

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический
Направление подготовки 03.04.02 Физика
Кафедра Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование резонансных взаимодействий в многоатомных молекулах на примере $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$

УДК 547.313.2:539.194

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Фанцэ		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Уленеков О.Н.	Д.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Т.Г.	К.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	Д. т. н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	К.ф.-м.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность 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 (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнёров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнёрами с учётом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и её влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики металлов и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твёрдых тел.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечётко определённых задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики металлов, материаловедения и термообработки.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
P10	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.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический
 Направление подготовки 03.04.02 Физика
 Кафедра Общей физики

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой

 (Подпись) _____ (Дата) Лидер А.М.
 (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации <small>(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)</small>

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Чжан Фанцэ

Тема работы:

Исследование резонансных взаимодействий в многоатомных молекулах на примере $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><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></p>	<p>Объектом исследования являлся колебательно-вращательный спектр высокого разрешения молекулы $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$ в спектральном диапазоне 1700 – 1950 cm^{-1}.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><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></p>	<p>Обзор литературы по спектроскопическим параметрам молекулы $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$. Интерпретация спектра молекулы $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$. Решение обратной задачи и получение спектроскопических параметров. Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» Раздел «Социальная ответственность»</p>

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Т.Г.
Социальная ответственность	Федорчук Ю.М.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Уленков О.Н.	Д.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Фанцэ		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Чжан Фанцэ

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02 Физика

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

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	1. Стоимость материалов. 2. Зарботная плата руководителя проекта. 3. Зарботная плата исполнителей проекта.
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	1. Нормы рабочего времени, выполнения проекта
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	1. Ставка налога отчисления во внебюджетные фонды. 2. Процент дополнительной заработной платы.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	1. Оценка конкурентоспособности проекта 2. Планирование работ в течении осуществления проекта.
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	1. Планирование и расчёт бюджета научной-исследовательской работы.
<i>3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	1. Определение эффективности и перспектив научного исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Е.В.	К.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Фанцэ		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Чжан Фанцэ

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02 Физика

Тема дипломной работы: Исследование резонансных взаимодействий в многоатомных молекулах на примере $^{12}\text{C}^{13}\text{C}\text{H}_4$

<p>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</p> <p><i>Описание рабочего места на предмет возникновения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (для обслуживающего персонала необходимо обеспечить оптимальные, в крайнем случае, допустимые значения метеоусловий на рабочем месте, обеспечить комфортную освещённость рабочего места, уменьшить до допустимых пределов шум); – опасных проявлений факторов производственной среды (в связи с присутствием электричества для питания персональных компьютеров и освещённости лаборатории необходимо предусмотреть, если есть, то перечислить средства коллективной и индивидуальной защиты от электро- и пожароопасности); – негативного воздействия на окружающую природную среду (предусмотреть мероприятия по предотвращению негативного воздействия на окружающую природную среду используемых энергетических проявлений и образующихся отходов: «черновые» листы бумаги, отработанные картриджи, принтеры и др. оргтехника); – чрезвычайных ситуаций (необходимо обеспечить меры безопасности при возникновении чрезