккарта и требованию нормальности координат  $Q'_i$  для изотопозамещенной молекулы.

$$\sum_N m'_N r'_{N\alpha} = 0$$

$$\sum_N m'_N r'^e_{N\alpha} r'^e_{N\beta} = 0, \alpha \neq \beta$$

$$\sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m'^{-1/2}_N r'^e_{N\beta} l'_{N\gamma\lambda} = 0$$

$$\sum_{N\alpha} l'_{N\alpha\lambda} l'_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}$$

Следует указать, что такое преобразование координат не является единственным, приводящим к гамильтониану изотопомера в уотсоновской форме. Сначала можно провести любое стандартное преобразование координат и выразить гамильтониан  $H(x)$  в этих координатах. В результате получится так называемый «промежуточный» гамильтониан. При этом, следуя из того, что совокупность стандартных преобразований координат образует группу, то, следовательно, найдется такое преобразование, которое позволит от «промежуточных» координат перейти к набору переменных, удовлетворяющих условиям Экарта для изотополога молекулы. При этом «промежуточный» гамильтониан преобразуется к уотсоновскому. Таким образом, переход от оператора  $H(x)$  к оператору вида Уотсона может быть проведен несколькими способами с получением некоторого «промежуточного» гамильтониана. Возможность постепенного преобразования гамильтониана с введением промежуточного звена становится важной в связи со следующими обстоятельствами. Как было показано в [24], гамильтониан изотополога может быть представлен в виде (37). Поэтому, если в качестве «промежуточных» координат выбрать нормальные координаты материнской молекулы, то оператор  $h$  будет зависеть только от постоянных основной молекулы и масс атомов, то есть констант форм колебания  $l_{N\alpha\lambda}$ , параметров равновесных конфигураций  $r^e_{N\alpha}$ , моментов инерции, гармонических частот и ангармонических констант. Определив второе преобразование, можно сразу получить гамильтониан изотопозамещенной молекулы в уотсоновском виде. Если при этом сохранить зависимость «промежуточного» гамильтониана от констант

основной молекулы, то, при его сравнении с уотсоновским оператором основной модификации, мы получаем желаемые изотопные отношения.

Как отмечалось в [24], в теории изотопозамещения очень важно знать соотношения между константами форм колебаний основной и изотопозамещенной модификации. При этом, эти соотношения имеют вид:

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^e \frac{m_N^{1/2}}{m'_N} l_{K\alpha\mu} \beta_{\lambda\mu}$$

Здесь индексы  $N, K$  обозначают атомы молекулы; параметры, принадлежащие замещенной молекуле, помечены апострофом «'»; индексы  $\alpha, \beta, \gamma$  означают  $x, y$  или  $z$  компоненты соответствующей векторной величины;  $\lambda, \mu, \nu$  нумеруют различные нормальные колебательные координаты;  $m_N$  и  $m'_N$  представляют собой массы ядер исходной и изотопозамещенной молекулы соответственно. Величины  $K_{\alpha\gamma}^e$  (индекс « $e$ » соответствует равновесной ядерной конфигурации молекулы) – элементы матрицы, определяющей вращение молекулярной системы координат при переходе от исходной к изотопозамещенной модификации. Величины  $\beta_{\lambda\mu}$  являются элементами матрицы, обратной к матрице  $\alpha_{\lambda\mu}$ , где последняя определяет переход от нормальных координат исходного изотополога к замещенному. Элементы матрицы  $\alpha$  можно определить из следующих соотношений:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} \quad (40)$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} W_{\nu} \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} W'_{\mu}, \quad (41)$$

приводящих к известному уравнению

$$\det\{AW - W'\} = 0 \quad (42)$$

Здесь  $A$  – матрица с элементами  $A_{\lambda\nu}$ ,  $W$  и  $W'$  – диагональные матрицы с элементами  $W_{\lambda\nu} = \omega_{\lambda}^2 \delta_{\lambda\nu}$  и  $W'_{\lambda\nu} = \omega'_{\lambda}{}^2 \delta_{\lambda\nu}$ , соответственно;  $\omega_{\lambda}$  и  $\omega'_{\lambda}$  – гармонические частоты исходной и изотопозамещенной молекул.

Используя теорию изотопозамещения, нами были теоретически предсказаны параметры гамильтониана для упрощения решения обратной

спектроскопической задачи. В качестве примера приведены расчеты параметров для колебательного состояния ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ).

По причине изотопозамещения спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы  $C_2D_4$  будут претерпевать значительные изменения относительно соответствующих параметров основной модификации. Для контроля решения обратной спектроскопической задачи были теоретически рассчитаны значения главных вращательных параметров ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ) колебательного состояния ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ).

Вспользуемся известной в литературе зависимостью [22] вращательных постоянных  $A$ ,  $B$  и  $C$  от колебательных квантовых чисел:

$$B_\beta = B_\beta^e - \sum_\lambda \alpha_{\beta\lambda} \left( \nu_\lambda + \frac{d_\lambda}{2} \right) + \dots \quad (43)$$

Здесь  $B_x = B$ ,  $B_y = C$  и  $B_z = A$ . Выбор осей обусловлен  $I'$ -представлением ( $I_z < I_x < I_y$ )  $A$ -редуцированного оператора Уотсона.  $B_\beta^e$  - значения вращательных постоянных для равновесной конфигурации,  $\alpha_{\beta\lambda}$  - коэффициенты, учитывающие поправки ангармоничности к вращательным постоянным,  $\nu_\lambda$  - квантовые числа  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{12}$ ,  $d_\lambda$  - кратность вырождения  $\lambda$  - го колебания.

Численные значения вращательных постоянных  $B_x^e = 0,976 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_y^e = 0,810 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_z^e = 4,776 \text{ см}^{-1}$  для основной модификации  $C_2H_4$ , а так же  $\tilde{B}_x^e = 0,716 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{B}_y^e = 0,551 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{B}_z^e = 2,401 \text{ см}^{-1}$  для изотополога  $C_2D_4$  были получены на основе решения системы уравнений (1.10)-(1.14) из работы [33]. Значения вращательных постоянных  $A = 4,90502 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 1,006238 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 0,82347 \text{ см}^{-1}$  полосы  $\nu_5 + \nu_{12}$  для основной модификации взяты из работы [34].

Примем во внимание тот факт, что при изотопозамещении  $C_2D_4 \leftarrow C_2H_4$  коэффициент  $\alpha_{\beta\lambda}$  для молекулы  $C_2D_4$  в два раза меньше соответствующих коэффициентов  $\alpha_{\beta\lambda}$  для молекулы  $C_2H_4$  [35], т.е. справедливо соотношение:

$$\tilde{\alpha}_{\beta\lambda} = \frac{1}{2} \alpha_{\beta\lambda}. \quad (44)$$

Используя уравнения (43)-(44), а также численные значения равновесных вращательных постоянных для основной модификации  $C_2H_4$  и изотополога  $C_2D_4$ , были получены значения вращательных постоянных  $\tilde{A} = 2,47 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{B} = 0,73 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{C} = 0,56 \text{ см}^{-1}$  для колебательного состояния ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$ . Как можно видеть, параметры  $B_\beta$  для основной модификации отличаются в среднем в 0,6 раз от соответствующих параметров  $\tilde{B}_\beta$  для молекулы  $C_2D_4$ , что еще раз подтверждает наличие сильного эффекта изотопозамещения при дейтерозамещении.

## 2.5. Экспериментальные основы колебательно-вращательной спектроскопии

В данном разделе будет рассмотрена спектроскопия в инфракрасной (ИК) области, охватывающая лишь небольшую часть электромагнитного излучения. При действии на молекулу малых энергий (порядка сотен джоулей) она переходит в возбужденное вращательное состояние, а колебательное и тем более электронное состояние не изменяется. Такой энергии соответствуют излучаемые (поглощаемые) длины волн 1,0-0,1 мм или частоты (волновые числа) 10-100  $\text{см}^{-1}$ . Чисто вращательный спектр попадает таким образом в далекую ИК область. При дальнейшем увеличении энергии электромагнитного излучения возбуждаются и колебательные переходы, им соответствуют длины волн 2,5-100 мкм, или частоты 100-4000  $\text{см}^{-1}$ . Вместе с колебаниями возбуждаются и вращения, поэтому наблюдается не чисто колебательный, а колебательно-вращательный спектр. Он лежит в ИК области, более близкой к видимой. Для возбуждения электронов нужны, как правило, гораздо большие энергии (сотни кДж), соответствующие частоты лежат поэтому в видимой и УФ области спектра (100-800 нм). При поглощении такой энергии одновременно происходят изменения в колебательных и вращательных состояниях.

Область от 1500 до 1800  $\text{см}^{-1}$  используется для изучения внутримолекулярных взаимодействий. В диапазоне 1500-4000  $\text{см}^{-1}$  выходят колебания всех основных функциональных групп, поэтому она носит название области характеристических полос или функциональных групп. Эти группы ведут себя, как бы, изолированно и независимо от остальной части молекулы, т.к. их частоты поглощения мало меняются при переходе от одного соединения к другому. Характеристическими могут быть полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям. Как правило, каждому структурному фрагменту молекулы, каждой функциональной группе соответствует несколько характеристических полос в различных областях спектра. Наличие полос в каждой характерной для данной группы области спектра является достоверным доказательством присутствия этой группы в исследуемом соединении.

Анализ характеристических полос спектра позволяет определить наличие в соединениях структурных фрагментов и функциональных групп. Следует помнить, что отнесение каждой полосы к определенному типу колебаний на основании полос не корректны, т.к. не все имеющиеся в ИК спектрах полосы являются характеристичными. Отсутствие той или иной характеристической полосы в спектре еще не является достаточным доказательством отсутствия соответствующей группы или связи в молекуле, т.к. полоса в спектре может не проявляться, например, вследствие “запрета” по симметрии. Абсолютная интенсивность полос поглощения в ИК спектре не очень важна, как в УФ спектре, и обычно ее вообще не измеряют. Как правило, полосы поглощения в соответствии с их интенсивностью подразделяют на сильные, средние, слабые. В общем случае, чем больше дипольный момент связи или группы, тем интенсивнее соответствующая полоса поглощения.

Выигрыш в светосиле или геометрическом факторе Фурье спектрометров по сравнению со щелевыми спектрометрами такого же разрешения за счет того, что их основной оптический элемент –

интерферометр – имеет осевую симметрию, а входное отверстие, соответственно, – круглую форму, называется выигрышем Жакино.

При одинаковых реальных разрешающих способностях  $R_F = R_G$  и равных сечениях коллимированных световых пучков  $S_F = S_G$  рассматриваемых спектральных приборов отношение геометрических факторов Фурье-спектрометра и дифракционного щелевого прибора равно  $2\pi$ , деленному на угловую высоту щели. Величина  $(1/\theta_{щ})$  в хороших дифракционных спектрометрах составляет 20 – 100. В результате геометрический фактор (и светосила) Фурье-спектрометров примерно на два порядка выше светосилы дифракционных приборов. Это и есть выигрыш Жакино, который реализуется в том случае, если интегральный по спектру поток излучения не насыщает фотоприемник.

Благодаря выигрышу Жакино с помощью Фурье-спектрометров возможно изучение образцов малых размеров, а в самих приборах – применение усилителей с небольшим коэффициентом усиления и, соответственно, малым уровнем шумов, а также использование источников с невысокой температурой, не требующих водяного охлаждения и не разогревающих образец. Последнее особенно важно, так как если температура образца заметно превышает температуру окружающей среды или детектора, то фотоприемник одновременно регистрирует как спектр поглощения, так и значительный спектр теплового излучения изучаемого объекта.

Выигрыш в отношении сигнал/шум или в быстродействии Фурье-спектрометров в ИК-области как проявление их мультиплексности называется выигрышем Фелжетта.

Суть мультиплексности состоит в том, что в Фурье-спектрометре за каждый малый интервал времени измерения приобретается информация сразу обо всем спектральном диапазоне, в то время как в сканирующем дифракционном спектрометре за то же время получается информация только об узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель

прибора. Можно сказать, что во всех сканирующих по волновому числу (длине волны) оптических приборах энергия источника используется нерационально во времени, поскольку спектральные элементы анализируются последовательно. Подчеркнем, что выигрыш Фелджетта в чувствительности или быстродействии имеет место только тогда, когда шум случаен и не зависит от уровня сигнала.

### 3. Анализ колебательно-вращательного спектра полосы $\nu_{10}$ молекулы $C_2D_4$ в районе $450-750\text{ см}^{-1}$

Данный раздел посвящен результатам анализа колебательно-вращательного спектра молекулы  $C_2D_4$ , в диапазоне  $450-750\text{ см}^{-1}$ , где локализована фундаментальная полоса  $\nu_{10}$ .

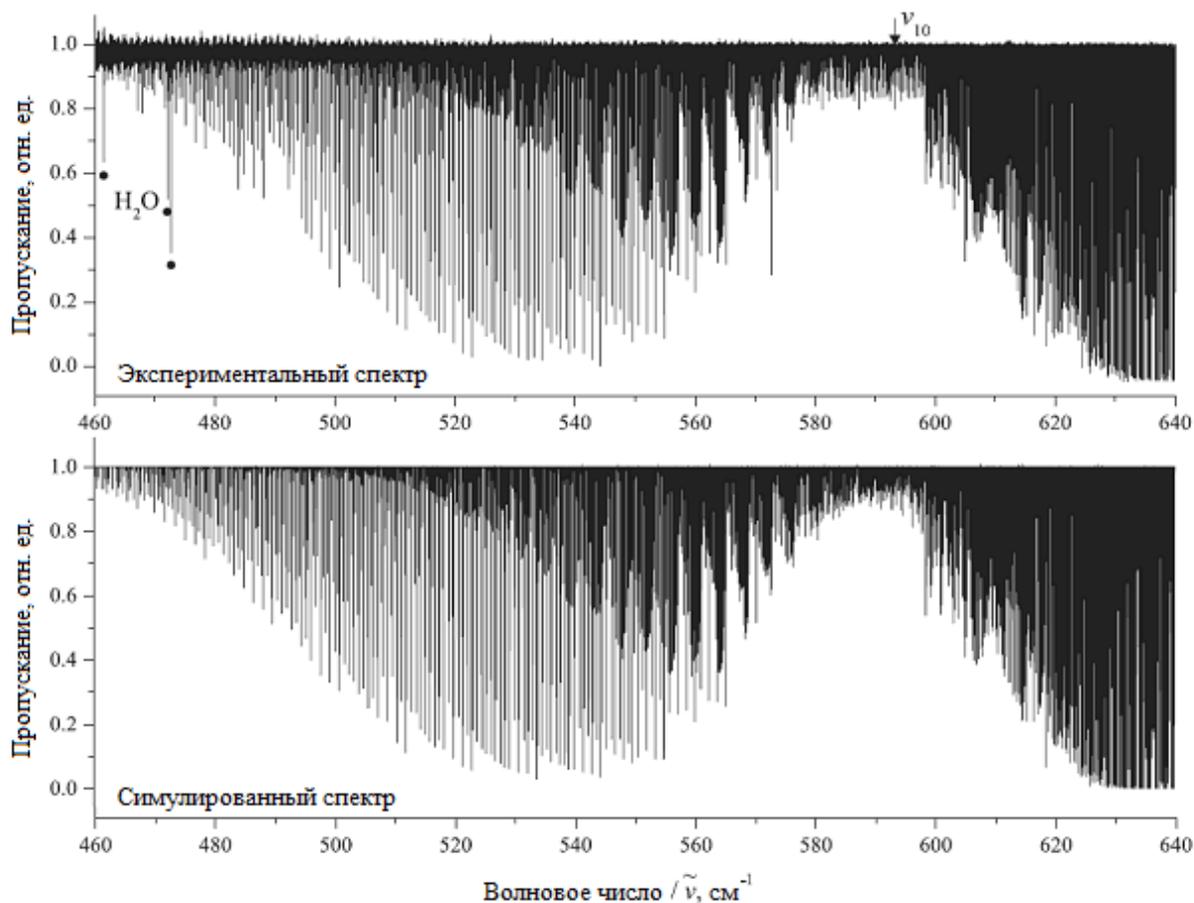


Рисунок 3. Обзорный спектр I молекулы  $C_2D_4$  в области  $460-640\text{ см}^{-1}$ . Условия эксперимента: длина пути поглощения составляет 16 м; температура 298 К; количество сканирований и давление образца составляет 80 и 1 мбар соответственно.

Ранее эта полоса обсуждалась в работе [27] и, недавно, в другой работе [14]. Следует отметить, что в работе [14] были приняты во внимание только переходы  $R$ -ветви и меньшие из переходов  $Q$ -ветви из-за экспериментального ограничения "красной стороны" примерно до  $600\text{ см}^{-1}$  при использовании

обычного детектора МСТ. В этом разделе представлены результаты повторного анализа спектра высокого разрешения  $C_2D_4$  в области до  $450\text{ см}^{-1}$  (см. Рис. 3), который дает нам возможность учитывать многочисленные высокоточные переходы  $Q$ - и  $P$ -типа в дополнение к переходам  $R$ -типа, рассмотренным в [14].

### 3.1. Экспериментальная часть

Шесть спектров  $C_2D_4$  были зарегистрированы в инфракрасной лаборатории Технического университета Брауншвейга (Германия) в области  $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$  с использованием инфракрасного спектрометра высокого разрешения Bruker FTIR с преобразованием Фурье (IFS125HR Zurich, прототип ZP2001, [28] - [29]) в сочетании с ячейкой Уайта из нержавеющей стали с базовой длиной в один метр и максимальной длиной пути до 48 м, из которых варианты 4, 8 и 16 м использовались здесь для расширенного анализа положения линии (спектры с I по IV в таблице 2). Образец  $C_2D_4$  был приобретен в лаборатории EQ laboratories/CDN isotopes с заданной чистотой 99,8 ат. %.

Так как целью эксперимента было фиксирование линий фундаментальной полосы  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2D_4$  с центром около  $586\text{ см}^{-1}$ , был использован жидкостно-гелиевый охлаждаемый детектор германий-медь (Ge: Cu), сравните спектры I и IV в таблице 2. Этот детектор имеет превосходную чувствительность в этой области и был объединен с оптическим фильтром, который охлаждается вместе с детектором, оптимизирующим спектральный диапазон между  $350$  и  $900\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, были использованы источник излучения Глобар, окна CsI и светоделитель KBr. Подробные оптические параметры и параметры записи см. в таблице 2. В соответствии с руководством производителя Bruker выбранное разрешение спектрометра (с помощью программного обеспечения Bruker OPUS) составляло от  $0,003$  до  $0,00096\text{ см}^{-1}$ , что приводило к ширине инструментальной линии примерно от

0,002 до 0,00065  $\text{см}^{-1}$  в комбинации с самоподизацией (коэффициент Бок-кар 0,68).

Таблица 2. Экспериментальные параметры спектров молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$  в диапазоне 350-900  $\text{см}^{-1}$

№ Спектра	Разрешение, $\text{см}^{-1}$	Количество сканирований	Диапазон, $\text{см}^{-1}$	Опт. длина пути, м	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, Па
I	0,0016	80	350 - 900	16	$25 \pm 0,5$	100
Па	0,003	100	350 - 900	0,0825	$25 \pm 0,5$	3333
Пб	0,003	100	350 - 900	0,0825	$25 \pm 0,5$	6666
Пс	0,003	100	350 - 900	0,0825	$25 \pm 0,5$	10000
III	0,00096	80	350 - 900	8	$24 \pm 0,5$	30
IV	0,0016	160	350 - 900	4	$24 \pm 0,5$	400

Доплеровское уширение для  $\text{C}_2\text{D}_4$  при 297,15 К находится в диапазоне от 0,0008 до 0,0020  $\text{см}^{-1}$  в пограничных областях полосы  $\nu_{10}$  (FWHM при 350 и 900  $\text{см}^{-1}$ ). Эти общие ширины линий могут быть аппроксимированы квадратом суммы свертки доплеровской ширины, давления и инструментальной ширины линий, что согласуется с результатами эксперимента. Температуру контролировали с помощью термометра Ahlborn Almemo 2590 с использованием сопротивления РТ100. Давление измерялось с помощью трех преобразователей абсолютного давления MKS Baratron, использующих емкостный метод (с сертифицированной калибровкой и погрешностями давления, равными  $\pm 1\%$  от значения давления, указанного в таблице 2). Спектры были откалиброваны на месте с помощью линий  $\text{CO}_2$ .

Для оптимизации записи данных и линий при калибровке использовались данные и процедуры, описанные в [28], [30] - [32].

### 3.2. Интерпретация переходов и подгонка параметров гамильтониана

Спектр I в области 460-710  $\text{см}^{-1}$ , где расположены *P*- и *Q*-ветви полосы  $\nu_{10}$  молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$ , представлены на рис. 3. Насыщенный спектр в правой части

рис. 3 обусловлен присутствием значительно более сильной полосы  $\nu_7$  молекулы  $C_2D_4$ . В центральной части рис. 3 отлично видно ярко выраженную кластерную структуру  $Q$ - и  $P$ -ветвей полосы  $\nu_{10}$ . Чтобы проиллюстрировать качество результатов эксперимента, на верхних частях рис. 4 и 5 показаны небольшие фрагменты спектра высокого разрешения в области  $Q$ - и  $P$ -ветвей полосы  $\nu_{10}$ . Структура  $K_a$  обеих ветвей четко выражена.

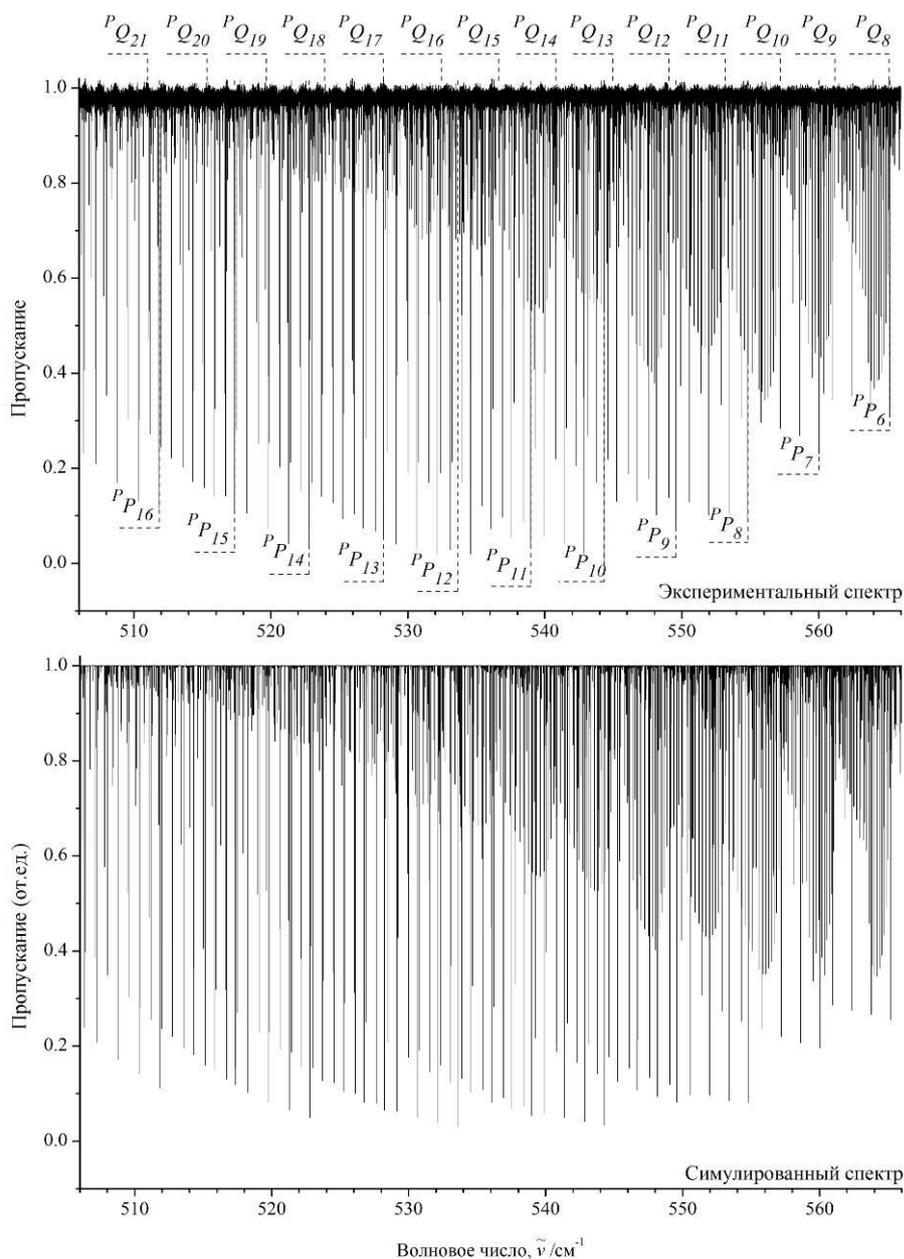


Рисунок 4. Спектр I молекулы  $C_2D_4$  в области  $Q$ - и  $P$ -ветвей полосы  $\nu_{10}$ . Отмечены ярко выраженные структуры  $K_a$  кластеров  $Q$ - и  $P$ -переходов.

Условия эксперимента см. в подписи к рис. 3 и таблице 2.

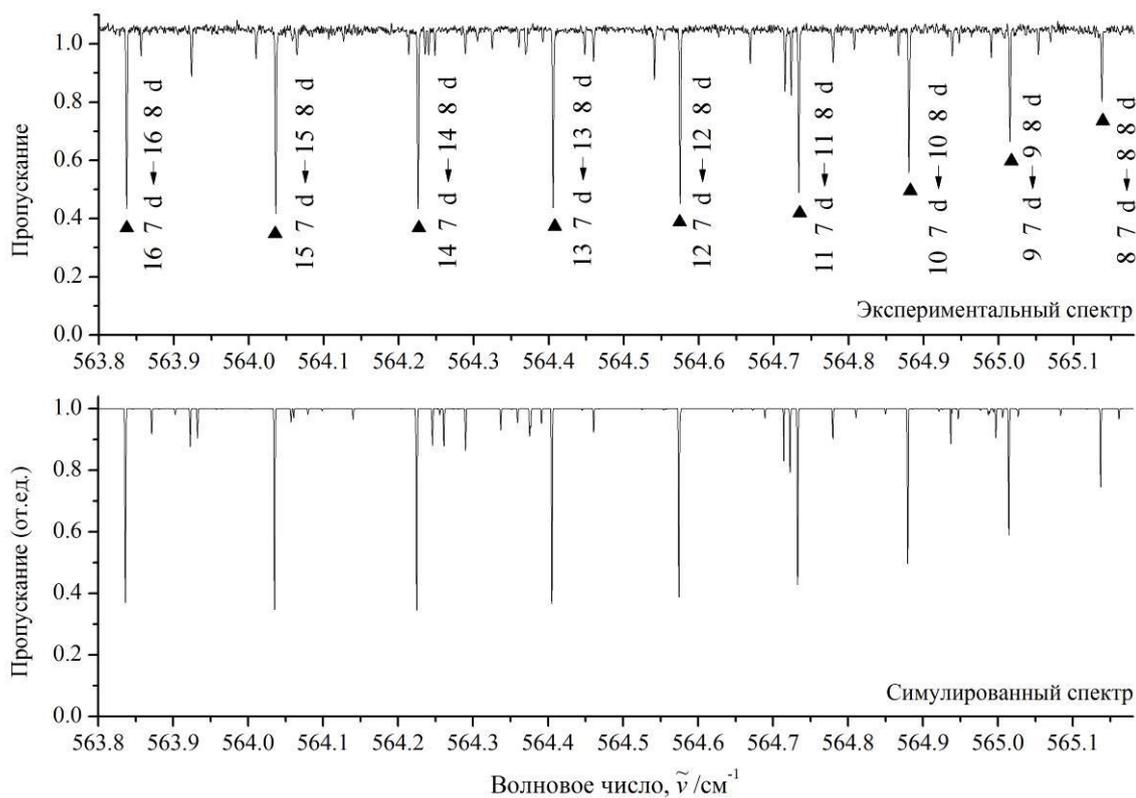


Рисунок 5. Небольшая часть спектра I в области Q-ветви полосы  $\nu_4$ . Переходы  $^P Q_8$  (J)-типа отмечены темными треугольниками. Некоторые слабые линии, которые можно увидеть в верхней части рисунка 5, но которые отсутствуют в нижней части, вероятно, относятся к  $C_2HD_3$ .

Молекула  $C_2D_4$  представляет собой асимметричный волчок с параметром асимметрии  $(2B - A - C)/(A - C) \approx -0,817$  и с симметрией, изоморфной точечной группе симметрии  $D_{2h}$ . По этой причине его двенадцать колебательных мод имеют следующую симметрию:  $q_\lambda \in A_g$  при  $\lambda = 1, 2, 3$ ;  $q_4 \in A_u$ ;  $q_\lambda \in B_{1g}$  при  $\lambda = 5$  и  $6$ ;  $q_7 \in B_{1u}$ ;  $q_8 \in B_{2g}$ ;  $q_\lambda \in B_{2u}$  при  $\lambda = 9$  и  $10$ ; и  $q_\lambda \in B_{3u}$  при  $\lambda = 11$  и  $12$ .

Для молекул такого типа переходы в области поглощения допускаются только между колебательными состояниями  $(\nu\Gamma)$  и  $(\nu'\Gamma')$ , симметрии  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  которых имеют разные индексы  $u$  и  $g$ . Кроме того, возможны переходы из основного колебательного состояния в верхние колебательные состояния типа  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  или  $B_{3u}$ ; переходы из основного колебательного состояния в состояния типа  $A_u$  запрещены симметрией, но

могут появляться в экспериментальных ИК-спектрах из-за резонансных взаимодействий с состояниями типов  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  или  $B_{3u}$  (переходы из основного колебательного состояния в колебательные состояния типа  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  или  $B_{3g}$  полностью запрещены свойствами симметрии молекулы). В этом случае:

1. Полосы  $B_{3u} \leftarrow A_g$  принадлежат к  $a$  - типу, для которых действуют правила отбора:  $\Delta J = 0; \pm 1$  и  $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ ;

2. Полосы  $B_{2u} \leftarrow A_g$  принадлежат к  $b$  - типу, для которых действуют правила отбора:  $\Delta J = 0; \pm 1$  и  $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$ ;

3. Полосы  $B_{1u} \leftarrow A_g$  принадлежат к  $c$ -типа, для которых действуют правила отбора:  $\Delta J = 0; \pm 1$  и  $\Delta K_a = \pm(2n + 1), \Delta K_c = \pm 2n$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$ .

По этой причине полоса  $\nu_{10}$  может быть идентифицирована как полоса  $b$  - типа.

Интерпретация переходов была выполнена на основе метода комбинационных разностей (см., например, [32]). Вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с использованием параметров из [14]. В результате было проинтерпретировано 5040 переходов со значениями квантовых чисел  $J^{\max} = 47$  и  $K_a^{\max} = 27$  (по сравнению с предыдущей работой [14] число переходов, проинтерпретированных в настоящем исследовании, примерно в 5,3 раза выше, а число верхних энергетических уровней почти в два раза выше; подробности см. в таблице 3). Найденные значения колебательно-вращательных энергий, полученных из экспериментальных переходов, представлены в колонке 2 приложения А.

Спектроскопические параметры из [14] были использованы в качестве основы при подгонке параметров. В результате был определен набор из 47 параметров, которые представлены в таблицах 4 и 5 вместе с их статистическими доверительными интервалами  $1\sigma$  (последние показаны в скобках). Параметры, представленные в таблице 4 без скобок, были ограничены значениями соответствующих параметров из работы. [14] (необходимо отметить, что значения коэффициентов центробежного искажения высокого порядка, которые воспроизводятся из [14], также были

ограничены в [14] значениями соответствующих параметров основного колебательного состояния из той же статьи [14]). Параметры резонансного взаимодействия, которые приведены в таблице 5 без скобок, были ограничены их значениями из [14]. Полученный в настоящей работе набор параметров воспроизводит значения 1247 начальных «экспериментальных» колебательно-вращательных энергий ( $\nu_{10} = 1$ ) колебательного состояния с точностью  $d_{rms} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 3. Информация о переходах полосы  $\nu_{10}$  и колебательно-вращательных уровни энергии колебательного состояния ( $\nu_{10} = 1$ )

$K_a$	$J_{\max}$		Количество переходов		Количество колебательно-вращательных энергий	
	Эта работа	[14]	Эта работа	[14]	Эта работа	[14]
0	36	-	109	-	32	-
1	47	-	189	-	77	-
2	47	24	228	34	85	26
3	47	24	296	41	87	30
4	47	18	292	35	80	22
5	46	16	312	37	78	18
6	40	15	297	36	69	20
7	40	38	300	94	64	55
8	35	33	279	73	54	50
9	37	37	280	76	56	52
10	39	34	254	79	53	47
11	37	36	295	78	53	46
12	32	32	216	74	40	41
13	38	31	239	54	50	34
14	37	37	244	65	48	35
15	39	30	219	49	50	27
16	35	35	164	50	40	32
17	35	29	161	43	38	24
18	35	34	126	43	36	33

Таблица 3 (продолжение)

19	38	34	144	28	38	26
20	33	33	108	30	28	22
21	33	33	88	18	26	16
22	37	35	82	16	24	14
23	31	27	36	6	8	6
24	29	30	38	4	12	4
25	29	-	24	-	10	-
26	29	-	12	-	6	-
27	28	-	8	-	4	-

Таблица 4. Спектроскопические параметры колебательного состояния ( $\nu_{10} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$ 

Параметр	Значение, $cm^{-1}$	Параметр	Значение, $cm^{-1}$
$E$	593,341187(36)	$H_K \cdot 10^8$	-0,01244
$A$	2,44829196(51)	$H_{JK} \cdot 10^8$	0,004030
$B$	0,73504188(67)	$H_J \cdot 10^8$	0,00008339
$C$	0,5628809(75)	$h_K \cdot 10^8$	0,06732
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,204353(54)	$h_{JK} \cdot 10^8$	0,002895
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0,02569(35)	$h_J \cdot 10^{12}$	0,00004948
$\Delta_J \cdot 10^4$	0,007950(88)	$L_K \cdot 10^{12}$	-0,02792
$\delta_K \cdot 10^4$	0,038845(15)	$L_{JK} \cdot 10^{12}$	-0,0005615
$\delta_J \cdot 10^4$	0,002337(59)	$L_J \cdot 10^{12}$	-0,0000430
$H_K \cdot 10^8$	0,08354		

Чтобы проиллюстрировать качество результатов, на рис. 6 показаны разности значений подгонки для энергии (рис. 6а) и положения линий (рис. 6б) в зависимости от квантового числа  $J$ . В столбце 4 приложения А представлены различия  $\delta = E^{exp.} - E^{calc.}$  (в единицах  $10^{-4} cm^{-1}$ ) между «экспериментальной» и расчетной энергиями состояния ( $\nu_{10} = 1$ ). Моделирование спектра в анализируемой области представлено в нижней части рис. 4–5, где можно увидеть хорошее совпадение экспериментального

и симулированного спектров. В этом случае были рассчитаны относительные силы линий, и в расчетах использовался доплеровский профиль форм линий.

Таблица 5. Параметры взаимодействия Кориолиса для колебательных состояний ( $\nu_4 = 1, A_u$ ), ( $\nu_7 = 1, B_{1u}$ ), ( $\nu_{10} = 1, B_{2u}$ ) и ( $\nu_{12} = 1, B_{3u}$ ) молекулы  $C_2D_4$

Параметр	Значение, $см^{-1}$	Параметр	Значение, $см^{-1}$	Параметр	Значение, $см^{-1}$
${}^{4,7}C_K^1 \cdot 10^4$	-0,7987(68)	${}^{4,7}C_J^1 \cdot 10^6$	0,446(14)	${}^{4,7}C_{KJ}^1 \cdot 10^7$	0,2132(84)
${}^{4,7}C^2 \cdot 10^2$	0,30763(66)	${}^{4,7}C_K^2 \cdot 10^5$	-0,2137(21)	${}^{4,7}C_J^2 \cdot 10^6$	-,2990(71)
${}^{4,7}C_{KK}^2 \cdot 10^9$	0,671(41)	${}^{4,7}C_{KJ}^2 \cdot 10^9$	-0,2839(58)	${}^{4,7}C_{KKJ}^2 \cdot 10^{13}$	-0,432(48)
$(2B\zeta^x)^{4,10}$	-1,34	${}^{4,10}C_K^1 \cdot 10^4$	-0,250(87)	${}^{4,10}C_J^1 \cdot 10^5$	0,6695(21)
${}^{4,10}C_{KK}^1 \cdot 10^7$	0,475(48)	${}^{4,10}C_{KKJ}^1 \cdot 10^{11}$	0,675(78)	${}^{4,10}C_{KJ}^1 \cdot 10^{12}$	0,570(78)
${}^{4,10}C^2 \cdot 10^2$	-0,3851(53)	${}^{4,10}C_K^2 \cdot 10^6$	-0,316(12)	${}^{4,12}C_J^2 \cdot 10^7$	0,262(31)
${}^{4,10}C_{KK}^2 \cdot 10^9$	0,905(20)				
$(2A\zeta^z)^{4,12}$	-2,98	${}^{4,12}C_{KK}^1 \cdot 10^8$	-,511	${}^{4,12}C^2 \cdot 10^2$	0,13267
${}^{4,12}C_K^2 \cdot 10^5$	-0,1155				
$(2A\zeta^z)^{7,10}$	-2,01	${}^{7,10}C_K^1 \cdot 10^7$	0,5435(19)	${}^{7,10}C_J^1 \cdot 10^4$	0,1391(87)
${}^{7,10}C_{KK}^1 \cdot 10^7$	0,1393(66)	${}^{7,10}C_{KKK}^1 \cdot 10^{11}$	-0,1522(89)	${}^{7,10}C_{KKJ}^1 \cdot 10^{10}$	0,1665(87)
${}^{7,10}C_{KJ}^1 \cdot 10^{11}$	-0,2130(51)	${}^{7,10}C^2 \cdot 10^8$	-0,334(20)	${}^{7,10}C_K^2 \cdot 10^6$	-0,992(95)
${}^{7,10}C_{KK}^2 \cdot 10^8$	-0,268(43)	${}^{7,10}C_{KJ}^2 \cdot 10^{11}$	0,1062(73)	${}^{7,10}C_{KKK}^2 \cdot 10^{11}$	0,410(61)
${}^{7,10}C_{KKJ}^2 \cdot 10^{11}$	-0,1414(84)	${}^{7,10}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{11}$	-0,3616(63)		
$(2A\zeta^x)^{7,12}$	-1,23	${}^{7,12}C^2$	0,013076		
$(2A\zeta^y)^{10,12}$	-0,023	${}^{10,12}C_K^1 \cdot 10^4$	0,483	${}^{10,12}C_J^1 \cdot 10^5$	0,232
${}^{10,12}C_K^2 \cdot 10^5$	0,1266	${}^{10,12}C_J^2 \cdot 10^6$	0,287	${}^{10,12}C_{KK}^2 \cdot 10^9$	-0,853
${}^{10,12}C_{KJ}^2 \cdot 10^{10}$	0,637				

Таким образом, был зарегистрирован и проанализирован инфракрасный спектр высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  в области 460 - 710  $см^{-1}$ , где расположены ранее не проанализированные *P*- и *Q*-ветви полосы  $\nu_{10}$ . Было проинтерпретировано 5040 переходов полосы  $\nu_{10}$  (что примерно в 5,3 раза больше, чем раньше), и было определено 1247 точных значений колебательно-вращательных энергий колебательного состояния ( $\nu_{10} = 1$ ). Последние использовались при весовой подгонке параметров эффективного гамильтониана.

Полученные методом подгонки значения 47 параметров воспроизводят начальные значения 247 энергий с точностью  $d_{rms} = 2,2 \cdot 10^{-4} см^{-1}$ , что близко к точности эксперимента.

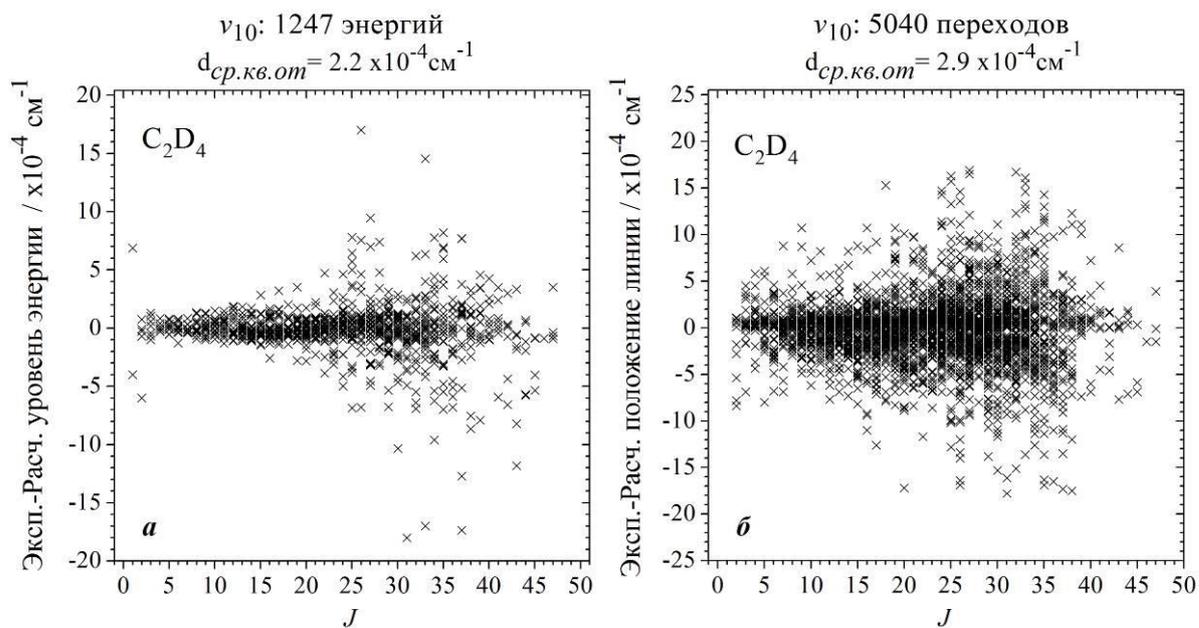


Рисунок 6. Разности экспериментальных и рассчитанных значений энергий (рис. 6, а) и позиций линий (рис.6, б), а также статистика подгонки параметров колебательного состояния ( $\nu_{10} = 1$ ) и полосы  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2D_4$ .

#### 4. Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $C_2D_4$ в районе $2900-3600\text{ см}^{-1}$

Данный раздел посвящен результатам анализа колебательно-вращательного спектра молекулы  $C_2D_4$ , в диапазоне  $2900-3600\text{ см}^{-1}$ , где локализованы комбинационные полосы  $\nu_5 + \nu_{12}$  и  $\nu_6 + \nu_{11}$

Спектр молекулы  $C_2D_4$  был зарегистрирован в диапазоне длин волн от  $2900$  до  $3500\text{ см}^{-1}$  с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 с разрешением  $0,0025\text{ см}^{-1}$ , в основе работы которого лежит принцип интерферометра Майкельсона. Исследуемый образец находился в газообразном состоянии при комнатной температуре, давлении  $105\text{ Па}$ , оптическая длина пути составляла  $24\text{ м}$ , количество сканирований -  $500$ . Газ был помещен в ячейку Уайта, сделанной из нержавеющей стали, для увеличения оптической длины пути. Химическая и изотопическая чистота составляет  $99,8\text{ ат.}\%$  D. Для калибровки спектра использовались линии молекулы  $N_2O$ . Среднее отклонение положений линий  $N_2O$  от положений линий, опубликованных в текущей базе данных HITRAN, составляет порядка  $10^{-4}\text{ см}^{-1}$ . Расходимость отдельных линий не превышает  $4 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .

##### 4.1. Результаты исследования колебательно-вращательной структуры полосы $\nu_5 + \nu_{12}$

Зарегистрированный спектр представлен на рисунке 7, центр полосы расположен около значения  $3386\text{ см}^{-1}$ . Исследуемая полоса является полосой  $b$  типа, поэтому для нее характерны сильные  $R$  и  $P$  ветви с отсутствующими центральными  $Q$  ветвями, которые перекрываются линиями  $R$  и  $P$  ветвей. Переходы  $b$  типа удовлетворяют следующим правилам отбора:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ ;  $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$  [14]. Для интерпретации спектра был использован метод комбинационных разностей [26]. Заметим, что данный метод является наиболее «простым», так как точное комбинационное правило Ридберга-

Ритца является единственным способом идентификации линий, не содержащим каких либо математических модельных представлений [23]. Необходимые для этого данные о колебательно-вращательных уровнях энергии основного состояния были взяты из работы [14]. Переходы, которые были идентифицированы для исследуемой полосы, затем использовались для определения энергетической структуры колебательного состояния ( $\nu_5=\nu_{12}=1$ ). Энергия возбужденных колебательно-вращательных уровней рассчитывалась как средние значения из нескольких переходов ( $P$ ,  $Q$ ,  $R$  ветви) из основного колебательного состояния. В качестве иллюстрации в таблице 6 представлен небольшой фрагмент определенных колебательно-вращательных переходов  $b$ -типа для полосы  $\nu_5+\nu_{12}$ , где  $J'$ ,  $K_a'$ ,  $K_c'$  – квантовые числа уровней основного колебательного состояния,  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  – квантовые числа уровней возбужденного колебательного состояния,  $\delta$  – разность между экспериментальным значением положений линий и теоретически рассчитанным.

Таблица 6. Часть переходов, соответствующих полосе  $\nu_5+\nu_{12}$  молекулы  $C_2D_4$ .

$J K_a K_c$	$J' K_a' K_c'$	Переход, $cm^{-1}$	Пропускание, %	Энергия, $cm^{-1}$	Среднее значение, $cm^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}$ , $cm^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
13 7 6	12 6 7	3427,5131	43,3	3593,7163	3593,7164	4
	14 8 7	3342,3511	51,4	3593,7165		
14 7 7	13 6 8	3428,8283	48,3	3612,0575	3612,0586	9
	14 6 8	3410,4701	54,8	3612,0589		
	15 8 8	3341,0911	54,1	3612,0579		
15 7 8	14 6 9	3430,1396	52,9	3631,7258	3631,7265	9
	16 8 9	3339,8375	55,4	3631,7272		
16 7 9	16 6 10	3410,4049	68,0	3652,7289	3652,7287	3
	16 8 8	3360,8389	59,5	3652,7287		
	17 8 10	3338,5913	57,9	3652,7284		
12 8 4	11 7 5	3430,0677	48,7	3603,7548	3603,7547	-2
	12 9 3	3357,2948	80,3	3603,7547		
	13 9 5	3340,3448	56,3	3603,7544		
13 8 5	12 7 6	3431,3909	53,5	3620,7491	3620,7490	1
	14 9 6	3339,0774	61,3	3620,7489		
14 8 6	13 7 7	3432,7139	56,6	3639,0619	3639,0619	5
	14 9 5	3357,3902	73,4	3639,0618		
	15 9 7	3337,8139	62,1	3639,0619		
10 9 1	9 8 2	3431,3075	39,0	3604,4008	3604,4008	-7
	11 10 2	3339,6535	48,3	3604,4007		

Таблица 6. (продолжение)

11 9 2	10 8 3	3432,6323	41,5	3618,7562	3618,7558	-11
	11 10 1	3354,0082	82,6	3618,7555		
	12 10 3	3338,3795	50,1	3618,7559		
12 9 3	11 8 4	3433,9584	44,6	3634,4227	3634,4227	-7
	12 10 2	3354,0464	80,5	3634,4227		
	13 10 4	3337,1089	50,9	3634,4226		
11 10 1	10 9 2	3436,5359	50,8	3653,0268	3653,0268	-2
	11 9 2	3422,2062	79,6	3653,0271		
	12 11 2	3335,1695	59,8	3653,0264		
12 10 2	10 9 3	3437,8657	54,1	3668,6866	3668,6865	-9
	13 11 3	3333,9019	61,6	3668,6864		

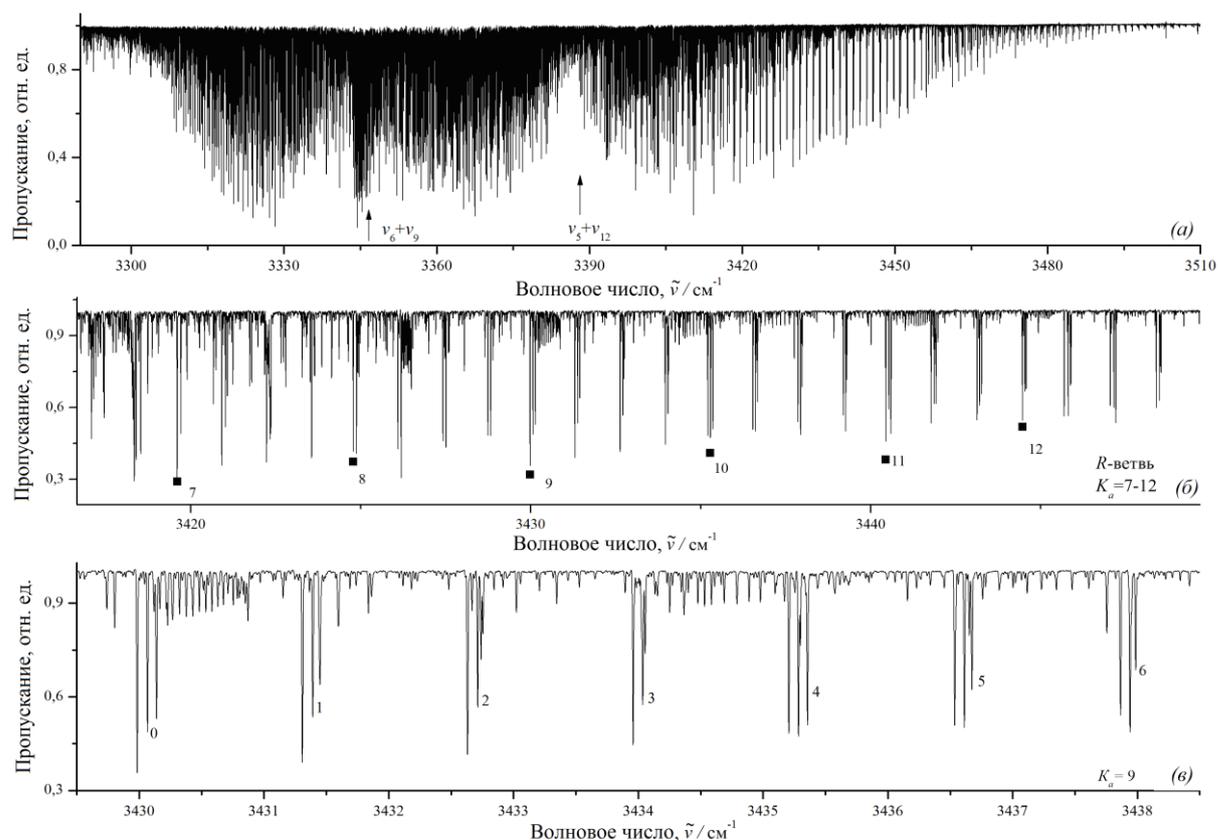


Рисунок 7. Инфракрасный спектр молекулы этилена  $C_2D_4$  в диапазоне  $3300 - 3500\text{ см}^{-1}$  (часть *а*); на рисунках (часть *б*) и (часть *в*) показан фрагмент *R* ветви полосы  $\nu_5 + \nu_{12}$ .

В качестве наглядного примера проведенной интерпретации, т.е. сопоставление линий в спектре и квантовых чисел, на рис. 7 (б) и (в) можно наблюдать структуру *R* ветви исследуемой полосы. Явно прослеживается пересечение *R* ветвей для серий с различными значениями квантового числа  $K_a$ . Наряду с этим необходимо отметить следующее: в процессе поиска серий

$J K_a J - K_a$ , можно было наблюдать нехарактерное поведение линий в  $Q$  ветвях. Например, для серии с  $K_a = 5$  линии в спектре, соответствующие малым значениям квантового числа,  $J < 13$  скучиваются и при  $J = 13$   $Q$  ветвь полностью разворачивается. Данная ситуация возникает при близком расположении энергетических уровней, относящихся к разным колебательным состояниям, т.е. при наличии резонанса.

На начальном этапе решения обратной спектроскопической задачи, в качестве опорных значений искомым центробежных параметров эффективного гамильтониана, были взяты параметры основного колебательного состояния молекулы  $C_2D_4$  из работы [14] (см. табл. 7, колонка 3). Вращательные параметры ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) были фиксированы рассчитанными значениями (см. подробнее раздел 2.4). Далее путем поэтапной подстановки экспериментальных энергий с весом 1, определялось оптимальное количество варьируемых параметров. В результате описанной процедуры был определен набор из 12 спектроскопических параметров (см. табл. 7 колонка 2), который обусловлен 177 энергетическими уровнями. Как следствие, было получено 2080 экспериментальных положений линий, совпадающих с рассчитанным значением с точностью  $0,0006 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение количества варьируемых параметров не привело к улучшению среднеквадратичного отклонения экспериментальных значений энергий от соответствующих теоретически рассчитанных значений. Итоговое среднеквадратичное отклонение  $d_{rms}=0,0013 \text{ см}^{-1}$ , что может быть принято как более чем удовлетворительный результат с учетом рассмотрения колебательного состояния ( $\nu_5=\nu_{12}=1$ ) как изолированного.

Таблица 7. Спектроскопические параметры колебательного состояния

 $(\nu_5=\nu_{12}=1)$  молекулы  $C_2D_4$ .

Параметр	$(\nu_5 = \nu_{12} = 1) C_2D_4, \text{ см}^{-1}$	$(\nu_{gr} = 1)C_2D_4, \text{ см}^{-1}[14]$
1	2	3
$E$	3386,14881(69)	-
$A$	2,46485(25)	2,44158560
$B$	0,737601(80)	0,73492916
$C$	0,562587(93)	0,5635243
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,4648 (28)	0,208659
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0,0049(13)	0,026825
$\Delta_J \cdot 10^4$	0,01156(86)	0,0080394
$H_K \cdot 10^8$	0,08354	0,08354
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,01244	-0,01244
$H_{JK} \cdot 10^8$	0,004030	0,004030
$H_J \cdot 10^8$	0,105(23)	0,00008339
$L_K \cdot 10^{12}$	-0,02792	-0,02792
$L_{JK} \cdot 10^{12}$	-0,0005615	-0,0005615
$L_{JK} \cdot 10^{11}$	-0,87(11)	-
$L_J \cdot 10^{12}$	-0,00000430	-0,00000430
$P_K \cdot 10^{11}$	-0,2370 (62)	-
$P_{KKJ} \cdot 10^{11}$	0,2407 (37)	-
$\delta_K \cdot 10^4$	0,038845	0,038845
$\delta_J \cdot 10^4$	0,0064(16)	0,00214769
$h_K \cdot 10^8$	0,06732	0,06732
$h_{JK} \cdot 10^8$	0,002895	0,002895
$h_J \cdot 10^8$	0,00004948	0,00004948
$d_{rms}$	0,0013	
Кол-во энергий	176	
Кол-во парам-ов	12	

#### 4.2. Анализ спектра высокого разрешения полосы $\nu_6 + \nu_{11}$

Экспериментально полученный спектр молекулы  $C_2D_4$ , в котором локализована комбинационная полоса  $\nu_6 + \nu_{11}$ , изображен на рисунке 8. Данная полоса является полосой  $b$  типа, поэтому для нее, как и для  $\nu_5 + \nu_{12}$ , характерны сильные  $R$  и  $P$  ветви, перекрывающие линии слабой  $Q$  ветви. Центр полосы располагается около значения  $3203 \text{ см}^{-1}$ .

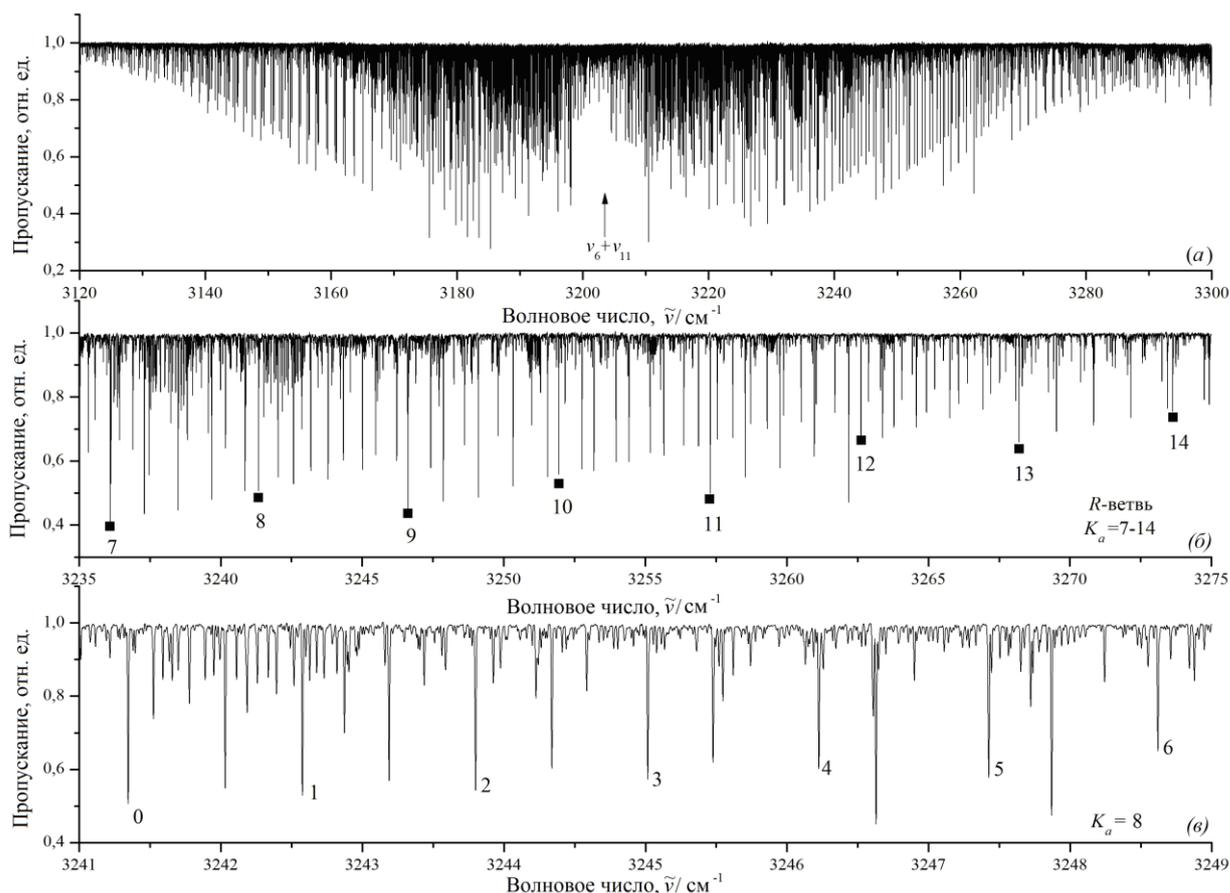


Рисунок 8. Инфракрасный спектр молекулы этилена  $C_2D_4$  в диапазоне  $3120 - 3300 \text{ см}^{-1}$  (часть *a*); на рисунках (часть *б*) и (часть *в*) показан фрагмент *R* ветви полосы  $\nu_6 + \nu_{11}$ .

Переходы *b* типа удовлетворяют следующим правилам отбора:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ ;  $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$  [14]. Для интерпретации спектра был использован упомянутый ранее метод комбинационных разностей [25]. Идентифицированные для исследуемой полосы переходы затем использовались для определения энергетической структуры колебательного состояния ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ ). Средние значения из нескольких переходов (*P*, *Q*, *R* ветви) использовались для определения энергий возбужденных колебательно-вращательных уровней. В таблице 8 для иллюстрации точности полученных данных представлен небольшой фрагмент определенных колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_6 + \nu_{11}$ , где  $J'$ ,  $K_a'$ ,  $K_c'$  – квантовые числа уровней основного колебательного состояния,  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  – квантовые числа уровней возбужденного колебательного состояния,  $\delta$  –

разность между экспериментальным значением положений линий и теоретически рассчитанным.

Таблица 8. Часть переходов, соответствующих полосе  $\nu_6 + \nu_{11}$

молекулы  $C_2D_4$ .

$J K_a K_c$	$J' K_a' K_c'$	Переход, $cm^{-1}$	Пропускание, %	Энергия, $cm^{-1}$	Среднее значение, $cm^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}, cm^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
12 9 3	11 8 4	3250,3321	52,1	3450,7964	3450,7963	1
	12 10 2	3170,4201	58,2	3450,7964		
	13 10 4	3153,4827	63,3	3450,7963		
13 9 4	12 8 5	3251,5536	55,1	3467,6702	3467,6701	-3
	13 10 3	3170,3564	83,5	3467,6701		
	14 10 5	3152,1095	66,2	3467,6697		
14 9 5	13 8 6	3252,7683	57,5	3485,8511	3485,8510	-5
	14 10 4	3170,1901	82,4	3485,8510		
	15 10 6	3150,7324	67,9	3485,8510		
11 10 1	10 9 2	3253,1920	56,8	3469,6828	3469,6826	2
	11 11 0	3167,4468	94,0	3469,6824		
	12 11 2	3151,8256	68,9	3469,6825		
12 10 2	11 9 3	3254,4283	59,8	3485,2493	3485,2491	2
	12 11 1	3167,3919	91,7	3485,2489		
	13 11 3	3150,4645	71,5	3485,2490		
13 10 3	12 9 4	3255,6585	61,7	3502,1184	3502,1181	-1
	13 11 2	3167,3336	87,2	3502,1181		
	14 11 4	3149,0986	73,6	3502,1182		
13 11 2	12 10 3	3259,7588	57,8	3540,1351	3540,1350	-2
	13 12 1	3164,3211	91,9	3540,1348		
	14 12 3	3146,0957	68,7	3540,1349		
14 11 3	13 10 4	3260,9769	61,5	3558,2905	3558,2904	-1
	14 12 2	3164,2512	91,5	3558,2904		
	15 12 4	3144,7188	72,2	3558,2902		
15 11 4	14 10 5	3262,1860	62,3	3577,7465	3577,7469	-2
	15 12 3	3164,1755	89,5	3577,7470		
	16 12 5	3143,3354	74,5	3577,7469		

На рисунке 8 (б) и (в) показаны линии спектра  $R$  ветви полосы  $\nu_6 + \nu_{11}$  в высоком разрешении, где наглядно показаны проинтерпретированные энергетические переходы для нескольких  $K_a$  (рисунок 8, б) и для фрагмента серии с  $K_a=8$ , где явно прослеживается пересечение  $R$  ветвей для серий с различными, близкими  $K_a$ . Также стоит отметить, что состояние ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ ) можно рассматривать как изолированное, так как центры ближайших полос располагаются на достаточном расстоянии от исследуемой (более  $100 cm^{-1}$ ).

Таблица 9. Спектроскопические параметры колебательного состояния

 $(\nu_6 = \nu_{11} = 1)$  молекулы  $C_2D_4$ .

Параметр	$(\nu_6 = \nu_{11} = 1) C_2D_4, \text{см}^{-1}$	$(\nu_{gr} = 1)C_2D_4, \text{см}^{-1}[14]$
1	2	3
$E$	3203,354284(77)	-
$A$	2,457560(84)	2,44158560
$B$	0,762142(91)	0,73492916
$C$	0,5991597(24)	0,5635243
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,23854(90)	0,208659
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0,0301(25)	0,026825
$\Delta_J \cdot 10^4$	0,00782(27)	0,0080394
$H_K \cdot 10^8$	0,08354	0,08354
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,01244	-0,01244
$H_{JK} \cdot 10^8$	0,00354(45)	0,004030
$H_J \cdot 10^8$	0,00008339	0,00008339
$L_K \cdot 10^{12}$	-0,02792	-0,02792
$L_{JK} \cdot 10^{12}$	-0,0005615	-0,0005615
$L_{JK} \cdot 10^{11}$	-	-
$L_J \cdot 10^{12}$	-0,00000430	-0,00000430
$P_K \cdot 10^{11}$	-	-
$P_{KKJ} \cdot 10^{11}$	-	-
$\delta_K \cdot 10^4$	0,038845	0,038845
$\delta_J \cdot 10^4$	0,00214769	0,00214769
$h_K \cdot 10^8$	0,06732	0,06732
$h_{JK} \cdot 10^8$	0,002895	0,002895
$h_J \cdot 10^8$	0,00004948	0,00004948
$d_{rms}$	0,0015	
<i>Кол-во энергий</i>	181	
<i>Кол-во парам-ов</i>	8	

Таким образом, был зарегистрирован и проанализирован инфракрасный спектр высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  в области 2900 - 3600  $\text{см}^{-1}$ , где расположены ранее не проанализированные полосы  $\nu_5 + \nu_{12}$  и  $\nu_6 + \nu_{11}$ . Было проинтерпретировано 2080 переходов полосы  $\nu_5 + \nu_{12}$  и 2415 переходов полосы  $\nu_6 + \nu_{11}$  до  $K_a^{\text{макс}} = 12$  и  $K_a^{\text{макс}} = 17$  соответственно. Было определено 529 точных значений колебательно-вращательных энергий колебательного состояния  $(\nu_5 = \nu_{12} = 1)$  и 181 значение для колебательного

состояния ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ ). Последние использовались при весовой подгонке параметров эффективного гамильтониана.

Полученные методом подгонки значения 12 параметров для полосы  $\nu_5 + \nu_{12}$  и 8 параметров для полосы  $\nu_6 + \nu_{11}$  воспроизводят начальные значения энергии с точностью  $0,13 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_5 + \nu_{12}$  и  $0,15 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_6 + \nu_{11}$ , что близко к точности эксперимента.

## 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсобережение

### Введение

Основная цель данного раздела – оценить перспективность развития и планировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской программы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности

исследования.

Цель данной ВКР – изучение тонкой структуры спектров полосы  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$ ,  $\nu_6+\nu_9$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  в многоатомной молекуле  $C_2D_4$  в диапазоне  $450-750\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{10}$  и  $2900-3600\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$ .

## **5.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

### **5.1.1. Анализ конкурентных технических решений**

Альтернатив подобным исследованиям нет, за исключением исследований по схожей тематике, выполненных в научных лабораториях, являющихся нашими партнерами.

### **5.1.2. SWOT-анализ**

**SWOT** – Strengths, Weaknesses, Opportunities Threats (сильные, слабые стороны, возможности, угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

SWOT-анализ дает возможность определения и структурирования сильных и слабых стороны проводимого исследования, а также потенциальных возможностей и угроз. Достичь этого получается путем сравнения внутренних сил и слабостей проекта с возможностями, которые дает ему рынок. На основе SWOT-анализа можно сделать вывод о дальнейшем развитии научной работы, который в конечном итоге позволяет разумно распределить ресурсы по сегментам.

В целом, процедура проведения SWOT-анализа можно свести к заполнению матрицы, так называемой «матрицы SWOT-анализа». Для этого необходимо вносить сильные и слабые стороны проекта в соответствующие ячейки матрицы, это в свою очередь также помогает определить рыночные возможности и угрозы.

**Сильные стороны** проекта — то, в чем оно преуспело или какая-то особенность, предоставляющая дополнительные возможности. Сила может заключаться в имеющемся опыте, доступе к уникальным ресурсам, наличии

передовой технологии и современного оборудования, высокой квалификации исследователей, достижении уникальных результатов, и т.п.

**Слабые стороны** проекта — это отсутствие чего-то важного для функционирования проекта или то, что пока не удается по сравнению с другими проектами и поэтому ставит участников научной работы в неблагоприятное положение. В качестве примера слабых сторон можно привести недостаток финансирования, низкий уровень ресурсов или оборудования и т.п.

**Рыночные возможности** — это благоприятные обстоятельства, которые участники проекта могут использовать для получения преимущества. В качестве примера рыночных возможностей можно привести ухудшение позиций ваших конкурентов, резкий рост интереса в научном обществе к исследуемой проблеме, появление новых технологий производства вашей продукции и т.п. Следует отметить, что возможностями с точки зрения SWOT-анализа являются не все возможности, которые существуют на рынке, а только те, которые могут использовать участники проекта.

**Рыночные угрозы** — события, наступление которых может оказать неблагоприятное воздействие на исследования проекта. Примеры рыночных угроз: выход на рынок новых конкурентов, изменение курса валют и в следствии увеличение стоимости оборудования и т.п.

При использовании интерактивной матрицы (таблица 10) становится намного проще понять различные комбинации взаимосвязей областей SWOT. Полученную матрицу можно использовать в качестве одной из основ при оценивании возможностей стратегического выбора. Для анализа интерактивных таблиц удобно представить их в форме записи коррелирующих слабых сторон и возможностей, или сильных сторон и возможностей и т.д. в определенном виде: B1C1C2C3; B2C1C2C3. Каждая из записей представляет собой возможные пути реализации проекта. В таблице факторы помечают следующим образом: соответствие слабых сторон

возможностям знаком минус «-»; соответствие сильных сторон возможностям знаком плюс «+»; при возникновении сомнений в выборе знака обозначается знаком «0».

Таблица 10. Интерактивная матрица работы

Сильные стороны проекта							
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5	C6
	B1	+	+	+	-	+	0
	B2	0	+	+	+	+	+
	B3	0	+	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+	+	+
	B5	+	+	+	+	+	+

Итоговая матрица по SWOT-анализу представлена в магистерской ВКР (таблица 11). Итоги SWOT-анализа учтены при проработке структуры работ, выполненных в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 11. SWOT-анализ

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>            С1. Наличие бюджетного финансирования            С2. Актуальность тематики            С3. Высокая точность полученных результатов            С4. Использование собственной разработки программного обеспечения            С5. Оригинальность решения поставленной задачи            С6. Наличие всех материалов для исследования</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>            Сл1. Сложность исследования            Сл2. Недостаток экспериментального оборудования            Сл3. Программное обеспечение с закрытым исходным кодом            Сл4. Узконаправленные исследования            Сл5. Долгое ожидание результатов спектроскопического анализа</p>
--	--	---

Таблица 11 (продолжение)

<p><b>Возможности:</b>  В1. Отсутствие конкурентных исследований по подобной тематике  В2. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров  В3. Возможность появления новых методов анализа, расчета и моделирования  В4. Расширение лаборатории  В5. Высокая стоимость результатов исследования</p>	<p>– Возможность снижения стоимость производимого исследования и тем самым получение экологичности технологии  – Продолжение расширения лаборатории  – Сотрудничество с иностранными коллегами позволяет расширить область знаний, повысить квалификацию персонала, найти новых потенциальных потребителей результатов спектроскопии высокого разрешения.</p>	<p>– Нужно развивать новые методы исследования, для того чтобы уменьшить трудоёмкость работы.  – Интерес зарубежных партнеров предоставляет доступ к коллективным исследованиям, доп. финансированию и доступ к большему количеству экспериментальных установок.</p>
<p><b>Угрозы:</b>  У1. Отсутствие спроса на результаты исследования  У2. Появление конкурирующих исследований  У3. Задержки финансирования  У4. Ограничение точности эксперимента  У5. Повышение издержек</p>	<p>Заявленная экономичность и энергоэффективность может быть не оправдана при отсутствии спроса на новые технологии и несвоевременном финансировании научного исследования. Хотя тематика исследований актуальна в настоящее время, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи молекулярной спектроскопии высокого разрешения.</p>	<p>Отсутствие необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые данные. Поэтому мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами.</p>

Приведение анализа показало, что на этапе разработки технология имеет высокий шанс на коммерциализацию, в случае наличия интереса у партнеров и удачно выполненных исследованиях. Тем не менее, в случае затягивания по времени процедуры перехода разработки в стадию коммерциализации, не исключено снижение спроса на готовую технологию.

## 5.2. Планирование научно-исследовательских работ

### 5.2.1. Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательных действий необходимо составить календарный график выполнения НИОКР.

Таблица 12. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка задания на ВКР	1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	Руководитель
	2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	Руководитель
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Выбор методов исследования	Руководитель Инженер
	4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение полуэмпирических исследований	Инженер
	6	Обработка полученных результатов	Инженер
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка правильности полученных результатов	Руководитель Инженер
Оформление отчета по НИР	8	Оформление пояснительной записки	Руководитель Инженер

### 5.2.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления сметы.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5}, \quad (4.1)$$

где  $t_{\text{ож}i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{min}i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{max}i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой  $i$ -ой работы в рабочих днях  $T_{pi}$ , при этом учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i}, \quad (4.2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, рабочие дни;

$t_{\text{ож}i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Перевод длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, осуществляется при помощи следующей формулы:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}$$

где  $T_{кал}$  – количество календарных дней в году;

$T_{вых}$  – количество выходных дней в году;

$T_{пр}$  – количество праздничных дней в году.

В 2020 году 366 календарных дней, из них 52 выходных дня и 14 праздничных дней. Тогда коэффициент календарности равен:

$$k_{кал} = \frac{366}{366 - 52 - 14} = 1,22$$

Таблица 13. Временные показатели проведения научного исследования

№	Название работ	Трудоёмкость работ						Исполнители		Т <sub>р</sub> , раб. дн.		Т <sub>р</sub> , кал. дн.	
		t <sub>min</sub> , чел-дн.		t <sub>max</sub> , чел-дн.		T <sub>ож</sub> , чел-дн.		Р	И	Р	И	Р	С
		Р	И	Р	И	Р	И						
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	2	-	5	-	3,2	-	+	-	3,2	-	3,2	-
2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	3	-	5	-	3,8	-	+	-	3,8	-	4	-
3	Выбор методов исследования	6	6	12	12	9,6	9,6	+	+	9,6	9,6	6	6
4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	-	12	-	16	-	14,8	-	+	-	14,8	-	17

Таблица 13 (продолжение)

5	Проведение полуэмпирических исследований	-	50	-	63	-	55,2	-	+	-	55,2	-	71
6	Обработка полученных результатов	-	6	-	11	-	7,4	-	+	-	7,4	-	9
7	Оценка правильности полученных результатов	9	9	12	12	10	10	+	+	10	10	12	12
8	Оформление пояснительной записки	5	18	10	17	7	23,4	+	+	3,8	13,2	5	17

Примечание: Р – научный руководитель, С – студент.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 14).

Таблица 14. Календарный план-график проведения НИОКР

№	Вид работ	Исполнитель	Продолжительность выполнения работ																	
			январь			февраль			март			апрель			май			июнь		
			Декады (10 дней)																	
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	Р		□																
2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	Р		□																
3	Выбор методов исследования	Р, И		▬																
4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	И				▬														
5	Проведение полуэмпирических исследований	И																		
6	Обработка полученных результатов	И																		
7	Оценка правильности полученных результатов	Р, И																		



Таблица 15. Материальные затраты

Наименование материалов	Цена за ед., руб.	Кол-во, ед.	Сумма, руб.
Комплекс канцелярских принадлежностей	340	4	1 200
Картридж для лазерного принтера	3 490	1	3 490
Итого:			8 290

### 5.3.2. Расчет амортизации специального оборудования

При выполнении научно-исследовательского проекта использовался ПЭВМ - DNS. Срок полезного использования данного ноутбука по паспорту составляет 3 года.

Таблица 16. Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цены единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	ПЭВМ	1	3	30	30
<b>Итого</b>				30 тыс. руб.	

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации определяется по следующей формуле:

$$H_A = \frac{1}{n},$$

где  $n$  – срок полезного использования в годах.

Амортизация определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m,$$

где  $I$  – итоговая сумма, тыс. руб.;

$m$  – время использования, мес.

Рассчитаем норму амортизации для ноутбука, с учётом того, что срок полезного использования составляет 3 года:

$$H_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{3} = 0,33.$$

Общую сумму амортизационных отчислений находим следующим образом:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m = \frac{0,33 \cdot 30000}{12} \cdot 3 = 2475 \text{ руб.}$$

### 5.3.3. Основная и дополнительная заработная плата исполнителей

#### ТЕМЫ

Основная заработная плата  $Z_{осн}$  одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (4.7)$$

где  $Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата, руб.;  $T_p$  – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 8).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_0} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.}, \quad (4.8)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;  $F_0$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней;  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

– при отпуске в 28 раб. дня –  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная рабочая неделя;

– при отпуске в 56 раб. дней –  $M = 10,3$  месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_0} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}. \quad (4.9)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_d) k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (4.10)$$

– для студента:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_d) k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.}, \quad (4.11)$$

где  $Z_{мс}$  – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.;  $k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равен 0,3;  $k_{д}$  – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2;  $k_{р}$  – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 17. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52/14	104/14
- выходные дни		
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	48/5	24/10
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 18. Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	$Z_{мс}, руб$	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м}, руб$	$Z_{дн}, руб$	$T_{р}, раб.дн.$	$Z_{осн}, руб$
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	13,5	28988,6
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	68,5	119402,4
Итого:								148391

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 28988,6 = 4348,3 \text{ руб.} \quad (4.12)$$

– для студента:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 119402,4 = 17910,4 \text{ руб.}, \quad (4.13)$$

где  $k_{доп}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

### 5.3.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (28988,6 + 4348,3) = 10001,1 \text{ руб.} \quad (4.14)$$

– для инженера:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (119402,4 + 17910,4) = 41193,8 \text{ руб.}, \quad (4.15)$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

### 5.3.5 Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя следующие расходы: печать ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи и т.д. Сумма 5 статьи затрат, рассчитанных выше, приведена в таблице ниже и используются для расчета накладных расходов.

Таблица 19. Группировка затрат по статьям

Статьи					
1	2	3	4	5	6
Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов
2 475	8 290	148 391	2 2258,7	51 194,9	248 883,1

Величина накладных расходов определяется по формуле (4.16):

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{нр}, \quad (4.16)$$

где  $k_{нр}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,2.

### 5.3.6 Бюджетная стоимость

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ «Изучение тонкой структуры спектров полосы  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$ , и  $\nu_6+\nu_{11}$  в многоатомной молекуле  $C_2D_4$  в диапазоне 450-750  $cm^{-1}$  для  $\nu_{10}$  и 2900-3600  $cm^{-1}$  для  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$ » по форме, приведенной в таблице 20.

Таблица 20. Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1	Материальные затраты НИР	8 290	Пункт 4.2.3.1
2	Затраты на специальное оборудование	30 000	Пункт 4.2.3.2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	148 391	Пункт 4.2.3.3
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	22 258,7	Пункт 4.2.3.3
5	Отчисления во внебюджетные фонды	51 194,9	Пункт 4.2.3.4
6	Накладные расходы	49 776,6	Пункт 4.2.3.5
Бюджет затрат НИР	309 911,2	Сумма ст. 1- 6	

### Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. В ходе анализа возможных конкурентных технических решений было установлено, что альтернативных способов проведения исследований инфракрасных спектров высокого разрешения не обнаружено.

2. В ходе планирования для руководителя и студента был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество дней для выполнения работ составляет 102 дней; общее количество дней, в течение которых работал студент, составляет 98 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 20 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 309 911,2 руб.

## **6. Социальная ответственность**

Охрана здоровья трудящихся, обеспечение безопасности условий труда, ликвидация профессиональных заболеваний и производственного травматизма составляет одну из главных забот человеческого общества. На рабочем месте должны быть предусмотрены меры защиты от возможного воздействия опасных и вредных факторов производства. Уровни этих факторов не должны превышать предельных значений, оговоренных правовыми, техническими и санитарно-техническими нормами.

В данном разделе в качестве предмета анализа рассматривается лаборатория, которая является учебной аудиторией. Это связано с тем, что работа, которую выполняют сотрудники, является теоретической. Для выполнения научных исследований сотрудникам требуется только стационарный компьютер или ноутбук.

### **6.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

#### **6.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства**

Правовой основой законодательства в области обеспечения безопасности жизнедеятельности является Конституция – основной закон государства. Законы и иные правовые акты, принимаемые в Российской Федерации, не должны ей противоречить.

Другими источниками права в области обеспечения безопасности жизнедеятельности в техносфере являются:

- Федеральные законы;
- Указы Президента Российской Федерации;
- Постановления Правительства Российской Федерации;

- Приказы, директивы, инструкции, наставления и другие нормативные акты министерств и ведомств;

- Правовые акты субъектов Российской Федерации и муниципальных образований (указы, постановления);

- Приказы (распоряжения) руководителя.

Государственный надзор и контроль в организациях осуществляют специально уполномоченные на то государственные органы и инспекции в соответствии с федеральными законами.

Законодательством РФ регулируются отношения между организацией и работниками, касающиеся оплаты труда, трудового распорядка, социальных отношений, особенности регулирования труда женщин, детей, людей с ограниченными способностями и др.

Продолжительность рабочего дня не должна превышать 40 часов в неделю. Для работников до 16 лет – не более 24 часов в неделю, от 16 до 18 лет – не более 35 часов, как и для инвалидов I и II группы. Для работников, работающих на местах, отнесенных к вредным условиям труда 3 и 4 степени – не более 36 часов.

Организация обязана предоставлять ежегодные отпуска продолжительностью 28 календарных дней. Для работников, занятых на работах с опасными или вредными условиями, предусматривается дополнительный отпуск.

Работнику в течение рабочего дня должен предоставляться перерыв не более двух часов и не менее 30 минут, который в рабочее время не включается. Всем работникам предоставляются выходные дни, работа в выходные дни производится только с письменного согласия работника.

## **6.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя**

Рабочее место при эксплуатации персонального компьютера необходимо оборудовать исходя из соображений техники безопасности.

Рабочие места с компьютерами должны размещаться таким образом, чтобы расстояние от экрана одного видеомонитора до тыла другого было не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м. Рабочие места с персональными компьютерами по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, преимущественно слева. Оконные проемы в помещениях должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, и др. Рабочая мебель для пользователей компьютерной техникой должна отвечать следующим требованиям:

- высота рабочей поверхности стола должна регулироваться в пределах 680 - 800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм;

- рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, глубиной на уровне колен не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног не менее 650 мм;

- рабочий стул (кресло) должен быть подъемно - поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также - расстоянию спинки от переднего края сиденья;

- рабочее место должно быть оборудовано подставкой для ног, имеющей ширину не менее 300 мм, глубину не менее 400 мм, регулировку по высоте в пределах до 150 мм и по углу наклона опорной поверхности подставки до 20 градусов; поверхность подставки должна быть рифленой и иметь по переднему краю бортик высотой 10 мм;

- рабочее место с персональным компьютером должно быть оснащено легко перемещаемым пюпитром для документов.

## 6.2. Анализ выявленных вредных факторов производительной среды

### 6.2.1. Микроклимат

Микроклиматические параметры – это сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Эти параметры в значительной степени влияют на функциональную деятельность человека, его самочувствие, здоровье, а также и на надёжность работы вычислительной техники.

Для представленной рабочей зоны нарушения микроклимата могут быть вызваны плохой вентиляцией, нагревом используемой техники, плохой теплоизоляцией.

С целью создания нормальных условий для персонала установлены нормы производственного микроклимата. Требования, предъявленные к воздуху, т.е. оптимально допустимые показатели микроклимата в производственном помещении для работ различной категории тяжести и в соответствии с периодом года, указаны в санитарных нормах проектирования промышленных предприятий СН 245-71 и ГОСТ 12.11.005-88 ССБТ «Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны».

Таблица 21. Требования к показателям для рабочей зоны

Период года	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения, м/с	
	Оптимальная	Допустимая	Оптимальная	Допуст., не более	Оптим., не более	Допуст.
Холод.	22-23	17-21	40-60	15-75	0,2	0,1-0,5
Тепл.	23-25	15-28	40-60	20-80	0,2	0,2-0,5

Оптимально допустимые показатели приведены в таблице 21 в нашем случае для рабочей зоны, относящейся к работам категории – 2а, т.е. работы,

которые связаны с постоянной ходьбой, выполняемые стоя или в сидячем положении.

При высоких температурах воздуха в помещении, кровеносные сосуды кожи расширены, в результате повышается приток крови к поверхности тела, и соответственно повышается испускание тепла в окружающую среду. При низкой температуре воздуха в помещении реакция человеческого организма отличается: кровеносные сосуды кожи сужены, кровь приливает к поверхности тела, в результате замедляется и уменьшается теплоотдача. Таким образом, для нормального самочувствия человека необходимы некоторые определенные сочетания температуры, влажности и скорости потоков воздуха в рабочей зоне.

При высокой влажности ( $\varphi > 80\%$ ) затрудняется терморегуляция человеческого организма, из-за снижения испарения потоотделений, тогда как при низкой влажности ( $\varphi < 20\%$ ) вызывается пересыхание слизистых оболочек дыхательных путей.

Для оснащения оптимально допустимыми показателями микроклимата в холодный период года следует использовать средства защиты для остекленной поверхности оконных проемов в рабочей зоне, чтобы не допустить сильного понижения температуры, более того необходимо устанавливать систему отопления. В теплый период года необходимо обеспечивать защиту от прямого попадания солнечного излучения. Так же по возможности следует установить кондиционер, основная задача которого сводится к поддержке оптимальных параметров воздуха в заданных пределах, для обеспечения стабильности состояния работников и приемлемых для них условий.

### **6.2.2. Освещенность**

Недостаточное освещение низкого качества способствует утомляемости зрения, что способствует его снижению, а порой и ведет к

слепоте. Недостаточное освещение участков рабочих мест может стать причиной травматизма. Для рассматриваемого нами случая источниками вредного фактора воздействия могут служить недостаточное количество естественного освещения; слишком интенсивное или недостаточное искусственное освещение.

Естественное освещение источником, которого служит поток энергии солнца, является наиболее гигиеничным. Тем не менее, его, как правило, недостаточно для нормальной работы в лаборатории, поэтому на рабочих местах оказываются задействованы источники искусственного освещения. Они могут быть обеспечены по средствам использования люминесцентных ламп ЛВ (белого цвета) мощностью 20, 40, 80 Вт. На рабочих местах с искусственным источником освещения установлена допустимая освещенность, в соответствии с действующей санитарной нормой и правил СНиП 23-05-95.

«Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03» устанавливают минимально допустимую освещенность рабочей поверхности в производственных помещениях в соответствии с видом деятельности. Согласно СНиП 23-05-95 зрительную работу делят на 8 разрядов в зависимости от размера объекта и условий зрительной работы. Примем четвертый разряд зрительной работы (средней точности). Для зрительной работы четвертого разряда приемлемые значения минимальной освещенности рабочей поверхности в производственном помещении в согласии со СНиП 23-05-95 отражены в таблице 22. На рабочей поверхности необходимо отсутствие резких теней, наличие которых создаёт неравномерно освещенные рабочие поверхности и способствует искажению размеров и форм объектов различия.

Таблица 22. Нормирование значения освещенности на рабочих местах производственных помещений при искусственном освещении

Характер зритель. работы	Наименьший размер объекта, мм	Подразряд зрительной работы	Контраст объекта различия с фоном	Характер фона	Освещенность, лк	
					Комбинированное	Общее
Средняя точность (4 разряд зрительной работы)	0,5-1,0	а	Малый	Темный	750	300
		б	Малый	Средний	500	200
			Средний	Темный	500	200
		в	Малый	Светлый	400	200
			Средний	Светлый	400	200
			Большой	Темный	400	200
		г	Средний	Светлый	300	150
			Большой	Светлый	300	150
			Большой	Средний	300	150

В соответствии со СНиП 23-05-95 газоразрядные лампы, принято использовать в качестве основного источника света. Главными преимуществами подобных ламп в сравнении с лампами накаливания это высокая светоотдача – 40–110 лм/Вт, более длительный срок эксплуатации (до 8000–12000 ч), получение светового потока с необходимым спектром излучения. Так же, люминесцентные лампы, рекомендованы для применения в производственных помещениях, обеспечивая необходимый уровень освещения, сохраняя зрение, снижая утомляемость, повышая работоспособность. С другой стороны, пульсацию светового потока, слепящее действие – все следует учесть при производственном процессе. С целью снижения коэффициента пульсации люминесцентных ламп их необходимо подключать в трехфазные электрические сети.

Метод коэффициента светового потока позволяет рассчитать общий равномерный световой поток искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности, учитывает световые потоки, отражённые от потолка и стен. Длина помещения  $A = 5,3$  м, ширина  $B = 4,7$  м, высота = 2,5 м. Высота рабочей поверхности над полом  $h_p = 1$  м. В соответствии со СНиП 23-05-95 учитывая разряд зрительной работы, следует обеспечить освещенность не меньше чем  $E=300$  лк.

Площадь помещения:  $S = A \times B = 24,91 \text{ м}^2$ .

Недавно побеленные стены с окнами обладают коэффициентом отражения, без штор  $\rho_c = 50\%$ , для потолка недавно побеленного  $\rho_{\text{П}} = 70\%$ . При малом выделении пыли в помещении коэффициент запаса равен  $K_z = 1,5$ . Для люминесцентных ламп характерен коэффициент неравномерности  $Z = 1,1$ .

Для того чтобы обеспечить освещение комнаты, с выше указанными параметрами, выберем лампу белого света ЛБ, со световым потоком  $\Phi_{\text{ЛБ}} = 2800 \text{ Лм}$ . Светильники длина которого  $1227 \text{ мм}$ , а ширина –  $265 \text{ мм}$ . имеет две люминесцентные лампы типа ОДОР-2-40, мощность каждой такой лампы  $40 \text{ Вт}$ .

Оптимальное расположение светильников определяется интегральным критерием, то есть величиной  $\lambda$ , значение которой для нашего случая лежит в диапазоне  $1,1-1,3$ . При минимальном значении  $\lambda = 1,1$  и расстоянии светильников от перекрытия  $h_c = 0,3 \text{ м}$ .

Определить высоту светильника над рабочей поверхностью можно по формуле:

$$h = H - h_{\text{рп}} - h_c = 1,55 \text{ м}.$$

Расстояние между соседними светильниками определяют по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,705 \text{ м}.$$

Число рядов светильников в помещении:

$$Nb = B / L = 1,58 \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$Na = A / L = 1,78 \approx 2.$$

Расстояние от крайних светильников до стены определяется по формуле:

$$l = L / 3 = 0,568 \text{ м}$$

На рисунке 9 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

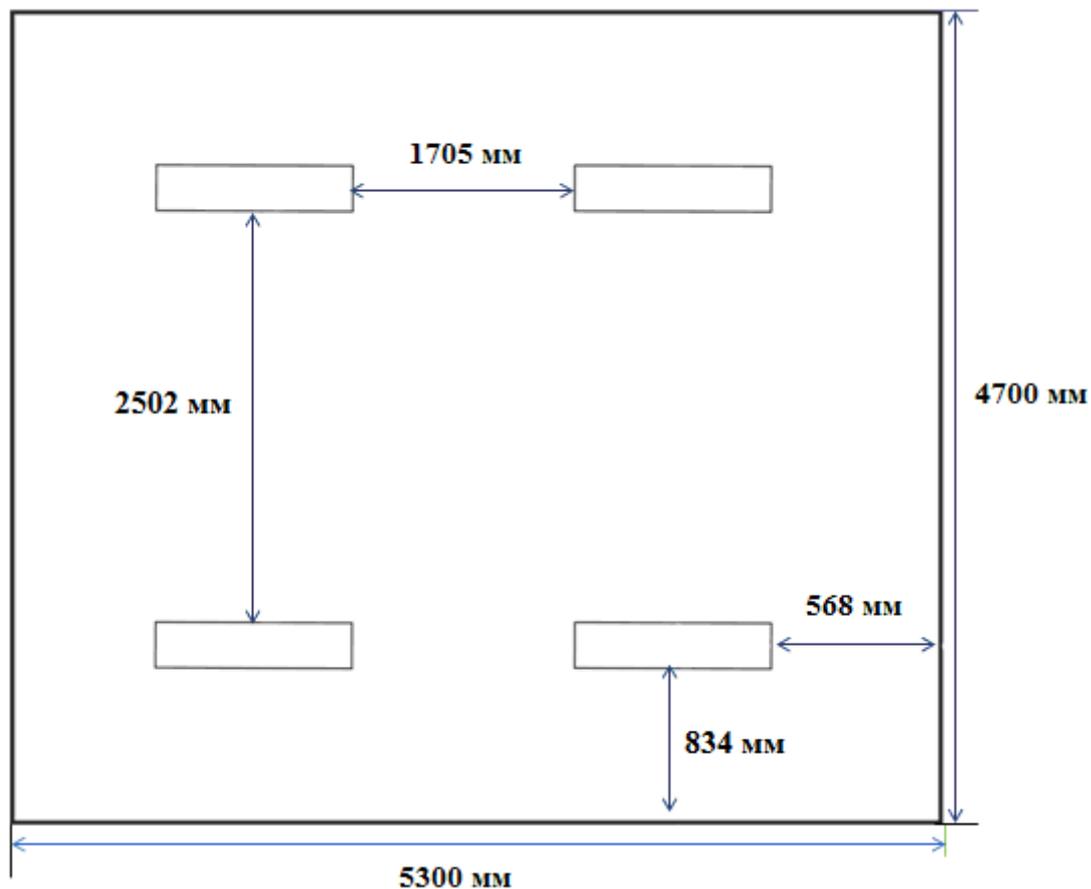


Рисунок 9. План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h(A + B)} = \frac{5,3 \cdot 4,7}{1,55 \cdot (5,3 + 4,7)} = 1,61.$$

Коэффициент использования светового потока показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при  $\rho_{\text{П}} = 70\%$ ,  $\rho_{\text{С}} = 50\%$  и индексе помещения  $i = 1,61$  равен  $\eta = 0,47$ .

Необходимый световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяем по формуле:

$$\Phi_n = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 5,3 \cdot 4,7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,47} = 3079 \text{ лм}.$$

Делаем проверку для необходимого условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{ЛД} - \Phi_{П}}{\Phi_{ЛД}} \cdot 100\% \leq 20\% ,$$

$$\frac{\Phi_{ЛД} - \Phi_{П}}{\Phi_{ЛД}} \cdot 100\% = \frac{2800 - 3079}{2800} \cdot 100\% = -9\% .$$

Таким образом, полученный световой поток светильника соответствует пределам необходимого диапазона.

### 6.2.3. Шум

Источниками вредного шума на представленном рабочем месте могут служить работающие персональные компьютеры, вентиляция, кондиционер.

Наличие сильного шума вызывает проблемы с распознаванием цветовых сигналов, понижает скорость восприятия цвета, остроту зрения, может вызвать зрительную дезадаптацию, а также способствует нарушениям восприятия визуальной информации и понижает способность выполнения координированных движений. Производительность труда при этом уменьшается на 5 – 12%. Длительное шумовое воздействие с уровнем звукового давления 90 дБ понижает производительность труда на 30 – 60%. Согласно ГОСТ 12.1.003-83 с изм. 1999 г. эквивалентный уровень звука не должен превышать 50 дБА. В таблице 23 приведены допустимые уровни звукового давления на рабочем месте.

Таблица 23. Допустимы уровни звукового давления на рабочем месте

Вид деятельности	Частота, Гц							
	Уровень звукового давления, дБ							
	62	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Научная деятельность, проектирование	71	61	54	49	45	42	40	38

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ:

- устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
- изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;
- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения (в качестве материала можно использовать минеральную вату, гипсокартон, стекловату, базальтовую вату, древесное волокно, вспененный полиэтилен и др.);

СИЗ:

- применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

Наибольший уровень шума в нашей лаборатории у работающего кондиционера, составляющий 40 дБА. В рабочем помещении, по замерам, уровень звука составляет 25-40 дБА, в зависимости от того, работает кондиционер или нет. Соответственно уровень звука находится в номе. Для дальнейшего его снижения можно предложить следующие мероприятия: – применить звукопоглощающее покрытие стен; – экранировка рабочего места; – установка менее шумного кондиционера.

#### **6.2.4. Электромагнитные поля**

Источниками электромагнитных излучений являются электрические сигналы цепей при работе персональных электронно-вычислительных машин.

При воздействии электромагнитных полей незначительной напряженности получаемые, нарушения в организме человека носят обратимый характер. При воздействии полей, имеющих напряжённость выше

предельно допустимого уровня, развиваются нарушения со стороны нервной и сердечнососудистой систем, органов пищеварения и некоторых биологических показателей крови. Наиболее мощным источником электромагнитных полей в помещении являются катушки отклоняющих систем, находящихся около цокольных частей электронно-лучевых трубок мониторов это электромагнитное поле имеет сложный спектральный состав в диапазоне частот от 0 Гц до 1000 МГц.

При наличии в помещении электронно-вычислительных машин, дополнительной аппаратуры и систем электропитания способствует созданию сложной картины электромагнитного поля. Очевидно, что электромагнитная картина помещения с электронно-вычислительными машинами сложная и характеризуется неравномерным распределением полей, а уровни энергии достаточно высокие, что приводит к опасности их действия для биологических систем. В таблице 24 приведены диапазоны возможных значений ЭМП.

Таблица 24. Диапазоны возможных значений ЭМП, измеренных на рабочих местах пользователей ПК

	5 Гц-2 кГц	2 – 400 кГц
Напряженность переменного электрического поля, В/м	1 – 35	0,1 – 1,1
Индукция переменного магнитного поля, Тл	6 - 770	1 - 32

При увеличении времени работы на персональных электронно-вычислительных машинах соотношение среди пользователей здоровых и больных резко возрастает. Влияние электромагнитного излучения на организм пользователя оказывает значительные изменения гормонального состояния, также происходят специфические изменения биотоков головного

мозга при работе даже в течении 45 минут. У сотрудниц эти эффекты проявляются наиболее ярко и устойчиво. Однако, у некоторой группы лиц (порядка 20%) отрицательной реакции функционального состояния организма не наблюдалось при длительности работы на электронно-вычислительных машинах менее 1 часа. На основе этой информации были сделаны выводы о возможности формирования специфических профессиональных критериев отбора персонала.

Безопасность здоровья пользователей регламентирована в Российской Федерации, действующими санитарным нормами и правилами " Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ" СанПиН 2.2.2.542-96. Целью санитарных норм является определение нормированных величин факторов воздействия, чтобы причиняемый вред был наименьшим и обеспечение комфортных условий труда. Предельно допустимые уровни, генерируемого монитором электромагнитного поля и поверхностного электростатического потенциала установлены СанПиН 2.2.2.542-96 и приведены в таблице 25.

Таблица 25. ПДУ электромагнитного поля монитора компьютера

Вид поля	Диапазон частот	Единица измерения	ПДУ
Магнитное	5 Гц-2 кГц	нТл	250
	2 – 400 кГц		25
Электрическое	5 Гц-2 кГц	В/м	25
	2 – 400 кГц		2,5

Основные предлагаемые средства защиты это фильтры для экранов мониторов, используя их для ограничения действия вредных факторов. А также способствует улучшению эргономических параметров экрана монитора и приводит к понижению излучения в направлении пользователя.

Защитные фильтры для экрана монитора разделяют на 2 главные группы:

1. защитные фильтры, улучшающие эргономические параметры дисплея и ослабляющие инфракрасное, ультрафиолетовое излучения, но не влияющие на электромагнитные параметры;
2. защитные фильтры, улучшающие эргономические параметры дисплея, ослабляющие инфракрасное, ультрафиолетовое излучения, ослабляющие электростатическое поле и переменное электрическое поле.

**СКЗ и СИЗ.** Одним из распространенных средств защиты от воздействия статического электричества является уменьшение генерации электростатических зарядов или их отвод с наэлектризованного материала, что достигается путем заземления металлических электропроводных элементов оборудования, увеличения поверхностей и объемной проводимости диэлектриков, установки нейтрализаторов статического электричества (индукционных, высоковольтных, жидких и др.).

Эффективным средством защиты является увеличение относительной влажности воздуха до 65-75 %, когда это возможно по условиям технологического процесса.

В качестве средств индивидуальной защиты применяют антистатическую обувь, антистатический халат, заземляющие браслеты.

### **6.3. Анализ выявленных опасных факторов производственной среды**

#### **6.3.1. Электробезопасность**

Лаборатория относится к помещению без повышенной опасности, так как в данном помещении отсутствует повышенная опасность поражения электрическим током (т.е. отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность). Помещение сухое, хорошо отапливаемое, помещение

с токонепроводящими полами, с температурой 18—20°, с влажностью 40—50%.

Выполнение организационных и технических мероприятий при работе с электроустановками является очень важным моментом, необходимым для избегания электротравматизма, также для этого разумно использовать средства защиты, к которым можно отнести: электрическую изоляцию токоведущих частей, защитные заземления и отключения, электрические разделения сетей. Эти средства защиты позволяют обеспечивать защиту работников от прикосновений к токоведущим частям, от опасности переходов напряжений к нетоковедущим частям и от шагового напряжения.

Защитным заземлением называют соединение с землей металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением (ГОСТ 12.1.009 – 2009). Для защиты человека от поражений электрическим током, на защитное заземление накладывают ряд определенных требований, описанных в ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 81 “ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление”. Приведенные в этих источниках требования варьируются в зависимости от напряжений электроустановок и мощностей источника питания.

Средства защиты могут быть такие как:

1. электрическая изоляция токоведущих частей;
2. защитное заземление и отключение;
3. электрическое разделение сети.

К СИЗ относятся:

1. диэлектрические перчатки,
2. изолирующие и измеряющие электроэнергию клещи,
3. инструменты с изолирующими рукоятками,
4. эффективные штанги.

Используя эти средства можно обеспечивать защиту людей от прикосновения к токоведущим частям, от опасности перехода напряжения к металлическим нетоковедущим частям, от шагового напряжения. Известны

следующие номиналы безопасности для электрического тока  $I_a < 100$  мА, напряжения  $U < 36$  В, сопротивления заземления  $R_{\text{заземления}} < 4$  Ом. Это максимально допустимые значения величин, выше которых безопасность жизнедеятельности человека находится под значительной угрозой.

Также следует уделять особое внимание к защите от статического электричества. С целью его понижения можно применять специальные покрытия полов, которые могут быть выполнены, например, из антистатического поливинилхлоридного линолеума. Есть и другие методы защиты, такие как нейтрализация зарядов ионизированным воздухом.

Рабочая среда (сырость, высокая температура, токопроводящая пыль, едкие пары и газы, токопроводящие полы и т.д.) могут оказывать в той или иной степени менять степень опасности поражения током. Проектируя способы и средства защиты от поражений электрического тока, принимают во внимание безопасные значения тока при определенной длительности и пути его прохождения через тело в соответствии с ГОСТ 12.1.038-82. Допустимый безопасный ток в случае длительного воздействия принят в 1 мА, с продолжительностью воздействия до 30 с – 6 мА.

### **6.3.2. Факторы пожарной и взрывной природы**

Источником пожаровзрывоопасности в лаборатории может быть любой электроприбор. Во время работы с электроприбором не исключены оплавления изоляционных проводов, что может стать причиной короткого замыкания, перегрузки электронной схемы, которая, перегреваясь, сгорает с испусканием искр.

Пожарную опасность помещений подразделяют на П-I, П-II, П-IIIа и П-III б классы. Нашу лабораторию в соответствии с ФЗ-123 от 2008 "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" можно отнести к классу П-II, т.к. в помещении присутствуют деревянные столы, оконные рамы.

Что касается степени огнестойкости то лабораторию можно определить как огнестойкую 1-й степени по СНиП 21-01-97 (постройка сконструирована из кирпича, который относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам электрического характера. Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п. Не реже одного раза в квартал необходимо производить очистку от пыли агрегатов и узлов, кабельных каналов и межпольного пространства.

К первичным средствам пожаротушения при ликвидации пожара на ранней стадии относят: водопровод пожарный, огнетушители, сухой песок, асбестовые одеяла и др. В корпусе пожарные краны установлены в коридорах, на лестничных площадках, у входов. Ручные углекислотные огнетушители размещают в помещении.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- а) использование только исправного оборудования;
- б) проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- в) отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;
- г) курение в строго отведенном месте;
- д) содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Пожарная безопасность обеспечивается наличием огнетушителей:

1. Углекислотные огнетушители (ОУ-2). Углекислотные огнетушители предназначены для тушения загораний веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний электроустановок, находящихся под напряжением не более 1000В.

Рекомендуется периодически проверять массу заряда - не реже одного раза в два года. Преимуществом Углекислотных огнетушителей, является то, что они не оставляют следов тушения, т.к. двуокись углерода полностью испаряется. Эта особенность огнетушителей углекислотных не портит при тушении электронное оборудование, приборы и механизмы, а также и само охраняемое помещение и определяет их специфику использования

2. Огнетушитель водо-пенный ОВП-10 (А и В): Первичные средства пожаротушения. Огнетушитель водо-пенный предназначен для тушения возгораний твердых, тлеющих материалов органического происхождения (дерево, бумага, уголь и т.д.) - класс пожара А и жидкостей или твердых тел, превращающихся в жидкости (нефтепродукты, масла, краски и т.п.) - класс пожара В. Основным достоинством огнетушителей водо-пенных является продолжительное время работы, превышающее время работы других типов огнетушителей. По истечении 1 года хранения водные растворы зарядов выборочно должны проверяться на кратность пенообразования

3. Порошковые огнетушители (ОП-2): Огнетушители ОП обеспечивают подачу воздушно-механической пены. Огнетушащий состав - раствор пенообразователя. Порошковые огнетушители используются в качестве первичного средства тушения загорания пожаров класса А (твердых веществ), В (жидких веществ), С (газообразных веществ) и электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Огнетушители не предназначены для тушения загораний щелочных и щелочноземельных металлов и других материалов, горение которых может происходить без доступа воздуха. Перезарядка - один раз в год. Применение для тушения электроустановок, находящихся под напряжением не допускается.

Согласно требованиям, в офисе необходимо вести журнал регистрации противопожарного инструктажа, инструкцию о мерах пожарной безопасности и инструкцию о порядке действий персонала при пожаре. Сотрудник, ответственный за пожарную безопасность, должен иметь аттестацию учебного центра МЧС.

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 10).

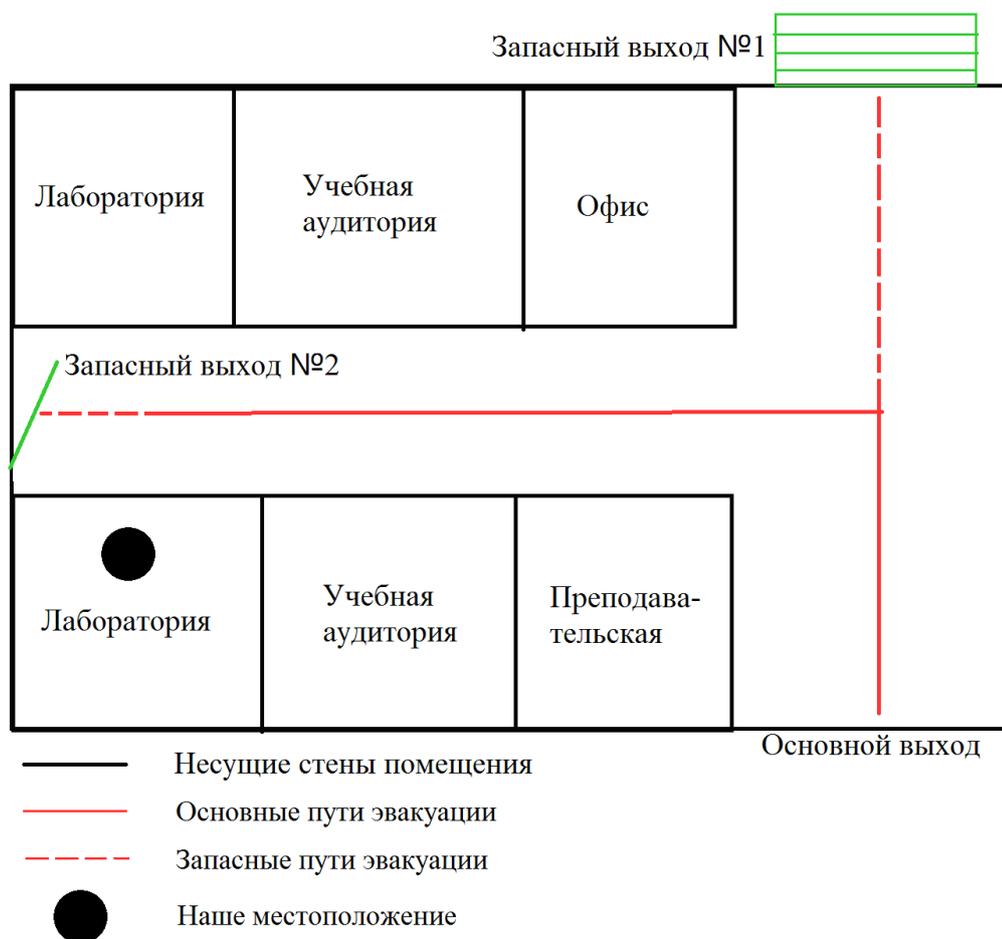


Рисунок 10. План эвакуации из лаборатории

#### 6.4. Экологическая безопасность

Лаборатория является не производственной, а это означает, что отсутствует производственный мусор (в том числе и пожароопасный, и вредный для окружающей среды). Тем не менее, могут быть приняты следующие меры по сохранению окружающей среды: сортировка мусора на пластик, стекло, макулатура и алюминий.

Переработка твердых отходов, образующихся при утилизации бытового мусора, осуществляется с использованием физических, физико-химических и химических способов, в основе которых лежат видовая сепарация и последующая переработка по специальным технологиям разделенных по видам отходов с получением вторичных материальных ресурсов.

Часть отходов, не подлежащих утилизации по технологическим или экономическим причинам, может сжигаться с получением энергетических ресурсов. При сжигании отходов необходимо обеспечивать многостадийную очистку продуктов горения до требований государственных санитарных норм.

При захоронении не утилизируемых и негорючих отходов на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) также необходимо руководствоваться принятыми санитарными нормами, учитывая их токсичность, пожароопасность и допустимые нормы для совместного захоронения с ТБО.

Например, метод утилизации люминесцентных источников света начинается с их сбора и последующей транспортировки на предприятия, которые занимаются демеркуризацией. На практике использованные лампы всех типов должны сдаваться в пункты приема подобных отходов.

Производственные организации и коммерческие структуры обязаны заключать договоры с переработчиками дневных источников освещения.

### **6.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Лаборатория расположена в городе Томск с континентально-циклоническим климатом, и такие природные явления, как землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д., в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и диверсия.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы и метели. В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения под землей. Низкие температуры могут привести к авариям систем теплоснабжения. В случае переморозки труб должны быть предусмотрены запасные обогреватели. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

В последнее время, в связи с внешней политикой страны, возможны проявления диверсии. Угрозы могут быть как ложными, так и действительными, поэтому необходимы меры предосторожности по этому поводу. В качестве мер безопасности могут быть предприняты следующие действия: установка системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны, сохранение конфиденциальной информации об охранной системе. Необходимо так же проводить информирование должностных лиц и тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

## Заключение

В ходе проделанной работы были исследованы спектры молекулы изотополога  $C_2D_4$  в диапазоне  $450-750\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{10}$  и  $2900-3600\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$ . С помощью метода комбинационных разностей найдено 1247 колебательно-вращательных энергий для  $\nu_{10}$ , 529 энергий для  $\nu_5+\nu_{12}$  и 181 для  $\nu_6+\nu_{11}$ , что в свою очередь соответствует 5040, 2080 и 2415 колебательно-вращательным переходам для  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  соответственно. Максимальные значения пар квантовых чисел  $J^{\max}$  и  $K_a^{\max}$  для каждой из полос  $\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  равны 36 и 22, 22 и 12 и 30 и 20 соответственно. Знание разброса в значениях верхних уровней для  $\nu_5+\nu_{12}$  ( $P$ -,  $Q$ -,  $R$ -ветви) (см., например, табл. 8, колонка 5) позволило установить экспериментальную погрешность, которая составила  $0,0006\text{ см}^{-1}$ .

В результате решения обратной задачи с использованием гамильтониана Уотсона впервые получены спектроскопические параметры колебательных состояний ( $\nu_{10} = 1$ ), ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) и ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ ) исследуемой молекулы, что позволяет воспроизводить вращательные уровни энергии с погрешностью  $0,13 \cdot 10^{-2}\text{ см}^{-1}$ . Исходя из результатов, полученных в данном исследовании, можно сделать вывод, что для воспроизведения энергий (для  $K_a \leq 12$ ,  $J \leq 22$ ) для полос  $\nu_5+\nu_{12}$  и  $\nu_6+\nu_{11}$  с точностью, близкой к экспериментальной, достаточно использовать модель эффективного гамильтониана без учета резонансных взаимодействий. Для полосы  $\nu_{10}$  стало возможным рассчитать параметры взаимодействия Кориолиса, которые в сумме со всеми параметрами позволяют воспроизводить экспериментальный спектр с точностью не менее  $d_{rms} = 2,2 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .

Используя теорию изотопозамещения, было теоретически предсказано значение главных вращательных параметров ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ) на примере колебательного состояния ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ). Предсказание параметров позволило упростить процедуру подгонки параметров, тем самым уменьшив количество

затраченного на операцию фитинга времени и увеличив точность параметров, полученных решением обратной спектроскопической задачи.

Было показано, что, используя простейшие соотношения (43)-(44), параметры  $B_\beta$  для основной модификации отличаются в среднем в 0,6 раз от соответствующих параметров  $\tilde{B}_\beta$  для молекулы  $C_2D_4$ , а также, что для дейтерированных молекул эффект изотопозамещения имеет намного более сильное влияние, чем для других случаях изотопозамещения.

## Список публикаций

Тезисы на конференции:

1. Меркулова М.А. Анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения полосы  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне 450 - 750  $cm^{-1}$ //Перспективы развития фундаментальных наук, Томск, 24-27 апреля. - Томск, 2018 - С. 207-210.

2. Fomchenko A.L., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Merkulova M.A., Bauerecker S., Ulenikov O.N. Line position and strengths in the  $\nu_{10}/\nu_7$  bands of the  $C_2D_4$  molecule//The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, September 3rd-7th. - Bizkaia Aretoa - UPV/EHU, 2018 - P.261.

3. Меркулова М.А. Определение энергетической структуры и спектроскопических параметров колебательного состояния ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$ . // Перспективы развития фундаментальных наук, Томск, 21-24 апреля. - Томск, 2020 - С. 174-176.

Статьи:

1. Ulenikov O. N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Fomchenko A.L., Merkulova M.A., G.Ch. Mellau , C. Sydow , S. Bauerecker. Extended high-resolution analysis of the  $\nu_{10}$  band of  $C_2D_4$  //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2018. – Т. 219. – С. 262-273.

2. Зятькова А.Г., Меркулова М.А., Конова Ю.В.. Определение энергетической структуры и спектроскопических параметров колебательного состояния ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$  // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – С. 583-588.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Chesters M. A. et al. The infrared spectra of some deuterium-substituted ethenes chemisorbed on Pt (111) and on a Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst //Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1990. – Т. 54. – С. 739-748.
2. Wang X. et al. Twisted Triplet Ethylene: Anharmonic Frequencies and Spectroscopic Parameters for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>, and <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> //The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Т. 118. – №. 35. – С. 7560-7567.
3. Conn G. K. T., Twigg G. H. Infra-red analysis applied to the exchange reaction between ethylene and deuterioethylene //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1939. – Т. 171.
4. Allen Jr H. C., Plyler E. K. The Structure of Ethylene from Infrared Spectra //Journal of the American Chemical Society. – 1958. – Т. 80. – №. 11. – С. 2673-2676.
5. Ohashi N., Kawaguchi K., Hirota E. Diode laser spectroscopy of the  $\nu_{11}$  band of ethylene-d<sub>4</sub> //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1981. – Т. 85. – №. 2. – С. 427-441.
6. Duncan JL, HamiltonE, FaytA, Van LerbergheD, Hegelund F. High resolution infrared spectrum and rotational constants of ethylene-D<sub>4</sub>. MolPhys 1981;43:737–52.
7. Harper J., Duncan J. L. High resolution analysis of the infrared active  $\nu_7$  wagging fundamental of C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>: Effects of indirect interaction with the inactive torsion vibration //Molecular Physics. – 1982. – Т. 46. – №. 1. – С. 139-149.
8. Duncan J. L., Ferguson A. M. Local mode and normal mode interpretations of the CH and CD stretching vibrational manifolds in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> //The Journal of chemical physics. – 1988. – Т. 89. – №. 7. – С. 4216-4226.
9. Duncan J. L. The  $\nu_5+\nu_9$  carbon-deuterium stretching combination band of ethylene-D<sub>4</sub>: a case of almost exact accidental degeneracy of vibration levels //Molecular Physics. – 1994. – Т. 83. – №. 1. – С. 159-169.

10. Goh K. L. et al. High-resolution FTIR spectroscopy of the  $\nu_{11}$  and  $\nu_2+\nu_7$  bands of ethylene- $d_4$  //Molecular Physics. – 2000. – Т. 98. – №. 9. – С. 583-587.
11. Hegelund F. The Raman spectrum of the  $2200\text{ cm}^{-1}$  wavenumber region of gaseous ethylene- $d_4$  //Journal of Raman Spectroscopy. – 1979. – Т. 8. – №. 2. – С. 95-102.
12. Mompean F. J. et al. The Raman spectrum of  $C_2D_4$  near  $1000\text{ cm}^{-1}$ : The Coriolis coupled  $\nu_3$  and  $\nu_6$  bands //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1986. – Т. 116. – №. 1. – С. 48-57.
13. Tan T. L. et al. Rovibrational constants of the ground and  $\nu_{12} = 1$  states of  $C_2D_4$  by high-resolution synchrotron FTIR spectroscopy //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2014. – Т. 303. – С. 42-45.
14. Ulenikov O. N. et al. High resolution analysis of  $C_2D_4$  in the region of  $600\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. – Т. 182. – С. 55-70.
15. Fomchenko A. L. et al. Determination of the Ground Vibrational State Parameters of the  $C_2D_4$  Molecule //Russian Physics Journal. – 2016. – Т. 59. – №. 3. – С. 387-391.
16. Ulenikov O. N. et al. First study of the ro-vibrational structure of the g-symmetry vibrational states of  $C_2D_4$  from the analysis of hot bands: The  $\nu_7+\nu_{10}^-$  and  $\nu_{10}^+\nu_{12}^-\nu_{10}$  bands //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2017. – Т. 187. – С. 178-189.
17. Rabia'tul A'dawiah, T.L. Tan. The  $\nu_7+\nu_8$  and  $\nu_4+\nu_8$  interacting bands of  $C_2D_4$  by high-resolution FTIR spectroscopy // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2019. – Т. 363. – С. 1-6.
18. Макушкин Ю. С. и др. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: В 2 ч.. Ч. 1. – 1990.
19. Макушкин Ю. С. и др. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: В 2 ч.. Ч. 2. – 1990.

20. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. – 1969.
21. Papoušek D., Aliev M. R. Molecular vibrational-rotational spectra. – 1982.
22. H.H.Nielsen. The Vibration-Rotation Energies of Molecules / Reviews of modern physics. V. 23. – N. 2. – 1951. – p. 90 – 96.
23. Watson. J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules // J. Chem. Phys. – 1967. –V. 46 – pp.1935-1949.
24. Выков А. Д., Makushkin Y. S., Ulenikov O. N. On the displacements of centres of vibration-rotation lines under isotope substitution in polyatomic molecules //Molecular Physics. – 1984. – Т. 51. – №. 4. – С. 907-918.
25. Щербакова А.П., Быков А.Д., Науменко О.В., Саница Л.Н. Спектральный логический обработчик для научных работников. Программный комплекс // Институт оптики атмосферы СО РАН. – Томск: - 2013. – 37 С.
26. Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M., et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2003. V. 82. P. 5 – 44.
27. Mose A-K, Hegelund F, Nicolaisen FM. The High-Resolution infrared spectrum of ethylene- $d_4$  below  $1200\text{ cm}^{-1}$ . J Mol Spectrosc 1989;137:286–95.
28. Albert S, Albert Keppler K, Quack M. High resolution Fourier transform infrared spectroscopy. In: Quack M, Merkt F, editors. Handbook of high-resolution spectroscopy, 2. NY: John Wiley&Sons, Ltd, Chichester; 2011. p. 965-1019.
29. Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Gromova OV, Quack M, Mellau GCh, Sydow C, Bauerecker S. Extended analysis of the high resolution FTIR spectrum of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  in the region of the  $\nu_2$  band: Line positions, strengths, and pressure broadening widths J Quant Spectrosc Radiat Transfer 2018;210:141–55.
30. Rothman LS, Gordon IE, Babikov Y, Barbe A, Benner D, Bernath PF, et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database. J Quant Spectrosc Radiat Transf 2013;130:4-50.

31. Maki AG, Wells JS. Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements (version 1.3). Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology; 1998.
32. Hu S–M, Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Onopenko GA, He S–G, Lin H, Cheng J– X, Zhu Q–S. High–resolution Fourier–transform intracavity laser absorption spectroscopy of D<sub>2</sub>O in the region of the  $4\nu_1 + \nu_3$  band. *J Mol Spectrosc* 2002;212:89–95.
33. Howard B.J. The molecular Hamiltonian / B.J. Howard, R.E. Moss // *Mol. Phys.* – 1970. – Vol. 19. – P. 433-450.
34. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. 2-е изд.- М.: Наука, 1972 – 699 с.
35. Ulenikov O. N. et al. High resolution study of the  $\nu_5 + \nu_{12}$  band of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> // *Molecular Physics.* – 2010. – Т. 108. – №. 5. – С. 637-647.

Приложение А. Переходы, соответствующие полосе  $\nu_{10}$

Таблица 26. Переходы, соответствующие полосе  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2D_4$

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
20 16 4	21 17 5	500,06025	48,0	-7
27 13 14	28 14 15	500,52325	69,4	-9
17 17 0	18 18 1	500,81382	29,6	-7
22 15 7	23 16 8	500,85897	49,0	-9
29 12 17	30 13 18	501,12608	83,4	9
24 14 10	25 15 11	501,53261	62,6	-6
31 11 20	32 12 21	501,65058	96,9	9
19 16 3	20 17 4	501,65364	43,1	7
26 13 13	27 14 14	502,19814	61,1	-9
21 15 6	22 16 7	502,46037	40,6	-9
28 12 16	29 13 17	502,81407	80,1	9
23 14 9	24 15 10	503,17484	55,9	-7
18 16 2	19 17 3	503,23380	37,7	7
30 11 19	31 12 20	503,35989	89,9	9
25 13 12	26 14 13	503,86116	56,5	-8
20 15 5	21 16 6	504,05677	37,2	-4
27 12 15	28 13 16	504,49365	74,8	1
17 16 1	18 17 2	504,80051	31,3	4
22 14 8	23 15 9	504,80433	50,3	-6
29 11 18	30 12 19	505,06000	90,3	9
24 13 11	25 14 12	505,51202	52,9	5
31 10 21	32 11 22	505,61854	96,8	6
19 15 4	20 16 5	505,64373	30,5	6
26 12 14	27 13 15	506,16337	71,1	0
16 16 0	17 17 1	506,35340	28,0	-8
21 14 7	22 15 8	506,42058	46,0	-3
28 11 17	29 12 18	506,74978	81,9	7
23 13 10	24 14 11	507,15063	46,3	8
18 15 3	19 16 4	507,21918	25,7	4
30 10 20	31 11 21	507,31816	94,6	5

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
25 12 13	26 13 14	507,82215	62,1	0
20 14 6	21 15 7	508,02367	40,6	-1
27 11 16	28 12 17	508,40855	83,2	5
22 13 9	23 14 10	508,77662	41,5	2
17 15 2	18 16 3	508,78197	21,6	2
29 10 20	30 11 19	508,99796	93,9	5
29 10 19	30 11 20	509,00940	94,3	1
24 12 12	25 13 13	509,46961	59,7	0
19 14 5	20 15 6	509,61335	35,4	-7
26 11 15	27 12 16	510,09660	78,4	0
16 15 1	17 16 2	510,33164	17,6	-2
21 13 8	22 14 9	510,38980	35,3	5
28 10 18	29 11 19	510,69186	92,4	0
23 12 11	24 13 12	511,10520	52,5	9
18 14 4	19 15 5	511,18930	32,2	9
25 11 14	26 12 15	511,75032	83,0	9
15 15 0	16 16 1	511,86769	16,1	1
20 13 7	21 14 8	511,98991	29,3	3
27 10 17	28 11 18	512,36451	89,2	2
22 12 10	23 13 11	512,72854	48,6	5
17 14 3	18 15 4	512,75158	27,0	-9
24 11 13	25 12 14	513,41081	68,9	5
19 13 6	20 14 7	513,57683	24,9	8
26 10 16	27 11 17	514,02713	72,1	3
16 14 2	17 15 3	514,29994	21,8	-1
21 12 9	22 13 10	514,33938	41,5	7
28 9 19	29 10 20	514,61043	86,6	0
23 11 12	24 12 13	515,03833	47,3	7
18 13 5	19 14 6	515,15042	20,5	3
25 10 16	26 11 15	515,67916	71,8	2
15 14 1	16 15 2	515,83428	18,6	3
20 12 8	21 13 9	515,93742	37,6	9
27 9 18	28 10 19	516,28542	72,8	3

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
22 11 11	23 12 12	516,65924	40,9	7
17 13 4	18 14 5	516,71042	18,7	8
29 8 22	30 9 21	516,86686	87,3	7
29 8 21	30 9 22	517,02369	96,3	3
24 10 14	25 11 15	517,32072	66,8	6
14 14 0	15 15 1	517,35449	14,8	2
19 12 7	20 13 8	517,52247	32,9	7
26 9 17	27 10 18	517,94088	70,5	0
16 13 3	17 14 4	518,25672	15,0	-6
21 11 10	22 12 11	518,26822	34,4	8
28 8 21	29 9 20	518,54904	94,4	-3
23 10 13	24 11 14	518,95106	56,4	9
18 12 6	19 13 7	519,09431	30,0	2
25 9 16	26 10 17	519,58649	63,5	-8
15 13 2	16 14 3	519,78922	11,6	3
20 11 9	21 12 10	519,86467	30,2	1
27 8 20	28 9 19	520,20793	92,9	8
22 10 12	23 11 13	520,56991	51,6	4
17 12 5	18 13 6	520,65277	24,9	3
24 9 15	25 10 16	521,22228	56,3	2
14 13 1	15 14 2	521,30772	8,3	3
19 11 8	20 12 9	521,44832	25,9	2
26 8 19	27 9 18	521,85466	90,9	6
21 10 11	22 11 12	522,19766	46,6	9
16 12 4	17 13 5	522,81211	19,7	-2
13 13 0	14 14 1	522,84765	7,2	2
23 9 14	24 10 15	522,17676	52,5	1
18 11 7	19 12 8	523,01886	21,6	9
28 7 21	29 8 22	523,11803	92,5	4
25 8 18	26 9 17	523,49101	86,9	3
15 12 3	16 13 4	523,72876	18,6	7
20 10 10	21 11 11	523,77130	40,8	3
22 9 13	23 10 14	524,46222	46,6	-6

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
17 11 6	18 12 7	524,57614	17,1	-5
24 8 17	25 9 16	525,11756	84,6	5
14 12 2	15 13 3	525,24603	13,7	4
19 10 9	20 11 10	525,35330	36,5	2
26 7 20	27 8 19	525,69700	94,0	6
26 7 19	27 8 20	526,02714	85,5	5
21 9 12	22 10 13	526,06549	40,8	0
16 11 5	17 12 6	526,11992	14,8	-6
23 8 16	24 9 15	526,73448	82,9	3
13 12 1	14 13 2	526,74933	11,7	2
18 10 8	19 11 9	526,92245	31,2	6
25 7 19	26 8 18	527,35874	84,2	3
15 11 4	16 12 5	527,65009	11,1	-6
20 9 11	21 10 12	527,65716	36,0	7
12 12 0	13 13 1	528,23844	9,7	0
22 8 15	23 9 14	528,34175	78,1	9
17 10 7	18 11 8	528,47856	28,3	0
26 6 21	27 7 20	528,72742	94,7	-9
24 7 18	25 8 17	528,99460	88,1	9
24 7 17	25 8 18	529,10729	83,7	0
14 11 3	15 12 4	529,16648	8,2	8
19 9 10	20 10 11	529,23634	44,9	9
21 8 14	22 9 13	529,93901	60,9	2
16 10 6	17 11 7	530,02137	23,7	-9
23 7 17	24 8 16	530,61151	77,4	7
13 11 2	14 12 3	530,66888	7,0	0
18 9 9	19 10 10	530,80388	26,0	9
26 6 20	27 7 21	531,40607	96,2	-7
20 8 13	21 9 12	531,52490	57,8	9
15 10 5	16 11 6	531,55070	21,6	-2
12 11 1	13 12 2	532,15722	6,1	8
22 7 16	23 8 15	532,21359	82,9	-4
22 7 15	23 8 16	532,24770	74,1	-7

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
17 9 8	18 10 9	532,35849	21,3	1
25 6 19	26 7 20	532,48302	95,6	-3
24 6 19	25 7 18	532,53874	92,1	-5
14 10 4	15 11 5	533,06637	16,3	1
19 8 12	20 9 11	533,10035	45,4	1
11 11 0	12 12 1	533,63143	3,0	0
24 6 18	25 7 19	533,69407	94,0	-4
21 7 15	22 8 14	533,80329	70,9	7
21 7 14	22 8 15	533,82115	79,8	9
16 9 7	17 10 8	533,90008	20,2	-1
24 5 20	25 6 19	533,91136	95,8	-4
23 6 18	24 7 17	534,28787	88,7	-2
13 10 3	14 11 4	534,56813	14,8	5
18 8 10	19 9 11	534,66409	41,3	7
23 6 17	24 7 18	535,01176	91,7	-7
20 7 14	21 8 13	535,38194	78,7	5
20 7 13	21 8 14	535,39096	66,2	0
15 9 6	16 10 7	535,42847	16,5	7
22 6 17	23 7 16	535,96956	89,2	-1
12 10 2	13 11 3	536,05597	11,6	7
17 8 9	18 9 10	536,21595	37,5	6
22 6 16	23 7 17	536,32533	95,6	0
23 5 19	24 6 18	536,39811	92,0	-3
14 9 5	15 10 6	536,94340	14,1	8
19 7 12	20 8 13	536,95437	74,6	9
11 10 1	12 11 2	537,52963	9,8	-9
16 8 8	17 9 9	537,75565	38,8	-9
13 9 4	14 10 5	538,44462	12,9	5
18 7 11	19 8 12	538,50954	59,2	3
22 5 18	23 6 17	538,63819	91,7	-7
10 10 0	11 11 1	538,98905	8,2	3
15 8 7	16 9 8	539,28232	28,9	-4
20 6 14	21 7 15	539,34911	66,2	-2

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
12 9 3	13 10 4	539,93204	9,9	6
17 7 10	18 8 11	540,05440	45,2	6
21 5 17	22 6 16	540,67657	85,8	-5
14 8 6	15 9 7	540,79607	26,7	1
19 6 1	20 7 14	540,85825	81,9	5
23 5 18	24 6 19	541,23624	96,5	-3
11 9 2	12 10 3	541,40543	8,2	-4
16 7 9	17 8 10	541,58966	33,2	-5
22 5 17	23 6 18	542,02578	89,6	-2
13 8 5	14 9 6	542,29657	25,2	3
18 6 13	19 7 12	542,33485	77,9	5
20 5 16	21 6 15	542,55648	89,0	-7
22 12 10	22 13 9	542,72774	62,6	8
10 9 1	11 10 2	542,86467	6,2	0
21 5 16	22 6 17	542,96704	94,8	-4
15 7 8	16 8 9	543,11306	31,6	6
12 8 4	13 9 5	543,78345	21,6	2
17 6 1	18 7 12	543,89838	76,0	8
20 5 15	21 6 16	544,04987	84,9	-9
9 9 0	10 10 1	544,30959	4,2	0
19 5 15	20 6 14	544,31689	79,1	8
14 7 7	15 8 8	544,62445	26,5	6
11 8 3	12 9 4	545,25656	17,4	-5
16 6 1	17 7 11	545,41701	72,4	-2
18 5 14	19 6 13	545,98956	86,4	0
13 7 6	14 8 7	546,12321	23,4	7
18 5 13	19 6 14	546,55647	80,6	3
10 8 2	11 9 3	546,71560	17,5	3
15 6 9	16 7 10	546,92939	72,1	-6
12 7 5	13 8 6	547,60895	22,3	9
17 5 12	18 6 13	547,92870	85,0	9
9 8 1	10 9 2	548,16048	14,5	8
14 6 8	15 7 9	548,43324	68,0	8

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
11 7 4	12 8 5	549,08133	18,3	-1
16 5 11	17 6 12	549,34840	73,3	-3
8 8 0	9 9 1	549,59105	12,0	1
13 6 7	14 7 8	549,92634	42,4	5
10 7 3	11 8 4	550,54005	17,3	4
15 5 10	16 6 11	550,79698	80,9	9
12 6 6	13 7 7	551,40918	40,8	2
9 7 2	10 8 3	551,98482	14,4	4
14 5 9	15 6 10	552,26050	67,6	0
11 6 5	12 7 6	552,87949	38,3	-3
8 7 1	9 8 2	553,41543	14,7	4
13 5 8	14 6 9	553,72912	77,1	8
15 4 12	16 5 11	554,07916	90,0	5
10 6 4	11 7 4	554,33696	35,5	6
7 7 0	8 8 1	554,83171	13,0	6
12 5 7	13 6 8	555,19603	63,6	8
15 4 11	16 5 12	555,24474	87,2	7
14 4 11	15 5 10	555,75151	89,1	1
9 6 3	10 7 4	555,78107	34,5	9
14 4 10	15 5 11	556,45064	89,7	4
11 5 6	12 6 7	556,65692	75,0	-8
8 6 2	9 7 3	557,21147	33,2	2
13 4 9	14 5 10	557,74149	89,1	3
7 6 1	8 7 2	558,62784	31,5	1
12 4 9	13 5 8	558,87805	85,8	6
12 4 8	13 5 9	559,09238	85,6	1
9 5 4	10 6 5	559,54943	44,1	3
6 6 0	7 7 1	560,02991	27,6	5
11 4 7	12 5 8	560,48128	85,3	-7
8 5 3	9 6 4	560,97842	39,3	3
10 4 6	11 5 7	561,89051	84,7	6
24 7 18	24 8 17	561,98771	86,4	2
7 5 2	8 6 3	562,39420	40,0	6

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
9 4 5	10 5 6	563,30746	84,3	7
6 5 1	7 6 2	563,79621	37,1	0
8 4 4	9 5 5	564,72352	82,3	7
5 5 0	6 6 1	565,18406	36,6	8
5 4 1	6 5 2	568,91919	64,9	8
4 4 0	5 5 1	570,29277	63,4	0
28 9 20	29 8 21	576,38687	94,9	9
33 13 21	34 12 22	581,46040	97,4	9
15 5 11	16 4 12	584,01184	95,6	0
31 13 19	32 12 20	585,22880	95,1	6
19 7 13	20 6 14	585,70558	94,3	0
16 6 11	17 5 12	587,08214	97,2	-5
28 12 17	29 11 18	587,42649	93,1	3
18 7 12	19 6 13	587,53386	89,0	4
13 5 9	14 4 10	588,20251	94,7	9
15 6 10	16 5 11	588,91648	97,1	3
17 7 11	18 6 12	589,29956	93,3	5
25 11 15	26 10 16	589,45247	93,9	6
19 8 12	20 7 13	589,50376	97,9	0
23 10 14	24 9 15	589,56528	97,5	2
21 9 13	22 8 14	589,58627	96,4	-3
12 5 8	13 4 9	590,07360	97,9	0
14 6 9	15 5 10	590,66393	96,3	7
16 7 10	17 6 11	591,01188	96,7	-4
18 8 11	19 7 12	591,21719	97,6	9
22 10 13	23 9 14	591,31156	96,6	0
20 9 12	21 8 13	591,31494	94,4	6
11 5 7	12 4 8	591,82581	94,7	-1
13 6 8	14 5 9	592,34228	95,1	2
15 7 9	16 6 10	592,67871	92,4	2
17 8 10	18 7 11	592,89575	97,2	6
23 11 13	24 10 14	592,95647	97,6	4
19 9 11	20 8 12	593,01093	90,7	3

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
21 10 12	22 9 13	593,03058	95,4	4
12 6 7	13 5 8	593,96500	95,5	6
14 7 8	15 6 9	594,30666	96,5	7
16 8 9	17 7 10	594,54288	92,7	0
22 11 12	23 10 13	594,67349	95,4	8
18 9 10	19 8 11	594,67995	87,4	5
20 10 11	21 9 12	594,72317	93,6	6
9 5 5	10 4 6	595,06784	96,4	0
11 6 6	12 5 7	595,54206	95,1	7
13 7 7	14 6 8	595,89982	92,8	9
15 8 8	16 7 9	596,15831	89,9	-1
23 12 12	24 11 13	596,25145	98,0	0
17 9 9	18 8 10	596,32120	85,6	3
21 11 11	22 10 12	596,36722	93,9	4
19 10 10	20 9 11	596,39075	93,2	5
12 7 6	13 6 7	597,46217	89,0	3
14 8 7	15 7 8	597,74635	90,6	4
16 9 8	17 8 9	597,93683	77,5	-1
18 10 9	19 9 10	598,03398	93,5	2
20 11 10	21 10 11	598,03805	93,3	8
9 6 4	10 5 5	598,58538	97,0	7
4 4 1	5 3 2	598,73613	76,7	-4
11 7 5	12 6 6	598,99453	88,4	-7
32 18 15	33 17 16	599,16042	86,3	-6
13 8 6	14 7 7	599,30811	91,2	5
15 9 7	16 8 8	599,52770	85,8	0
21 12 10	22 11 11	599,62747	97,5	0
17 10 8	18 9 9	599,65393	93,1	0
19 11 9	20 10 10	599,68690	93,3	4
15 4 11	15 3 12	600,47397	56,8	7
7 3 4	7 2 5	600,87203	69,9	-8
30 7 23	30 6 24	600,98992	84,0	1
14 9 6	15 8 7	601,09370	3,3	-5

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
18 11 8	19 10 9	601,31339	4,5	0
5 3 3	5 2 4	602,02406	18,9	-4
9 3 7	9 2 8	602,40151	48,6	-5
13 9 5	14 8 6	602,63931	4,7	4
15 2 13	15 1 14	602,65044	18,4	9
10 3 8	10 2 9	602,65904	76,4	6
12 2 10	11 3 9	602,71635	104,7	2
3 2 1	2 1 2	602,76719	78,3	4
12 4 8	12 3 9	602,77841	43,9	-6
15 10 6	16 9 7	602,82568	3,7	-5
21 13 9	22 12 10	602,82568	3,7	-5
10 2 9	10 1 10	602,90565	74,1	2
25 15 11	26 14 12	602,94811	73,7	2
11 3 9	11 2 10	602,99714	38,4	5
4 2 3	3 1 2	603,18509	97,5	-4
20 3 17	20 2 18	603,38132	14,6	1
12 3 10	12 2 11	603,42056	39,0	5
11 4 7	11 3 8	603,44528	38,2	-5
40 9 31	39 10 30	603,45653	54,9	0
16 2 14	16 1 15	603,91737	70,8	2
13 3 11	13 2 12	603,92928	55,1	-2
16 3 13	15 4 12	604,35865	125,6	5
4 2 2	3 1 3	604,37068	83,2	4
13 4 10	13 3 11	604,62364	18,9	-3
11 4 8	11 3 9	604,68017	51,5	-5
14 4 11	14 3 12	604,68516	11,2	1
21 3 18	21 2 19	604,69703	13,8	-4
10 4 7	10 3 8	604,77114	43,9	-4
8 4 4	8 3 5	604,77817	46,7	0
15 4 12	15 3 13	604,82149	64,3	1
37 9 28	37 8 29	604,83626	80,5	3
6 2 5	5 1 4	604,87356	53,2	-5
8 4 5	8 3 6	605,00966	45,3	-3

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
16 5 11	16 4 12	605,02436	35,8	5
7 4 3	7 3 4	605,02436	35,8	-2
17 2 15	17 1 16	605,19123	20,2	-2
4 4 0	4 3 1	605,42561	71,5	-5
13 2 12	13 1 13	605,56655	48,1	1
18 4 15	18 3 16	605,75035	66,1	-1
3 3 1	2 2 0	605,94219	64,2	-3
3 3 0	2 2 1	605,95477	90,2	1
14 2 13	14 1 14	606,53104	30,5	-2
26 7 19	26 6 20	606,65508	26,1	9
16 5 12	16 4 13	606,69976	29,1	-3
9 2 8	8 1 7	606,86433	89,8	-4
33 7 26	32 8 25	607,04093	79,6	-4
37 8 30	37 7 31	607,14192	29,4	4
4 3 2	3 2 1	607,15651	41,4	-5
22 15 8	23 14 9	607,46737	55,8	-6
14 11 4	15 10 5	607,61870	17,2	-2
20 14 7	21 13 8	607,61870	17,2	1
11 5 6	11 4 7	607,73163	15,5	-3
25 7 18	25 6 19	607,83045	34,2	7
10 5 5	10 4 6	608,00385	0,5	1
10 5 6	10 4 7	608,06035	30,0	-6
6 2 4	5 1 5	608,11652	75,4	5
15 2 13	14 3 12	608,12691	113,1	1
9 5 5	9 4 6	608,24871	23,0	-7
5 3 3	4 2 2	608,30857	59,2	-5
35 7 29	35 6 30	608,37369	79,9	-1
18 3 15	17 4 14	608,37833	59,4	-5
8 5 3	8 4 4	608,40449	23,6	-2
8 5 4	8 4 5	608,41531	20,1	8
5 3 2	4 2 3	608,50120	57,4	-3
7 5 3	7 4 4	608,55649	12,3	4
33 8 26	33 7 27	608,56389	74,7	3

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
6 5 1	6 4 2	608,67412	16,3	0
27 7 21	27 6 22	608,68577	13,8	-8
5 5 1	5 4 2	608,77252	74,4	-3
5 5 0	5 6 1	608,77252	74,4	-2
24 7 17	24 6 18	608,85713	70,5	2
21 15 7	21 14 8	609,10717	67,9	-7
34 9 25	34 8 26	609,39731	34,4	2
23 7 16	23 6 17	609,74190	34,7	-5
6 3 3	6 2 4	609,81575	93,2	-2
24 7 18	24 6 19	610,01487	53,6	7
30 8 23	30 7 24	610,11367	75,7	-6
14 2 13	14 1 14	610,25113	110,5	8
7 3 5	7 2 6	610,31793	15,6	6
19 3 16	19 2 17	610,34998	39,5	-3
28 8 20	28 7 21	610,38681	58,7	6
23 7 17	23 6 18	610,49538	48,0	-2
4 4 0	4 3 1	610,64532	16,6	-9
4 4 1	4 3 1	610,64532	16,6	-4
29 8 22	29 7 23	610,70114	61,4	4
22 7 16	22 6 17	610,97575	58,7	8
12 6 7	12 5 8	611,07340	5,9	-1
8 3 6	8 2 7	611,13530	55,0	-2
21 7 14	21 6 15	611,15679	52,1	3
7 3 4	7 2 5	611,19021	96,6	2
11 6 5	11 5 6	611,29362	6,0	4
28 8 21	28 7 22	611,29836	38,9	2
11 6 6	11 5 7	611,29857	9,9	0
27 8 19	27 7 20	611,30799	86,6	9
21 7 15	21 6 16	611,44226	14,2	-1
10 6 4	10 5 5	611,49635	6,4	7
33 9 25	33 8 26	611,63656	63,3	-4
20 7 13	20 6 14	611,72305	8,5	-9
9 3 7	9 2 8	611,82384	26,3	-4

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
20 7 14	20 6 15	611,89079	39,3	3
7 6 2	7 5 3	611,95460	6,7	-2
7 6 1	7 5 2	611,95460	6,7	-2
16 2 15	16 1 16	611,99572	81,5	2
23 2 21	23 1 22	612,11220	23,5	0
21 16 6	21 15 7	612,17144	1,9	7
19 7 12	19 6 13	612,22068	7,9	-1
19 7 13	19 6 14	612,31357	2,6	-7
32 9 24	32 8 25	612,34650	46,3	-5
17 14 4	17 13 5	612,44129	72,8	1
26 8 19	26 9 20	612,47849	45,3	-1
31 9 22	31 8 23	612,60731	59,7	1
18 7 11	18 8 12	612,65982	9,2	-3
18 7 12	18 6 13	612,70976	7,2	-6
25 8 17	25 7 18	612,82183	30,0	9
11 3 9	11 2 10	612,85945	52,5	-4
31 9 23	31 8 24	613,04512	20,9	-1
24 2 22	24 1 23	613,15626	105,9	-1
12 3 10	12 4 11	613,24492	76,7	-2
16 7 9	16 6 10	613,40266	4,0	5
16 7 10	16 6 11	613,41429	6,2	-6
24 8 16	24 7 15	613,45267	7,5	3
30 9 21	30 8 22	613,45267	7,5	0
13 3 11	13 2 12	613,57425	65,2	-6
24 8 17	24 7 18	613,58404	31,9	-5
15 7 8	15 6 9	613,71831	7,1	7
15 7 9	15 6 10	613,72314	7,8	-4
14 7 7	14 6 8	614,00154	7,3	-1
23 8 15	23 7 16	614,02176	42,9	5
23 8 16	23 7 17	614,09655	30,9	-3
19 2 17	19 1 18	614,17195	87,8	0
13 7 7	13 8 8	614,25817	10,4	-4
13 7 6	13 6 7	614,25817	10,4	6

Таблица 26 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
7 4 3	6 3 4	614,29423	46,2	-2
29 9 21	29 8 22	614,37869	39,9	3
12 7 6	12 6 7	614,48774	11,9	-1
12 7 5	12 6 6	614,48774	11,9	3
11 7 5	11 6 6	614,69422	11,4	7
11 7 4	11 6 5	614,69422	11,4	8
10 7 3	10 6 4	614,87711	11,6	0
10 7 4	10 6 5	614,87711	11,6	0
28 9 19	28 8 20	614,88644	41,6	7
21 8 14	21 7 15	615,03014	10,9	3
9 7 3	9 6 4	615,03976	7,9	-1
9 7 3	9 6 4	615,03976	7,9	-1
9 7 2	9 6 3	615,03976	7,9	-1
8 7 1	8 6 2	615,18323	5,5	2
8 7 2	8 6 3	615,18323	5,5	2
5 5 0	4 4 1	615,29108	31,0	-4
5 5 1	4 4 0	615,29108	31,0	-4
7 7 0	7 6 1	615,30765	2,4	1
7 7 1	7 6 2	615,30765	2,4	1
8 4 5	7 3 4	615,37100	40,5	4
9 2 7	8 1 8	615,43262	47,0	6
20 8 13	20 7 14	615,44916	30,9	-3
8 4 4	7 3 5	615,48988	35,1	1
15 14 2	16 13 3	615,56859	83,5	-4
19 8 11	19 7 12	615,83439	24,8	-1
19 8 12	19 7 13	615,84003	37,4	-1
10 3 7	9 2 8	616,02175	45,9	0
26 9 17	26 8 18	616,12636	50,8	-1
26 9 18	26 8 19	616,16113	26,3	0
37 11 27	37 10 28	616,25634	76,9	1
37 7 30	36 8 29	616,44676	70,6	-2
6 5 2	5 4 1	616,50625	15,2	5
6 5 1	5 4 2	616,50625	15,2	3

Приложение Б. Переходы, соответствующие полосе  $\nu_5^+ \nu_{12}$

Таблица 27. Переходы, соответствующие полосе  $\nu_5^+ \nu_{12}$  молекулы  $C_2D_4$

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
3 0 3	4 1 4	3379,9963	72,4	-9
3 1 3	4 0 4	3382,4261	68,6	-3
4 0 4	5 1 5	3379,0588	68,4	0
4 1 4	5 2 3	3373,0414	78,1	7
5 0 5	6 1 6	3378,1323	66,0	0
5 1 5	6 0 6	3379,5876	51,1	1
6 0 6	7 1 7	3377,1895	55,0	1
6 1 6	7 0 7	3378,2343	49,9	3
7 0 7	8 1 8	3376,2146	34,9	4
7 1 7	8 0 8	3376,9349	33,4	7
8 0 8	9 1 9	3375,2012	50,8	-4
8 1 8	9 0 9	3375,6833	54,3	6
9 0 9	10 1 10	3374,1541	51,7	4
9 1 9	10 0 10	3374,4788	24,1	-3
10 0 10	11 1 11	3373,0771	48,1	-6
10 1 10	11 0 11	3373,2511	42,5	-6
11 0 11	12 1 12	3371,9791	22,0	4
11 1 11	12 0 12	3372,0924	31,1	4
12 0 12	13 1 13	3370,8685	43,3	-3
12 1 12	13 0 13	3370,9370	45,6	-3
13 0 13	14 1 14	3369,7493	45,8	-6
13 1 13	14 0 14	3369,7892	30,4	-6
14 0 14	15 1 15	3368,6248	20,2	-9
14 1 14	15 0 15	3368,6477	45,6	-9
1 1 0	2 2 1	3378,2820	63,0	-2
1 1 1	2 0 2	3385,2929	86,8	1
2 1 1	3 2 2	3377,1655	77,6	8
2 2 1	3 3 0	3373,3784	75,8	-6
3 1 2	4 2 3	3376,1365	80,8	5
3 2 2	4 3 1	3372,0591	74,3	4

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
4 1 3	5 2 4	3375,2012	50,8	1
4 2 3	5 3 2	3370,7090	67,4	-9
5 1 4	6 2 5	3374,3369	77,9	-9
5 2 4	6 3 3	3369,308	76,7	-8
6 1 5	7 2 6	3373,5511	50,2	2
6 2 5	7 3 4	3367,8249	77,9	2
7 1 6	8 2 7	3372,8282	65,3	-6
7 2 6	8 3 5	3366,2247	77,4	1
8 1 7	9 2 8	3372,1350	43,8	4
8 2 7	9 3 6	3364,4654	79,7	4
9 1 8	10 2 9	3371,4514	66,2	-1
9 2 8	10 3 7	3362,4987	71,2	-1
10 1 9	11 2 10	3370,7494	50,9	-2
10 2 9	11 3 8	3360,3007	63,9	-2
11 1 10	12 2 11	3370,0005	61,8	-5
11 2 10	12 3 9	3357,8334	68,2	-5
12 1 11	13 2 12	3369,1913	46,7	-4
12 2 11	13 1 12	3370,6918	25,7	7
13 1 12	14 2 13	3368,3138	60,9	-2
13 2 12	14 3 11	3352,0861	85,9	-2
14 1 13	15 2 14	3367,3762	37,9	4
14 2 13	15 3 12	3348,8142	76,7	4
15 1 14	16 2 15	3366,3862	19,8	3
15 2 14	15 3 13	3372,7085	70,7	3
16 1 15	17 2 16	3365,3650	45,9	1
16 2 15	17 1 16	3365,6400	54,6	-4
18 1 17	19 2 18	3390,2804	82,9	-4
18 1 18	19 2 17	3327,4177	89,2	-7
21 1 20	22 2 21	3395,3667	83,2	-7
21 1 21	22 0 22	3360,8504	55,9	1
2 2 0	3 3 1	3373,3921	75,7	1
5 2 3	6 3 4	3369,7710	69,9	3

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
7 2 5	8 3 6	3367,7446	51,3	3
8 2 6	9 3 7	3367,0596	45,8	6
12 2 10	13 3 11	3364,9919	90,0	2
13 2 11	14 3 12	3364,3914	60,0	2
14 2 12	15 3 13	3363,9468	70,9	5
16 2 14	17 3 15	3363,0059	74,0	5
18 2 16	19 3 17	3361,1866	26,6	6
18 2 17	19 3 16	3334,0548	68,7	6
19 2 17	20 3 18	3360,6175	36,6	-2
19 2 18	20 1 19	3362,2458	52,3	5
20 2 18	21 3 19	3359,7229	52,9	-6
20 2 19	21 1 20	3361,1866	26,6	-6
22 2 21	23 3 20	3318,3610	92,1	5
3 3 0	4 4 1	3368,6248	20,2	5
4 3 1	5 4 2	3367,3297	35,9	3
5 3 2	6 4 3	3366,0482	61,3	3
5 3 3	6 2 4	3386,9242	91,8	4
6 3 3	7 4 4	3364,7880	56,7	4
6 3 4	7 4 3	3364,7349	65,0	-2
7 3 4	8 4 5	3363,5586	64,3	1
7 3 5	8 4 4	3363,4326	64,2	7
8 3 5	9 4 6	3362,3847	57,4	7
8 3 6	9 2 7	3381,5716	89,0	-1
9 3 6	10 4 7	3361,2886	59,1	4
10 3 7	11 4 8	3360,3007	63,9	4
11 3 8	12 4 9	3359,4326	79,8	5
11 3 9	12 4 8	3357,8334	68,2	5
12 3 9	13 4 10	3358,7198	37,5	5
12 3 10	13 4 9	3356,1998	81,0	-7
13 3 10	14 4 11	3358,1371	80,1	2
13 3 11	14 4 10	3354,3979	35,6	2
14 3 11	15 4 12	3357,6788	64,9	-6

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
14 3 12	15 2 13	3369,7094	74,1	-2
15 3 12	16 4 13	3357,3072	82,3	-2
15 3 13	16 2 14	3367,9994	64,3	-2
16 3 13	17 4 14	3356,9713	74,6	-2
16 3 14	17 2 15	3366,1293	74,7	1
17 3 14	18 4 15	3356,8134	84,9	-4
17 3 15	18 4 14	3344,6096	89,9	0
18 3 16	19 2 17	3363,1456	67,4	-1
19 3 17	20 2 18	3361,7987	58,9	0
20 3 18	21 4 17	3334,4609	86,2	-5
22 3 19	22 4 18	3337,0758	52,5	-3
22 3 20	23 4 19	3326,7584	86,0	9
4 4 0	5 5 1	3363,9029	48,7	9
4 4 1	5 5 0	3363,9029	48,7	-5
5 4 1	6 5 2	3362,6110	45,8	-5
5 4 2	6 5 1	3362,6110	45,8	3-7
6 4 2	7 5 3	3361,3136	53,2	-9
6 4 3	7 5 2	3361,3136	53,2	-7
7 4 3	8 5 4	3360,0443	54,4	-9
7 4 4	8 5 3	3360,0443	54,4	9
8 4 4	9 5 5	3358,7732	64,9	-6
8 4 5	9 5 4	3358,7626	32,6	9
9 4 5	10 5 6	3357,5147	57,1	7
9 4 6	10 5 5	3357,4875	70,2	-9
10 4 6	11 5 7	3356,2857	45,5	-9
10 4 7	11 5 6	3356,2150	70,5	9
11 4 7	12 5 8	3355,0825	74,2	-7
11 4 8	12 5 7	3354,9415	72,2	7
12 4 8	13 5 9	3353,9340	76,3	9
12 4 9	13 5 8	3353,6574	74,6	-8
13 4 9	14 5 10	3352,8585	74,5	-4
13 4 10	14 5 9	3352,3502	73,2	1

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
14 4 10	15 5 11	3351,8818	76,3	4
14 4 11	15 5 10	3351,0001	78,1	-6
15 4 11	16 5 12	3351,0326	69,7	9
15 4 12	16 5 11	3349,5824	80,8	5
16 4 12	17 5 13	3350,3349	78,5	6
5 5 0	6 6 1	3359,2290	37,4	6
5 5 1	6 6 0	3359,2290	37,4	0
6 5 1	7 6 2	3357,9394	38,3	-8
6 5 2	7 6 1	3357,9394	38,3	-3
7 5 2	8 6 3	3356,6527	39,7	7
7 5 3	8 6 2	3356,6527	39,7	8
8 5 3	9 6 4	3355,3702	40,0	4
8 5 4	9 6 3	3355,3702	40,0	5
9 5 4	10 6 5	3354,0921	35,9	0
9 5 5	10 6 4	3354,0921	35,9	-1
10 5 5	11 6 6	3352,8221	45,7	5
10 5 6	11 6 5	3352,8221	45,7	2
11 5 6	12 6 7	3351,5569	55,0	2
11 5 7	12 6 6	3351,5569	55,0	5
12 5 7	13 6 8	3350,3041	45,2	1
12 5 8	13 6 7	3350,3041	45,2	0
13 5 8	14 6 9	3349,0963	74,5	-7
13 5 9	14 6 8	3349,0409	89,1	0
14 5 9	15 6 10	3347,8750	57,2	-2
14 5 10	15 6 9	3347,7644	87,0	5
15 5 10	16 6 11	3346,7003	76,5	0
15 5 11	16 6 10	3346,7797	67,0	9
16 5 11	17 6 12	3345,5704	59,0	9
16 5 12	17 6 11	3345,3213	79,6	9
17 5 12	18 6 13	3344,5038	77,2	1
17 5 13	18 6 12	3344,0616	51,7	3
18 5 13	19 6 14	3343,5267	76,9	2

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
18 5 14	19 6 13	3342,7784	74,2	5
19 5 15	20 6 14	3341,4433	78,5	-9
20 5 16	21 6 15	3340,0318	84,9	5
21 5 17	22 6 16	3338,5099	84,6	8
6 6 0	7 7 1	3354,5975	43,4	3
6 6 1	7 7 0	3354,5975	43,4	-1
7 6 2	7 7 1	3363,7321	88,1	7
8 6 2	9 7 3	3352,0258	46,9	0
8 6 3	9 7 2	3352,0258	46,9	7
9 6 3	10 7 4	3350,7445	41,7	3
9 6 4	10 7 3	3350,7445	41,7	2
10 6 4	11 7 5	3349,4684	50,5	3
10 6 5	11 7 4	3349,4684	50,5	9
11 6 5	12 7 6	3348,1975	49,3	3
11 6 6	12 7 5	3348,1975	49,3	7
12 6 7	13 7 6	3346,9326	23,8	8
13 6 7	14 7 8	3345,6726	55,2	7
13 6 8	14 7 7	3345,6726	55,2	3
14 6 8	15 7 9	3344,4204	8,1	6
14 6 9	15 7 8	3344,4204	8,1	2
15 6 9	16 7 10	3343,1813	72,9	7
17 6 11	18 7 12	3340,7555	79,4	0
17 6 12	18 7 11	3340,7243	78,4	-6
18 6 12	19 7 13	3339,5674	81,7	8
18 6 13	19 7 12	3339,5078	83,6	-3
19 6 13	20 7 14	3338,210	84,7	9
19 6 14	20 7 13	3338,2982	86,0	2
20 6 14	21 7 15	3336,9956	85,7	-8
20 6 15	21 5 16	3376,3015	82,8	3
21 6 15	22 7 16	3336,1244	67,1	1
21 6 16	22 7 15	3335,8809	87,5	8
22 6 16	23 7 17	3335,0412	90,7	4

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
22 6 17	23 7 16	3334,6573	86,0	3
7 7 0	8 8 1	3350,0056	37,0	2
7 7 1	8 8 0	3350,0056	37,0	3
8 7 1	9 8 2	3348,72	39,2	2
8 7 2	8 8 1	3360,4436	39,2	6
9 7 2	10 8 3	3347,4397	41,7	9
9 7 3	10 8 2	3347,4397	41,7	-2
10 7 3	11 8 4	3346,15	69,3	2
10 7 4	10 8 3	3360,5013	69,3	1
11 7 4	12 8 5	3344,8861	37,9	9
11 7 5	12 8 4	3344,8861	37,9	4
12 7 5	13 8 6	3343,6163	47,5	3
12 7 6	13 8 5	3343,6163	47,5	7
13 7 6	14 8 7	3342,3510	51,4	3
13 7 7	14 8 6	3342,3510	51,4	-6
14 7 7	15 8 8	3341,0911	54,1	-5
14 7 8	15 8 7	3341,0911	54,1	5
15 7 8	16 8 9	3339,8375	55,4	4
15 7 9	16 8 8	3339,8375	55,4	2
16 7 9	17 8 10	3338,5912	57,9	6
16 7 10	17 8 9	3338,5912	57,9	5
17 7 11	18 8 10	3337,3530	63,1	0
18 7 11	19 8 12	3336,1244	67,1	-6
18 7 12	19 6 13	3385,1506	92,4	3
19 7 13	20 6 14	3383,6630	93,3	2
20 7 13	21 8 14	3333,7103	78,7	6
21 7 15	22 6 16	3380,7189	89,7	3
22 7 15	23 8 16	3331,3606	85,8	-6
22 7 16	23 8 15	3331,3101	85,5	7
8 8 0	9 9 1	3345,4512	27,1	0
8 8 1	9 9 0	3345,4512	27,1	9
9 8 1	10 9 2	3344,1697	50,7	0

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
9 8 2	10 9 1	3344,1697	50,7	-9
10 8 2	11 9 3	3342,8910	44,8	9
10 8 3	11 9 2	3342,8910	44,8	0
11 8 3	12 9 4	3341,6161	53,2	8
11 8 4	12 9 3	3341,6161	53,2	9
12 8 4	13 9 5	3340,3448	56,3	2
12 8 5	13 9 4	3340,3448	56,3	-9
13 8 5	14 9 6	3339,0773	61,3	7
13 8 6	14 9 5	3339,0773	61,3	0
14 8 6	15 9 7	3337,8139	62,1	9
14 8 7	15 9 6	3337,8139	62,1	-7
15 8 7	16 9 8	3336,5555	64,2	9
15 8 8	16 9 7	3336,5555	64,2	-2
16 8 8	17 9 9	3335,3022	64,5	8
16 8 9	17 9 8	3335,3022	64,5	-4
17 8 9	18 9 10	3334,0548	68,7	-7
17 8 10	18 9 9	3334,0548	68,7	1
18 8 10	19 9 11	3332,8129	71,5	-3
18 8 11	19 7 12	3389,3676	80,8	-5
19 8 11	20 9 12	3331,5819	73,4	1
19 8 12	20 9 11	3331,5819	73,4	1
20 8 12	21 9 13	3330,3583	58,1	0
21 8 13	22 9 14	3329,1392	69,8	-4
21 8 14	22 9 13	3329,1392	69,8	7
22 8 14	23 9 15	3327,9382	34,2	9
9 9 0	10 10 1	3340,9288	26,2	-1
9 9 1	10 8 2	3405,2317	96,5	-4
10 9 1	11 10 2	3339,6534	48,3	-2
10 9 2	11 10 1	3339,6534	48,3	5
11 9 2	12 10 3	3338,3795	50,1	7
11 9 3	12 10 2	3338,3795	50,1	-7
12 9 3	13 10 4	3337,1089	50,9	5

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
12 9 4	13 10 3	3337,1089	50,9	0
14 9 5	15 10 6	3334,5805	49,0	7
14 9 6	15 10 5	3334,5805	49,0	-1
15 9 6	16 10 7	3333,3119	48,3	7
15 9 7	16 8 8	3397,4173	91,4	6
16 9 7	17 10 8	3332,0623	60,9	0
16 9 8	17 10 7	3332,0623	60,9	-3
17 9 8	18 10 9	3330,8107	57,5	8
17 9 9	18 10 8	3330,8107	57,5	9
18 9 10	19 8 11	3393,4366	86,5	-9
19 9 10	20 10 11	3328,3412	8,6	-9
19 9 11	20 10 10	3328,3412	8,6	5
20 9 11	21 10 12	3327,0987	73,3	3
20 9 12	21 10 11	3327,0987	73,3	-7
22 9 13	23 10 14	3324,6514	77,3	3
22 9 14	23 10 13	3324,6514	77,3	-4
10 10 0	11 11 1	3336,4397	56,0	-2
10 10 1	11 11 0	3336,4397	56,0	6
11 10 1	12 11 2	3335,1695	59,8	6
11 10 2	12 11 1	3335,1695	59,8	-5
12 10 2	13 11 3	3333,9019	61,6	1
12 10 3	13 11 2	3333,9019	61,6	5
13 10 3	14 11 4	3332,6378	60,9	-3
13 10 4	14 11 3	3332,6378	60,9	-4
14 10 4	15 11 5	3331,3775	33,3	-5
14 10 5	15 11 4	3331,3775	33,3	-2
15 10 5	16 11 6	3330,1220	40,8	3
16 10 7	17 9 8	3400,0976	93,0	5
17 10 7	18 11 8	3327,6181	65,7	-7
17 10 8	18 11 7	3327,6181	65,7	8
18 10 8	19 11 9	3326,3729	74,4	0
18 10 9	19 11 8	3326,3729	74,4	-4

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
19 10 9	20 11 10	3325,1333	76,4	6
19 10 10	20 11 9	3325,1333	76,4	2
20 10 10	21 11 11	3323,8986	80,6	8
20 10 11	21 11 10	3323,8986	80,6	-9
22 10 12	23 11 13	3321,4454	76,5	0
22 10 13	23 11 12	3321,4454	76,5	8
11 11 0	12 12 1	3331,9758	56,3	6
11 11 1	12 12 0	3331,9758	56,3	-5
12 11 1	13 12 2	3330,7059	54,3	-2
12 11 2	13 12 1	3330,7059	54,3	0
13 11 2	14 12 3	3329,4660	60,4	7
13 11 3	14 12 2	3329,4660	60,4	3
14 11 3	15 12 4	3328,2083	70,9	3
14 11 4	15 12 3	3328,2083	70,9	-6
15 11 4	16 12 5	3326,9568	71,8	9
15 11 5	16 12 4	3326,9568	71,8	9
16 11 5	17 12 6	3325,7 na	73,4	8
17 11 6	18 12 7	3324,4666	67,7	8
17 11 7	18 12 6	3324,4666	67,7	-1
18 11 7	19 12 8	3323,2281	77,2	-3
18 11 8	19 12 7	3323,2281	77,2	1
19 11 8	20 12 9	3322,01 s	79,8	5
20 11 9	21 12 10	3320,7633	61,3	4
20 11 10	21 12 9	3320,7633	61,3	9
21 11 10	22 12 11	3319,5384	82,5	2
21 11 11	22 12 10	3319,5384	82,5	4
22 11 11	23 12 12	3318,3190	69,8	0
22 11 12	23 12 11	3318,3190	69,8	-3
12 12 0	13 13 1	3327,5318	69,2	4
12 12 1	13 13 0	3327,5318	69,2	8
13 12 1	14 13 2	3326,2904	61,5	5
13 12 2	14 13 1	3326,2904	61,5	6

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
14 12 2	15 13 3	3325,0540	60,7	6
14 12 3	15 13 2	3325,0540	60,7	8
15 12 3	16 13 4	3323,8196	72,5	7
15 12 4	16 13 3	3323,8196	72,5	1
16 12 4	17 13 5	3322,5897	74,8	9
16 12 5	17 13 4	3322,5897	74,8	4
17 12 5	18 13 6	3321,3640	78,7	-8
17 12 6	18 13 5	3321,3640	78,7	2
18 12 6	19 13 7	3320,1429	80,1	3
18 12 7	19 13 6	3320,1429	80,1	1
19 12 7	20 13 8	3318,9257	79,6	6
19 12 8	20 13 7	3318,9257	79,6	1
20 12 8	21 13 9	3317,7124	45,7	4
20 12 9	21 13 8	3317,7124	45,7	0
21 12 9	22 13 10	3316,5017	61,7	-3
21 12 10	22 13 9	3316,5017	61,7	4
22 12 10	23 13 11	3315,2966	85,4	8
22 12 11	23 13 10	3315,2966	85,4	5
13 13 0	14 14 1	3323,0979	69,5	6
13 13 1	14 14 0	3323,0979	69,5	6
14 13 1	15 14 2	3321,9320	71,2	8
14 13 2	15 14 1	3321,9320	71,2	7
15 13 2	16 14 3	3320,7633	61,3	1
15 13 3	16 14 2	3320,7633	61,3	9
16 13 3	17 13 5	3319,5936	62,8	4
17 13 4	18 14 5	3318,4223	80,3	-8
17 13 5	18 14 4	3318,4223	80,3	2
18 13 5	19 14 6	3317,2514	78,0	3
18 13 6	19 14 5	3317,2514	78,0	1
19 13 6	20 14 7	3316,0794	83,0	7
19 13 7	20 14 6	3316,0794	83,0	-3
20 13 7	21 14 8	3314,9096	84,7	-8

Таблица 27 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
20 13 8	21 14 7	3314,9096	84,7	-4
21 13 8	22 14 9	3313,7396	87,2	-2
21 13 9	22 14 8	3313,7396	87,2	6
22 13 9	23 14 10	3312,55	90,5	6
14 14 0	15 15 1	3318,6534	74,0	-5
14 14 1	15 15 0	3318,6534	74,0	1
15 14 1	16 15 2	3317,1952	83,3	5
15 14 2	16 15 1	3317,1952	83,3	-3
17 14 3	18 15 4	3314,3449	84,1	-4
17 14 4	18 15 3	3314,3449	84,1	-5
18 14 4	19 15 5	3312,9363	90,1	-2
18 14 5	19 15 4	3312,9363	90,1	3
19 14 6	20 13 7	3411,2487	94,6	5
20 14 6	21 15 7	3310,1471	91,9	-7
20 14 7	21 15 6	3310,1471	91,9	8
15 15 1	16 16 0	3314,1517	79,6	0
16 15 1	17 16 2	3312,8085	82,4	-4
16 15 2	17 16 1	3312,8085	82,4	6
17 15 2	18 16 3	3311,4649	83,0	2
17 15 3	18 16 2	3311,4649	83,0	8
18 15 3	19 16 4	3310,1220	80,6	-9
18 15 4	19 16 3	3310,1220	80,6	0
19 15 4	20 16 5	3308,762	93,1	8
19 15 5	20 16 5	3308,762	93,1	6
20 15 5	21 16 6	3307,424	86,7	-5
20 15 6	21 16 6	3307,424	86,7	-2
21 15 6	22 16 7	3306,041	87,2	5
16 16 0	17 17 1	3309,4208	84,0	7
16 16 1	17 17 0	3309,4208	84,0	-1
17 16 1	18 17 2	3308,0937	89,3	-2

**Приложение В. Переходы, соответствующие полосе  $\nu_6^+ \nu_{11}$**

Таблица 28. Переходы, соответствующие полосе  $\nu_5^+ \nu_{12}$  молекулы  $C_2D_4$

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
6 0 6	7 1 7	3193,7423	54,7	7
7 0 7	8 1 8	3192,8723	64,0	8
8 0 8	9 1 9	3191,9868	62,6	7
9 0 9	10 1 10	3191,1035	63,1	3
10 0 10	11 1 11	3190,3642	74,5	6
11 0 11	12 1 12	3189,0672	60,2	2
12 0 12	13 1 13	3188,1643	56,8	7
13 0 13	14 1 14	3187,2330	47,3	0
15 0 15	16 1 16	3184,9182	92,1	-6
16 0 16	17 1 17	3183,7057	95,7	8
18 0 18	19 1 19	3181,5280	95,9	-3
2 1 2	3 2 1	3192,9445	85,4	9
3 1 3	4 0 4	3198,8293	76,8	2
4 1 4	5 2 3	3189,4954	88,5	-8
4 1 3	5 2 4	3191,5379	77,6	3
5 1 5	6 2 4	3187,4667	87,8	1
5 1 4	6 2 5	3190,6912	81,4	8
6 1 6	7 2 5	3185,2007	91,3	4
6 1 5	7 2 6	3189,9248	73,5	3
7 1 7	8 2 6	3182,6896	91,5	2
7 1 6	8 2 7	3189,2264	78,6	3
8 1 7	9 2 8	3188,5777	68,5	2
9 1 9	10 0 10	3191,3964	39,3	6
9 1 8	10 2 9	3187,9551	75,4	9
10 1 10	11 0 11	3190,3487	50,5	-2
10 1 9	11 2 10	3187,3308	61,8	2
11 1 11	12 0 12	3189,3416	45,2	1
11 1 10	12 2 11	3186,6809	71,7	9
12 1 12	13 0 13	3188,3864	53,7	4
12 1 11	13 2 12	3185,9857	57,8	3

Таблица 28 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
13 1 13	14 0 14	3186,9811	61,6	3
13 1 12	14 2 13	3185,2444	68,9	6
15 1 15	16 2 14	3155,3160	97,4	2
16 1 16	17 0 17	3184,4374	54,4	2
17 1 17	18 0 18	3183,5072	31,6	5
14 1 13	15 2 14	3184,4572	56,0	5
15 1 14	16 2 15	3183,6326	67,6	6
16 1 15	17 2 16	3182,7811	51,1	6
4 2 3	5 3 2	3187,1100	82,5	-2
5 2 4	6 3 3	3185,7504	82,2	5
6 2 5	7 3 4	3184,3209	76,6	-6
8 2 7	9 3 6	3181,1034	72,4	-6
10 2 9	11 3 8	3177,1324	89,2	5
11 2 10	12 3 9	3174,7833	91,4	5
13 2 12	14 1 13	3186,5767	61,2	3
14 2 13	15 1 14	3185,4824	69,9	3
2 2 0	3 3 1	3189,7348	82,4	4
3 2 1	4 3 2	3188,4859	65,9	4
4 2 2	5 3 3	3188,0359	94,5	-2
5 2 3	6 3 4	3186,1653	81,5	1
6 2 4	7 3 5	3185,1415	81,2	7
8 2 6	9 3 7	3184,2507	87,0	7
3 3 1	4 4 0	3184,9789	54,3	-1
4 3 2	5 4 1	3183,7250	58,2	4
4 3 1	5 4 2	3183,7250	58,2	4
5 3 3	6 4 2	3182,4752	70,2	5
5 3 2	6 4 3	3182,4752	70,2	5
6 3 4	7 4 3	3181,2321	79,0	5
6 3 3	7 4 4	3181,2739	64,3	-7
7 3 5	8 4 4	3179,9413	89,9	2
7 3 4	8 4 5	3180,0931	67,9	2
8 3 6	9 2 7	3198,1843	91,1	-6

Таблица 28 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
8 3 5	8 4 4	3190,7398	70,1	6
9 3 7	10 2 8	3196,2949	85,4	8
10 3 8	11 4 7	3176,0979	62,2	7
11 3 9	12 4 8	3174,6756	79,1	1
11 3 8	12 4 9	3176,0446	83,4	9
12 3 10	13 4 9	3173,1303	86,6	4
12 3 9	13 4 10	3175,3070	78,1	-8
13 3 11	14 4 10	3171,4263	82,4	2
13 3 10	14 4 11	3174,6951	84,4	3
4 4 0	5 5 1	3180,2815	12,5	1
4 4 1	5 5 0	3180,2819	56,0	6
5 4 1	6 5 2	3179,0748	13,4	1
5 4 2	6 5 1	3179,0748	13,4	4
6 4 2	7 5 3	3177,8810	11,2	0
6 4 3	7 5 2	3177,8810	11,2	-3
7 4 3	8 5 4	3176,6963	16,1	6
7 4 4	8 5 3	3176,6963	16,1	8
8 4 4	9 5 5	3175,5261	22,5	5
8 4 5	9 5 4	3175,518	29,8	6
9 4 6	10 5 5	3174,3445	80,8	6
10 4 6	11 5 7	3173,2197	68,8	8
10 4 7	11 5 6	3173,1730	80,8	5
11 4 7	12 5 8	3172,0991	82,1	1
11 4 8	12 5 7	3171,9986	64,5	-1
12 4 8	13 5 9	3171,0097	84,0	4
12 4 9	13 5 8	3170,8018	80,0	-8
13 4 9	14 5 10	3169,9418	68,0	2
13 4 10	14 5 9	3169,5928	85,0	3
14 4 10	15 5 11	3168,9957	85,4	1
14 4 11	15 5 10	3168,3368	86,7	7
15 4 11	16 5 12	3168,1123	87,1	-3
				-8

Таблица 28 (продолжение)

J Ka Kc	J' Ka' Kc'	Положение линии	Пропускание	$\delta \cdot 10^{-4}$
15 4 12	16 5 11	3167,0160	88,4	6
16 4 12	17 5 13	3167,3771	81,8	-5
16 4 13	17 5 12	3165,6004	88,9	-8
17 4 13	18 5 14	3166,7644	89,4	-3
17 4 14	18 5 13	3164,0614	90,6	0
18 4 14	19 5 15	3166,2788	92,8	5
18 4 15	19 5 14	3162,3529	87,5	8
19 4 15	20 5 16	3165,9378	91,3	3
19 4 16	20 5 15	3160,4462	93,3	4
20 4 16	21 5 17	3165,7273	91,2	-2
20 4 17	21 5 16	3158,3075	96,3	-5
21 4 17	22 5 18	3165,6529	93,2	2
21 4 18	22 5 17	3155,9499	97,8	7
22 4 18	23 5 19	3165,7273	91,2	-3
22 4 19	23 5 18	3153,3141	92,8	6
5 5 0	6 6 1	3175,6371	6,9	-8
5 5 1	6 6 0	3175,6371	6,9	-1
6 5 1	7 6 2	3174,7087	11,9	-5
6 5 2	7 6 1	3174,7087	11,9	-9
7 5 2	8 6 3	3173,6773	14,1	-5
7 5 3	8 6 2	3173,6773	14,1	-3
8 5 3	9 6 4	3172,6099	14,5	5
8 5 4	9 6 3	3172,6101	62,5	8
9 5 4	10 6 5	3171,5207	17,2	-6
9 5 5	10 6 4	3171,5207	17,2	2
10 5 5	11 6 6	3170,4197	12,4	7
10 5 6	11 6 5	3170,4197	12,4	3
11 5 6	12 6 7	3169,3090	21,4	6
11 5 7	12 6 6	3169,3090	21,4	-7
12 5 7	13 6 8	3168,1936	29,1	-6
12 5 8	13 6 7	3168,1272	49,3	2

**Приложение Г  
(обязательное)**

3. Analysis of the Ro-vibrational Spectra of the  $\nu_{10}$  Band of the  $C_2D_4$  Molecule in the Range of 450-750  $cm^{-1}$   
4. Analysis of the Ro-vibrational Spectra of the  $C_2D_4$  Molecule in the Range of 2900-3600  $cm^{-1}$

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ81	Меркулова Мария Андреевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП	Громова О.В.	К.ф.-м.н., PhD		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Утятина Я.В.			

### 3. Analysis of the Ro-vibrational Spectra of the $\nu_{10}$ Band of the $C_2D_4$ Molecule in the Range of $450\text{--}750\text{ cm}^{-1}$

This section is devoted to the analysis of the vibrational-rotational spectrum of the  $C_2D_4$  molecule, in the range  $450\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ , where the fundamental band  $\nu_{10}$  is located.

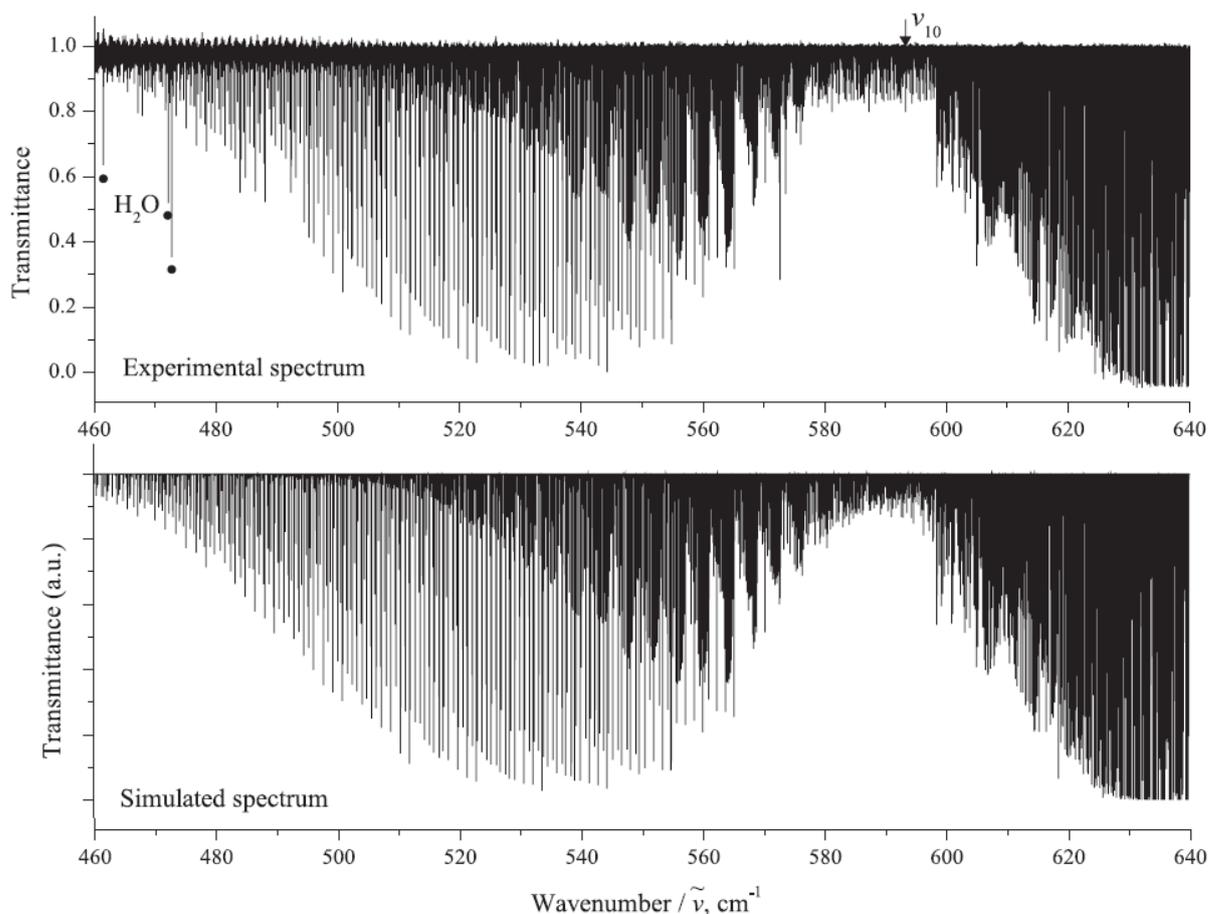


Figure 3. Survey spectrum I of  $C_2D_4$  in the region of  $460\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ . Experimental conditions: absorption path length is 16 m; temperature is 298 K; number of scans and sample pressure is 80 and 1 mbar.

Earlier this band was discussed in Ref. [27] and, recently, in our work, Ref. [14]. It should be mentioned that in Ref. [14] only the  $R$ -branch transitions and a smaller of the  $Q$ -branch transitions have been taken into account because of the experimental "red-side" limitation to about  $600\text{ cm}^{-1}$

by use of a common MCT detector. In this paper we present results of the re-analysis of the high-resolution spectrum of  $C_2D_4$  in the region down to  $450\text{ cm}^{-1}$  (see Fig. 3) which gives us the possibility to take into account numerous  $Q$ - and  $P$ -type highly accurate transitions additionally to the  $R$ -type transitions considered in Ref. [14].

### 3.1. Experimental Details

Six  $C_2D_4$  spectra have been recorded in the Braunschweig infrared laboratory in the  $350\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  region by use of a high-resolution Bruker Fourier transform infrared spectrometer (IFS125HR Zürich prototype ZP2001, [28]–[29]) in combination with a stainless-steel multi-path White cell with a base length of one meter and a maximum path-length of up to 48 m, from which the 4, 8 and 16 m options were used here for extended line position analysis (spectra I to IV in Table 1). The  $C_2D_4$  sample was purchased from EQ laboratories/CDN isotopes with a specified purity of 99.8 atom %.

As we aimed at the lowest lying fundamental  $\nu_{10}$  of  $C_2D_4$  with the band center at around  $586\text{ cm}^{-1}$ , a liquid-helium cooled germanium-copper (Ge:Cu) detector was used, compare spectra I to IV in Table 2. This detector shows an excellent sensitivity in this region and was combined with an optical filter which is cooled together with the detector optimizing the spectral range between  $350$  and  $900\text{ cm}^{-1}$ . Further, a globar radiation source, CsI windows and a KBr beamsplitter have been used. For detailed optical and recording parameters see Table 1. Following the handbook of the manufacturer Bruker, the selected spectrometer resolution (by Bruker OPUS software) was between  $0.003$  and  $0.00096\text{ cm}^{-1}$  resulting in instrumental line widths between about  $0.002$  and  $0.00065\text{ cm}^{-1}$  in combination with self-apodisation (Box-car factor 0.68).

Table 2. Experimental setup for the region 350–900  $\text{cm}^{-1}$  of the infrared spectra of  $\text{C}_2\text{D}_4$ .

Spectr.	Resolution, $\text{cm}^{-1}$	No. of scans	Spectral range, $\text{cm}^{-1}$	Opt. path-length, m	Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Pressure, Pa
I	0.0016	80	350 - 900	16	$25 \pm 0.5$	100
IIa	0.003	100	350 – 900	0.0825	$25 \pm 0.5$	3333
IIb	0.003	100	350 – 900	0.0825	$25 \pm 0.5$	6666
IIc	0.003	100	350 – 900	0.0825	$25 \pm 0.5$	10000
III	0.00096	80	350 – 900	8	$24 \pm 0.5$	30
IV	0.0016	160	350 - 900	4	$24 \pm 0.5$	400

The Doppler broadening for  $\text{C}_2\text{D}_4$  at 297.15 K ranges between 0.0008 and 0.0020  $\text{cm}^{-1}$  at the border regions of the  $\nu_{10}$  band (FWHM at 350 and 900  $\text{cm}^{-1}$ ). Assuming a pressure broadening coefficient of 0.1  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$  the pressure broadened widths (FWHM) of  $\text{C}_2\text{D}_4$  lines have been estimated to range from 0.00006 and 0.0008  $\text{cm}^{-1}$  for the pressures 30 to 400 Pa used here for analysis of line positions, thus contributing only negligibly to the total measured line widths which fall in the range between 0.0011 and 0.0025  $\text{cm}^{-1}$  in our spectra. These total line widths can be approximated by the root sum square of the convolution of Doppler, pressure and instrumental linewidths and agree with the experimental results. The temperature was monitored with an Ahlborn Almemo 2590 thermometer using a PT100 resistance. The pressure was measured with an arrangement of three MKS Baratron absolute pressure transducers using a capacitance technique (with certificated calibration and uncertainties of pressure to be  $\pm 1\%$  of the pressure value given in Table 1). The spectra were in situ calibrated with  $\text{CO}_2$  lines.

For optimization of data recording and line calibration we used data and procedures described in [28], [30]–[32].

### 3.2. Assignment of Transitions and Fit of the Hamiltonian Parameters

The survey spectrum I (for the present work we focused on spectrum I) in the region of  $460\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ , where the  $P$ - and  $Q$ -branches of the  $\nu_{10}$  band of  $\text{C}_2\text{D}_4$  are located is shown in Fig. 3. The saturated spectrum at the right-hand side of Fig. 3 is due to the considerably stronger  $\nu_7$  band of  $\text{C}_2\text{D}_4$ . In the central part of Fig. 3 one can see excellently the pronounced cluster structure of the  $Q$ - and  $P$ -branches of the  $\nu_{10}$  band. To illustrate the quality of experimental results, the upper parts of Figs. 4 and 5 show small fragments of the high-resolution spectrum in the region of the  $Q$ - and  $P$ -branches of the  $\nu_{10}$  band. The  $K_a$  structure of both branches is clearly pronounced.

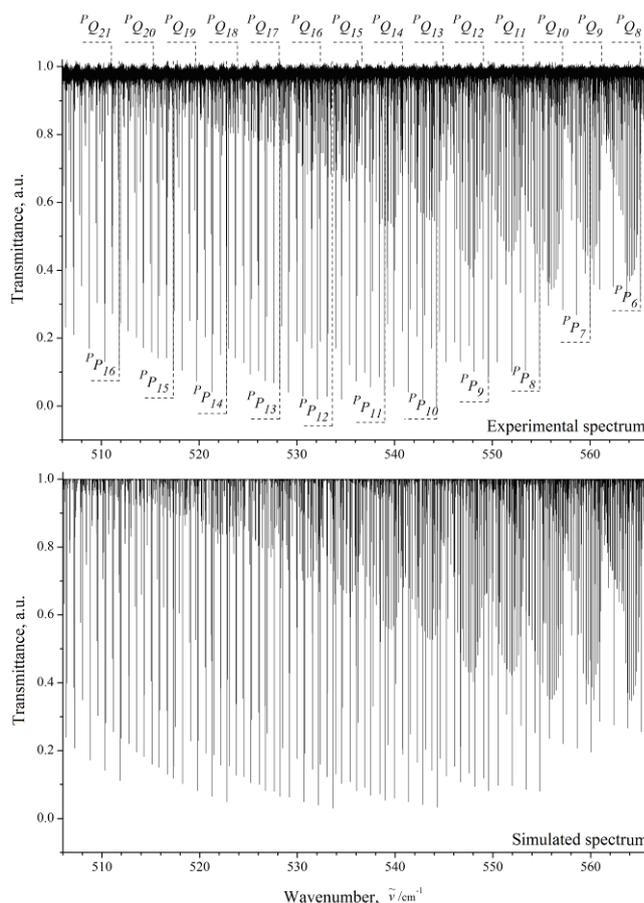


Figure 4. Spectrum I of  $\text{C}_2\text{D}_4$  in the region of the  $Q$ - and  $P$ -branches of the  $\nu_{10}$  band. The clearly pronounced  $K_a$  structures of clusters of the  $Q$ - and  $P$ -transitions are marked. For the experimental conditions see caption to Fig. 1 and Table 2 .

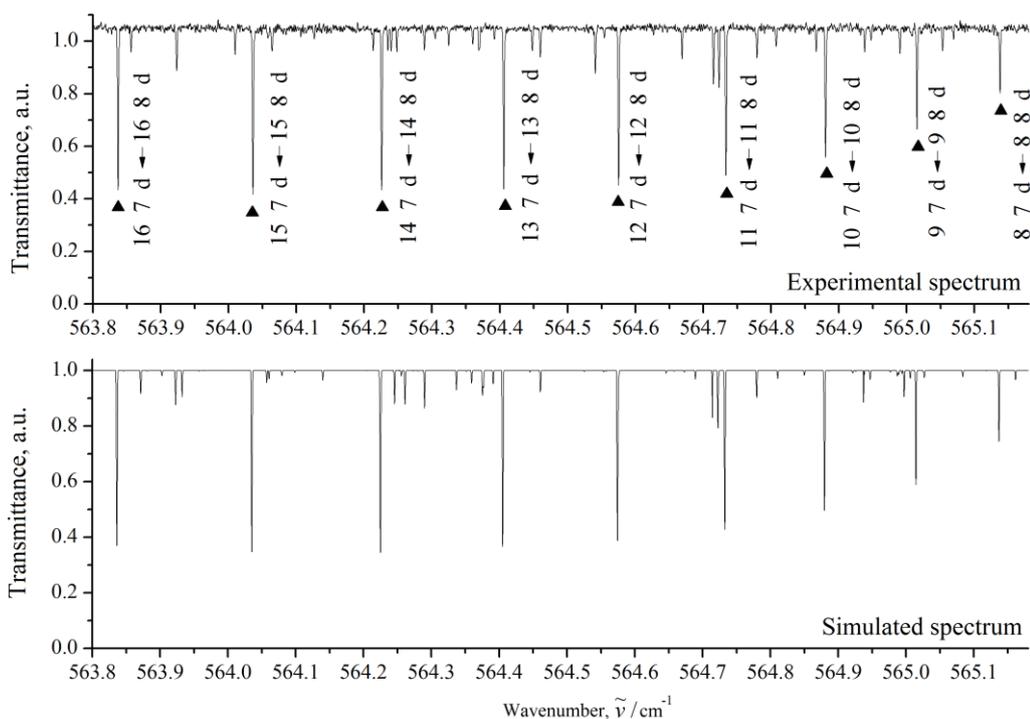


Figure 5. Small part of the spectrum I in the region of the  $Q$ -branch of the  $\nu_4$  band. Transitions of the  $^PQ_8$  (J)-type are marked by dark triangles. Some weak lines which can be seen in the upper part of Fig. 3, but are absent in the bottom part, probably belong to the  $C_2HD_3$  species.

The  $C_2D_4$  molecule is an asymmetric top with the parameter of asymmetry  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \approx -0.817$  and with a symmetry which is isomorphic to the  $D_{2h}$  point symmetry group. For that reason, its twelve vibrational modes have the following symmetry:  $q_\lambda \in A_g$  for  $\lambda = 1, 2, 3$ ;  $q_4 \in A_u$ ;  $q_\lambda \in B_{1g}$  for  $\lambda = 5$  and 6;  $q_7 \in B_{1u}$ ;  $q_8 \in B_{2g}$ ;  $q_\lambda \in B_{2u}$  for  $\lambda = 9$  and 10; and  $q_\lambda \in B_{32u}$  for  $\lambda = 11$  and 12.

For such kind of molecules, transitions in absorption are allowed only between vibrational states,  $(\nu\Gamma)$  and  $(\nu\Gamma')$ , whose symmetries  $\Gamma$  and  $\Gamma'$  have different indexes  $u$  and  $g$ . Moreover, transitions are allowed from the ground vibrational state to the upper vibrational states of the  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ , or  $B_{3u}$  type; transitions from the ground vibrational state to the states of the  $A_u$  type are

forbidden by the symmetry, but can appear in experimental IR spectra because of resonance interactions with the states of the  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ , or  $B_{3u}$  types (transitions from the ground vibrational state to the vibrational states of the  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , or  $B_{3g}$  type are completely forbidden by the symmetry properties of the molecule).

In this case:

1. The  $B_{1u} \leftarrow A_g$  bands are the  $c$ -type ones, and the selection rules for them are  $\Delta J = 0, \pm 1$  and  $\Delta K_a = \text{odd}$ ,  $\Delta K_c = \text{even}$ ;

2. The  $B_{2u} \leftarrow A_g$  bands are the  $b$ -type ones, and the selection rules for them are  $\Delta J = 0, \pm 1$  and  $\Delta K_a = \text{odd}$ ,  $\Delta K_c = \text{odd}$ ;

1. The  $B_{3u} \leftarrow A_g$  bands are the  $b$ -type ones, and the selection rules for them are  $\Delta J = 0, \pm 1$  and  $\Delta K_a = \text{even}$ ,  $\Delta K_c = \text{odd}$ .

For this reason, the  $\nu_{10}$  band can be identified as a  $b$ -type band.

The assignment of the transitions was made on the basis of the Ground State Combination Differences method (see, e.g., Ref. [32]). The ground state rotational energies have been calculated with the parameters from Ref. [14]. As the result, 5040 transitions with the values of quantum numbers  $J^{max.} = 47$  and  $K^{max.} = 27$  were assigned to the  $\nu_{10}$  band (in comparison with the preceding paper, Ref. [14], the number of assigned transitions in the present study is about 5.3 times higher, and the number of upper energy levels is almost two times higher; see, for details, Table 3). The ro-vibrational energy values derived from the experimental transitions are presented in column 2 of the Supplementary Material A.

Spectroscopic parameters from Ref. [14] were used as the basis in the present fit. As a result, a set of 47 fitted parameters was determined which are presented in Tables 4 and 5 together with their  $1\sigma$  statistical confidence intervals (the latter are shown in parentheses). Parameters presented in Table 4 without parentheses have been constrained to the values of corresponding parameters from Ref. [14] (the latter values of the high order centrifugal distortion coefficients also have been constrained in [14] to the values of corresponding parameters of the ground vibrational state from the

same paper [14]). Resonance interaction parameters, which are given in Table 5 without parentheses, have been constrained to their values from Ref. [14]. The obtained in the present study set of parameters reproduces values of 1247 initial "experimental" ro-vibrational energies of the ( $\nu_{10} = 1$ ) vibrational state with the  $d_{rms} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Table 3. Information about assigned transitions of the  $\nu_{10}$  band and ro-vibrational energy levels of the ( $\nu_{10} = 1$ ) vibrational state.

$K_a$	$J^{\max}$		Number of transitions		Number of ro-vibrational energy levels	
	This work	Ref. [14]	This work	Ref. [14]	This work	Ref. [14]
0	36	-	109	-	32	-
1	47	-	189	-	77	-
2	47	24	228	34	85	26
3	47	24	296	41	87	30
4	47	18	292	35	80	22
5	46	16	312	37	78	18
6	40	15	297	36	69	20
7	40	38	300	94	64	55
8	35	33	279	73	54	50
9	37	37	280	76	56	52
10	39	34	254	79	53	47
11	37	36	295	78	53	46
12	32	32	216	74	40	41
13	38	31	239	54	50	34
14	37	37	244	65	48	35
15	39	30	219	49	50	27
16	35	35	164	50	40	32
17	35	29	161	43	38	24
18	35	34	126	43	36	33
19	38	34	144	28	38	26
20	33	33	108	30	28	22

Table 3 (continued)

21	33	33	88	18	26	16
22	37	35	82	16	24	14
23	31	27	36	6	8	6
24	29	30	38	4	12	4
25	29	-	24	-	10	-
26	29	-	12	-	6	-
27	28	-	8	-	4	-

Table 4. Spectroscopic Parameters of the ( $\nu_{10} = 1$ ) Vibrational States of the  $C_2D_4$  Molecule (in  $cm^{-1}$ )

Parameter	Value	Parameter	Value
$E$	593.341187(36)	$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0.01244
$A$	2.44829196(51)	$H_{JK} \cdot 10^8$	0.004030
$B$	0.73504188(67)	$H_J \cdot 10^8$	0.00008339
$C$	0.5628809(75)	$h_K \cdot 10^8$	0.06732
$\Delta_K \cdot 10^4$	0.204353(54)	$h_{JK} \cdot 10^8$	0.002895
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0.02569(35)	$h_J \cdot 10^{12}$	0.00004948
$\Delta_J \cdot 10^4$	0.007950(88)	$L_K \cdot 10^{12}$	-0.02792
$\delta_K \cdot 10^4$	0.038845(15)	$L_{JK} \cdot 10^{12}$	-0.0005615
$\delta_J \cdot 10^4$	0.002337(59)	$L_J \cdot 10^{12}$	-0.0000430
$H_K \cdot 10^8$	0.08354		

To illustrate the quality of the results, Fig. 6 shows the fit residuals for energy values (Fig. 6a) and line positions (Fig. 6b) as a function of the quantum number  $J$ . Column 4 of the Supplementary Material A presents differences  $\delta = E^{exp.} - E^{calc.}$  (in units of  $10^{-4} cm^{-1}$ ), between "experimental" and calculated energies of the ( $\nu_{10} = 1$ ) state. The simulation of the spectrum in the analyzed region is presented at the bottom parts of Figs. 4–5 and it illustrates a good agreement between experimental and synthetic spectra. In

this case, the relative line strengths have been calculated, and the Doppler profile of the line shapes was used in the calculations.

Table 5. Coriolis interaction parameters for the ( $\nu_4 = 1, A_u$ ), ( $\nu_7 = 1, B_{1u}$ ), ( $\nu_{10} = 1, B_{2u}$ ) and ( $\nu_{12} = 1, B_{3u}$ ) vibrational states of the  $C_2D_4$  molecule (in  $cm^{-1}$ )

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
${}^{4,7}C_K^1 \cdot 10^4$	-0.7987(68)	${}^{4,7}C_J^1 \cdot 10^6$	0.446(14)	${}^{4,7}C_{KJ}^1 \cdot 10^7$	0.2132(84)
${}^{4,7}C^2 \cdot 10^2$	0.30763(66)	${}^{4,7}C_K^2 \cdot 10^5$	-0.2137(21)	${}^{4,7}C_J^2 \cdot 10^6$	-.2990(71)
${}^{4,7}C_{KK}^2 \cdot 10^9$	0.671(41)	${}^{4,7}C_{KJ}^2 \cdot 10^9$	-0.2839(58)	${}^{4,7}C_{KKJ}^2 \cdot 10^{13}$	-0.432(48)
$(2B\zeta^x)^{4,10}$	-1.34	${}^{4,10}C_K^1 \cdot 10^4$	-0.250(87)	${}^{4,10}C_J^1 \cdot 10^5$	0.6695(21)
${}^{4,10}C_{KK}^1 \cdot 10^7$	0.475(48)	${}^{4,10}C_{KKJ}^1 \cdot 10^{11}$	0.675(78)	${}^{4,10}C_{KJJ}^1 \cdot 10^{12}$	0.570(78)
${}^{4,10}C^2 \cdot 10^2$	-0.3851(53)	${}^{4,10}C_K^2 \cdot 10^6$	-0.316(12)	${}^{4,12}C_J^2 \cdot 10^7$	0.262(31)
${}^{4,10}C_{KK}^2 \cdot 10^9$	0.905(20)	${}^{4,12}C_{KK}^1 \cdot 10^8$	-0.511	${}^{4,12}C^2 \cdot 10^2$	0.13267
$(2A\zeta^z)^{4,12}$	-2.98	${}^{7,10}C_K^1 \cdot 10^7$	0.5435(19)	${}^{7,10}C_J^1 \cdot 10^4$	0.1391(87)
${}^{4,12}C_K^2 \cdot 10^5$	-0.1155	${}^{7,10}C_{KKK}^1 \cdot 10^{11}$	-0.1522(89)	${}^{7,10}C_{KKJ}^1 \cdot 10^{10}$	0.1665(87)
$(2A\zeta^z)^{7,10}$	-2.01	${}^{7,10}C^2 \cdot 10^8$	-0.334(20)	${}^{7,10}C_K^2 \cdot 10^6$	-0.992(95)
${}^{7,10}C_{KK}^1 \cdot 10^7$	0.1393(66)	${}^{7,10}C_{KJ}^2 \cdot 10^{11}$	0.1062(73)	${}^{7,10}C_{KKK}^2 \cdot 10^{11}$	0.410(61)
${}^{7,10}C_{KJJ}^1 \cdot 10^{11}$	-0.2130(51)	${}^{7,10}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{11}$	-0.3616(63)		
${}^{7,10}C_{KK}^2 \cdot 10^8$	-0.268(43)	${}^{7,12}C^2$	0.013076		
${}^{7,10}C_{KKJ}^2 \cdot 10^{11}$	-0.1414(84)	${}^{10,12}C_K^1 \cdot 10^4$	0.483	${}^{10,12}C_J^1 \cdot 10^5$	0.232
$(2A\zeta^x)^{7,12}$	-1.23	${}^{10,12}C_J^2 \cdot 10^6$	0.287	${}^{10,12}C_{KK}^2 \cdot 10^9$	-0.853
$(2A\zeta^y)^{10,12}$	-0.023				
${}^{10,12}C_K^2 \cdot 10^5$	0.1266				
${}^{10,12}C_{KJ}^2 \cdot 10^{10}$	0.637				

The highly accurate Fourier–transform infrared spectrum of  $C_2D_4$  was recorded and analyzed in the region of 460 - 710  $cm^{-1}$  where the earlier not analyzed  $P$  – and  $Q$ –branches of the  $\nu_{10}$  band are located. The 5040 transitions (which is about 5.3 times more than before) have been assigned to the  $\nu_{10}$  band, and 1247 precise ro–vibrational energy values of the ( $\nu_{10} = 1$ ) vibrational state were determined. The latter were used in the weighted fit of the parameters of the effective Hamiltonian.

Derived from the fit, the values of 47 parameters reproduce the initial values of 247 energies with the  $d_{rms} = 2.2 \times 10^{-4} cm^{-1}$ , which is close to experimental uncertainties. The obtained results are planned to be used in the forthcoming line strength analysis of the lowest vibrational bands of  $C_2D_4$  in the region of 400 - 1150  $cm^{-1}$ .

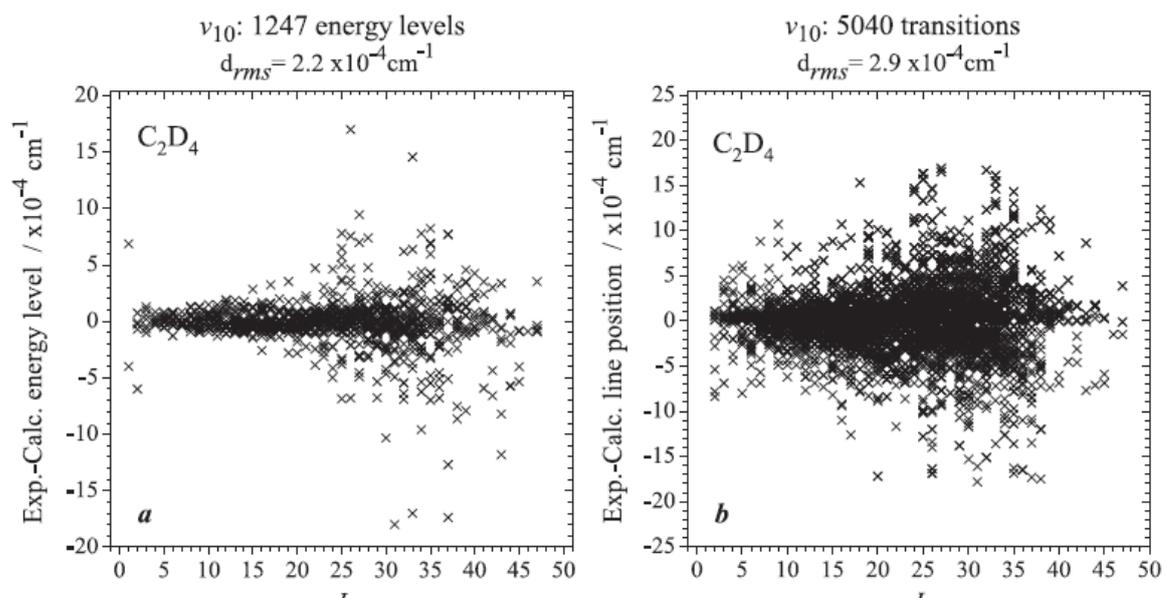


Figure 6. Observed –calculated energy values (Fig. 6a) and line positions (Fig. 6b) and fit statistics for the ( $\nu_{10} = 1$ ) vibrational state and the  $\nu_{10}$  band of  $C_2D_4$ .

#### 4. Analysis of the Ro-vibrational Spectra of the C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> Molecule in the Range of 2900-3600 cm<sup>-1</sup>

This part of the work is focused on results of ro-vibrational spectra analysis of the C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> molecule in the range of 2900-3600 cm<sup>-1</sup>, where the combination bands  $\nu_5 + \nu_{12}$ ,  $\nu_6 + \nu_{11}$  and  $\nu_6 + \nu_9$  are located.

The spectra of C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> molecule has been recorded in the wavenumber range from 2900 to 3500 cm<sup>-1</sup> with a Bruker IFS 125 Fourier transform infrared spectrometer with resolution 0.0025 cm<sup>-1</sup>, which is based on the principle of the Michelson interferometer. The gas phased sample was at a room temperature, a pressure of 105 Pa, the optical path length was 24 m, and the number of scans was 500. Gas was placed in a stainless steel White cell to improve the optical path length. The chemical and isotopic purity is 99.8 atom % D. The spectra was calibrated with spectra lines of N<sub>2</sub>O. The mean divergence of measured N<sub>2</sub>O line positions from line position published in the current Hitran data base is around 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>. The divergence of single lines is below 4×10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>.

##### 4.1. Results on Analysis of Ro-vibrational Structure of the $\nu_5 + \nu_{12}$ Band

Registered spectra is shown in figure 7, the center of the band is located near the 3386 cm<sup>-1</sup> value. The studied band is a *b*-type band, therefore, it is characterized by strong R and P branches with absent central Q branches, which overlap with the lines of R and P branches. The *b*-type transitions satisfy the following selection rules:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ ;  $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$  [14]. For spectra interpretation the combination differences method has been used [14]. Note that this method is the most “simple”, since the exact Rydberg-Ritz combination rule is the only way containing no mathematical model representations to identify lines [23]. The necessary data on ground state ro-vibrational energy levels were taken from this work [14]. Transitions, identified for studied band, has been used then for the energy structure of vibrational state ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) determination. The

energy of the upper ro-vibrational levels was calculated as the average values of several transitions (*P*, *Q*, *R* branches) from the ground vibrational state. As the illustration, table 4 shows small fragment of the *b*-type ro-vibrational transitions for  $\nu_5 + \nu_{12}$  band, where  $J'$ ,  $K_a'$ ,  $K_c'$  are quantum numbers of the ground vibrational state levels,  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  are quantum numbers of the upper vibrational state levels,  $\delta$  is the difference between experimental and theoretically calculated line positions.

Table 6. The small part of studied transitions, corresponding to  $\nu_5 + \nu_{12}$  band of the  $C_2D_4$  molecule.

$J K_a K_c$	$J' K_a' K_c'$	Transition, $cm^{-1}$	Transmittance, %	Energy, $cm^{-1}$	Average value, $cm^{-1}$	$\delta \times 10^{-4}, cm^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
13 7 6	12 6 7	3427.5131	43.3	3593.7163	3593.7164	4
	14 8 7	3342.3511	51.4	3593.7165		
14 7 7	13 6 8	3428.8283	48.3	3612.0575	3612.0586	9
	14 6 8	3410.4701	54.8	3612.0589		
	15 8 8	3341.0911	54.1	3612.0579		
15 7 8	14 6 9	3430.1396	52.9	3631.7258	3631.7280	9
	16 8 9	3339.8375	55.4	3631.7272		
16 7 9	16 6 10	3410.4049	68.0	3652.7289	3652.7287	3
	16 8 8	3360.8389	59.5	3652.7287		
	17 8 10	3338.5913	57.9	3652.7284		
12 8 4	11 7 5	3430.0677	48.7	3603.7548	3603.7547	-2
	12 9 3	3357.2948	80.3	3603.7547		
	13 9 5	3340.3448	56.3	3603.7544		
13 8 5	12 7 6	3431.3909	535	3620.7491	3620.7490	1
	14 9 6	3339.0774	61.3	3620.7489		
14 8 6	13 7 7	3432.7139	56.6	3639.0619	3639.0619	5
	14 9 5	3357.3902	73.4	3639.0618		
	15 9 7	3337.8139	62.1	3639.0619		
10 9 1	9 8 2	3431.3075	39.0	3604.4008	3604.4008	-7
	11 10 2	3339.6535	48.3	3604.4007		
11 9 2	10 8 3	3432.6323	41.5	3618.7562	3618.7558	-11
	11 10 1	3354.0082	82.6	3618.7555		
	12 10 3	3338.3795	50.1	3618.7559		
12 9 3	11 8 4	3433.9584	44.6	3634.4227	3634.4227	-7
	12 10 2	3354.0464	80.5	3634.4227		
	13 10 4	3337.1089	50.9	3634.4226		
11 10 1	10 9 2	3436.5359	50.8	36530268	3653.0268	-2
	11 9 2	3422.2062	79.6	3653.0271		
	12 11 2	3335.1695	59.8	3653.0264		
12 10 2	10 9 3	3437.8657	54.1	36686866	3668.6865	-9
	13 11 3	3333.9019	61.6	3668.6864		

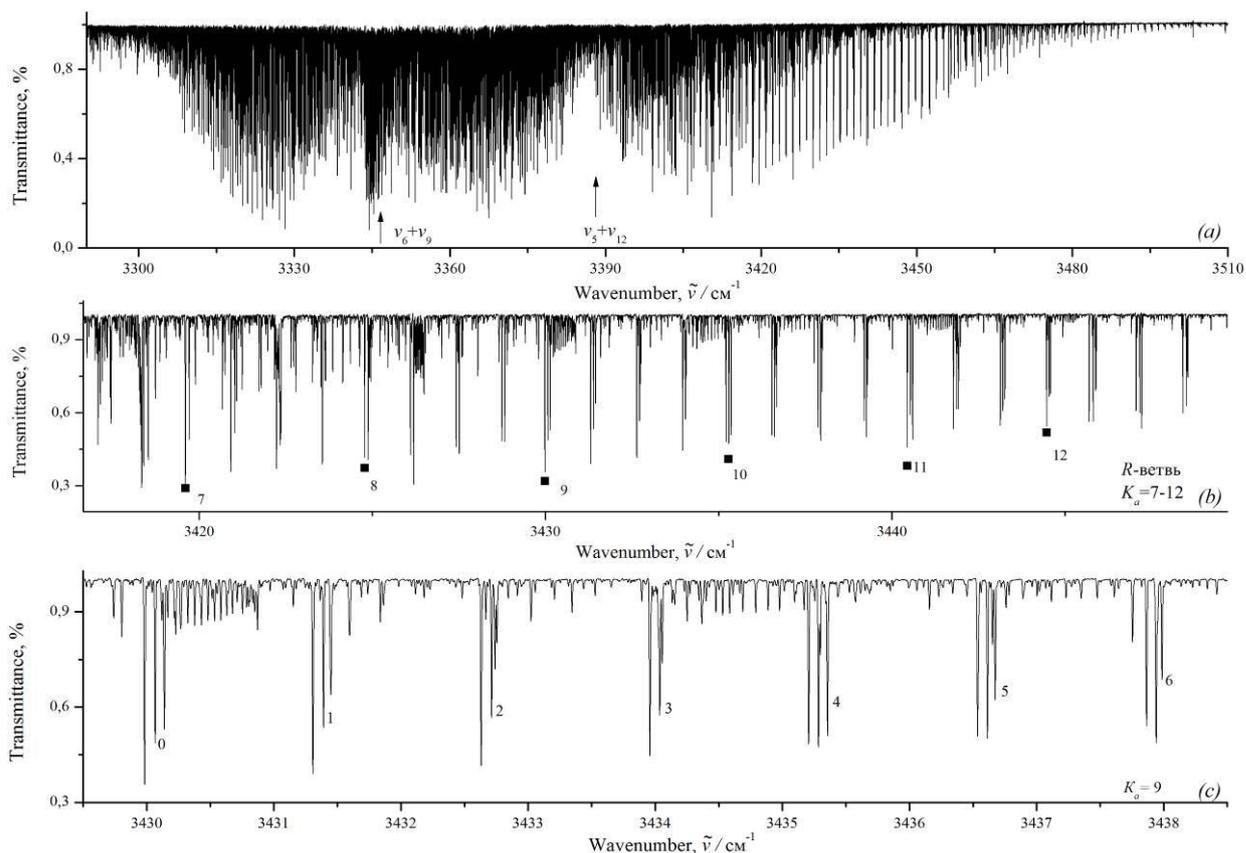


Fig. 7. Infrared spectrum of the ethylene molecule  $C_2D_4$  in the region of  $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  (part *a*); (part *b*) and (part *c*) show a good resolved fragments of the *R* branch of the  $\nu_5 + \nu_{12}$  band.

For the illustration of the spectra interpretation, i.e. matching the line position to quantum numbers, in figure 7 (*b*) and (*c*) we could see the *R* branch structure of studying band. The intersection of *R* branches for series with different values of the quantum number  $K_a$  is clearly traced. Along with this, it is necessary to note the following: in the process of searching for the series  $J K_a J - K_a$ , it was possible to observe the uncharacteristic behavior of lines in *Q* branches. For example, for a series with  $K_a = 5$  the lines in spectra, corresponding to small quantum number values  $J < 13$ , are twisting, and for  $J = 13$  the *Q* branch completely turns around. Such a situation arises due to the close position of the energy levels corresponding to the different ro-vibrational states, i.e., at resonance.

At the first step of the inverse spectral problem, as reference values of the desired centrifugal parameters of the effective Hamiltonian, the parameters of the

ground vibrational state of the C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> molecule from work [14] were taken (see table 7 column 3). Rotational parameters (*A*, *B*, *C*) were fixed by calculated values (see more Section 2.4). Further, by phasing in the experimental energies with a weight of 1, the optimal number of variable parameters was determined. As a result of the described procedure, a set of 12 spectroscopic parameters, which is due to 177 energy levels, was determined (see table 7 column 2). As a result, 520 experimental line positions were obtained that coincided with the calculated value with an accuracy of 0.0006 cm<sup>-1</sup>. A further increase in the number of variable parameters did not lead to an improvement in the standard deviation of the experimental energy values from the corresponding theoretically calculated values. Total standard deviation is  $d_{rms}=0,0013$  cm<sup>-1</sup>, which can be taken as more than satisfactory result, taking into account the consideration of the ( $\nu_5=\nu_{12}=1$ ) vibrational state as an isolated one.

Table 7. Spectroscopic parameters of the ( $\nu_5=\nu_{12}=1$ ) vibrational state of the C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> molecule.

Parameter	( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> , cm <sup>-1</sup>	( $\nu_{gr} = 1$ ) C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> , cm <sup>-1</sup> [27]
1	2	3
<i>E</i>	3386.14881(69)	-
<i>A</i>	2.46485(25)	2.44158560
<i>B</i>	0.737601(80)	0.73492916
<i>C</i>	0.562587(93)	0.5635243
$\Delta_K \times 10^4$	0.4648 (28)	0.208659
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0.0049(13)	0.026825
$\Delta_J \times 10^4$	0.01156(86)	0.0080394
$H_K \times 10^8$	0.08354	0.08354
$H_{KJ} \times 10^8$	-0.01244	-0.01244
$H_{JK} \times 10^8$	0.004030	0.004030
$H_J \times 10^8$	0.105(23)	0.00008339
$L_K \times 10^{12}$	-0.02792	-0.02792
$L_{JK} \times 10^{12}$	-0.0005615	-0.0005615
$L_{JK} \times 10^{11}$	-0.87(11)	-
$L_J \times 10^{12}$	-0.00000430	-0.00000430
$P_K \times 10^{11}$	-0.2370 (62)	-
$P_{KKJ} \times 10^{11}$	0.2407 (37)	-
$\delta_K \times 10^4$	0.038845	0.038845
$\delta_J \times 10^4$	0.0064(16)	0.00214769

Table 5 (continued)

$h_K \times 10^8$	0.06732	0.06732
$h_{JK} \times 10^8$	0.002895	0.002895
$h_J \times 10^8$	0.00004948	0.00004948
$d_{\text{rms}}$	0.0013	
Number of energies	176	
Number of parameters	12	

## 4.2. High Resolution Spectrum Analysis of $\nu_6 + \nu_{11}$ Band

Experimental spectra of the  $\text{C}_2\text{D}_4$  molecule, where the combination band  $\nu_6 + \nu_{11}$  are located, shown in figure 8. Studied band is the  $b$ -type band, therefore, for it, as for  $\nu_5 + \nu_{12}$ , strong  $R$  and  $P$  branches are characteristic, overlapping the lines of the weak  $Q$  branch. The center of the band is located near the wavenumber near the  $3203 \text{ cm}^{-1}$  value.

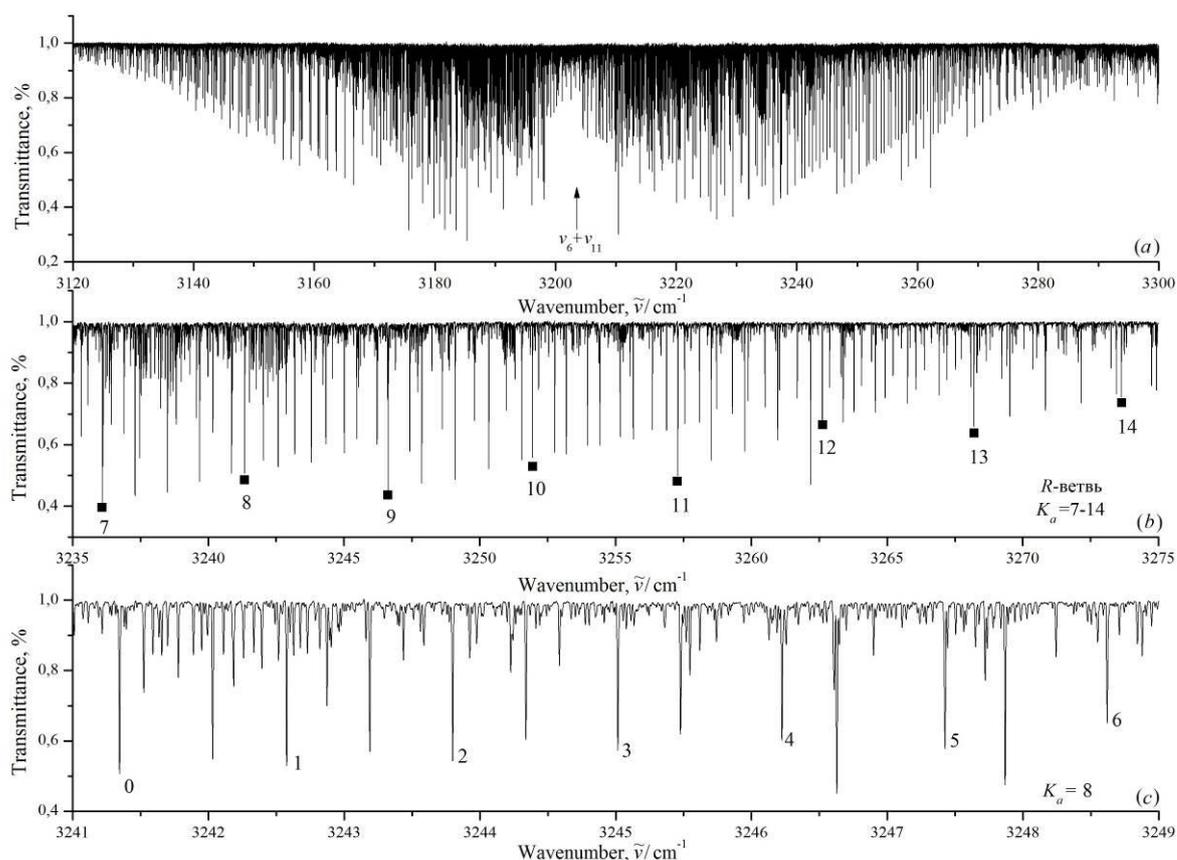


Fig. 8. Infrared spectra of the ethylene molecule  $\text{C}_2\text{D}_4$  in the region of  $3120 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  (part  $a$ ); fragments of the  $R$  branch of the  $\nu_6 + \nu_{11}$  band (part  $b$  and  $c$ ) are shown.

The *b*-type transitions satisfy the following selection rules:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ ;  $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$  [14]. To interpret spectra the previously mentioned combination differences method has been used [25]. The transitions identified for the studied band were then used to determine the energy structure of the ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ ) vibrational state. The several transitions (*P*, *Q*, *R* branches) were used to determine the upper ro-vibrational energy levels. Table 8 shows a small part of the studied ro-vibrational  $\nu_6 + \nu_{11}$  band transitions to demonstrate the accuracy of the data, where  $J', K_a', K_c'$  are quantum numbers of the ground vibrational state levels,  $J, K_a, K_c$  are quantum numbers of the upper vibrational state levels,  $\delta$  is the difference between experimental and theoretically calculated line positions.

Table 8. The small part of studied transitions, corresponding to  $\nu_6 + \nu_{11}$  band of the  $C_2D_4$  molecule.

$J K_a K_c$	$J' K_a' K_c'$	Transition, $cm^{-1}$	Transmittance, %	Energy, $cm^{-1}$	Average value, $cm^{-1}$	$\delta \times 10^{-4}, cm^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
12 9 3	11 8 4	3250.3321	52.1	3450.7964	3450.7963	1
	12 10 2	3170.4201	58.2	3450.7964		
	13 10 4	3153.4827	63.3	3450.7963		
13 9 4	12 8 5	3251.5536	55.1	3467.6702	3467.6701	-3
	13 10 3	3170.3564	83.5	3467.6701		
	14 10 5	3152.1095	66.2	3467.6697		
14 9 5	13 8 6	3252.7683	57.5	3485.8511	3485.8510	-5
	14 10 4	3170.1901	82.4	3485.8510		
	15 10 6	3150.7324	67.9	3485.8510		
11 10 1	10 9 2	3253.1920	56.8	3469.6828	3469.6826	2
	11 11 0	3167.4468	94.0	3469.6824		
	12 11 2	3151.8256	68.9	3469.6825		
12 10 2	11 9 3	3254.4283	59.8	3485.2493	3485.2491	2
	12 11 1	3167.3919	91.7	3485.2489		
	13 11 3	3150.4645	71.5	3485.2490		
13 10 3	12 9 4	3255.6585	61.7	3502.1184	3502.1181	-1
	13 11 2	3167.3336	87.2	3502.1181		
	14 11 4	3149.0986	73.6	3502.1182		
13 11 2	12 10 3	3259.7588	57.8	3540.1351	3540.1350	-2
	13 12 1	3164.3211	91.9	3540.1348		
	14 12 3	3146.0957	68.7	3540.1349		
14 11 3	13 10 4	3260.9769	61.5	3558.2905	3558.2904	-1
	14 12 2	3164.2512	91.5	3558.2904		
	15 12 4	3144.7188	72.2	3558.2902		
15 11 4	14 10 5	3262.1860	62.3	3577.7465	3577.7469	-2
	15 12 3	3164.1755	89.5	3577.7470		
	16 12 5	3143.3354	74.5	3577.7469		

Figures 8 (b) and (c) show the  $R$  branch spectra lines of the  $\nu_6 + \nu_{11}$  band in high resolution. As illustration, this figure shows interpreted energy transitions for few  $K_a$  (fig. 5, b) and for the series  $K_a=8$  fragment, where the intersection of  $R$  branches for series with different close  $K_a$  is clearly visible. It is also worth noting that the  $(\nu_6=\nu_{11}=1)$  state can be considered as isolated, since the centers of the nearest bands are located at a sufficient distance from the investigated one (more than  $100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Table 9. Spectroscopic parameters of the  $(\nu_6 = \nu_{11} = 1)$  vibrational state of the  $\text{C}_2\text{D}_4$  molecule.

Parameter	$(\nu_6 = \nu_{11} = 1) \text{ C}_2\text{D}_4, \text{ cm}^{-1}$	$(\nu_{\text{gr}} = 1)\text{C}_2\text{D}_4, \text{ cm}^{-1}$ [14]
1	2	3
$E$	3203.354284(77)	-
$A$	2.457560(84)	2.44158560
$B$	0.762142(91)	0.73492916
$C$	0.5991597(24)	0.5635243
$\Delta_K \cdot 10^4$	0.23854(90)	0.208659
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0.0301(25)	0.026825
$\Delta_J \cdot 10^4$	0.00782(27)	0.0080394
$H_K \cdot 10^8$	0.08354	0.08354
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0.01244	-0.01244
$H_{JK} \cdot 10^8$	0.00354(45)	0.004030
$H_J \cdot 10^8$	0.00008339	0.00008339
$L_K \cdot 10^{12}$	-0.02792	-0.02792
$L_{JK} \cdot 10^{12}$	-0.0005615	-0.0005615
$L_{JK} \cdot 10^{11}$	-	-
$L_J \cdot 10^{12}$	-0.00000430	-0.00000430
$P_K \cdot 10^{11}$	-	-
$P_{KKJ} \cdot 10^{11}$	-	-
$\delta_K \cdot 10^4$	0.038845	0.038845
$\delta_J \cdot 10^4$	0.00214769	0.00214769
$h_K \cdot 10^8$	0.06732	0.06732
$h_{JK} \cdot 10^8$	0.002895	0.002895
$h_J \cdot 10^8$	0.00004948	0.00004948
$d_{\text{rms}}$	0.0015	
<i>Number of energies</i>	181	
<i>Number of parameters</i>	8	

The highly accurate Fourier–transform infrared spectrum of  $C_2D_4$  was recorded and analyzed in the region of  $2900\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , where the previously unanalyzed  $\nu_5 + \nu_{12}$  and  $\nu_6 + \nu_{11}$  bands are located. 2080 transitions of the  $\nu_5 + \nu_{12}$  band and 2415 transitions of the  $\nu_6 + \nu_{11}$  band to  $K_a^{\max} = 12$  and  $K_a^{\max} = 17$ , respectively, were interpreted. 529 exact values of ro-vibrational energies of the vibrational state ( $\nu_5 = \nu_{12} = 1$ ) and 181 values for the vibrational state ( $\nu_6 = \nu_{11} = 1$ ) were determined. The latter were used in the weight fitting of the parameters of the effective Hamiltonian.

The values of 12 parameters obtained by the fitting method for the  $\nu_5 + \nu_{12}$  band and 8 parameters for the  $\nu_6 + \nu_{11}$  band reproduce the initial energy values with an accuracy of  $0.13 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$  for  $\nu_5 + \nu_{12}$  and  $0.15 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$  for  $\nu_6 + \nu_{11}$  which is close to the accuracy of the experiment.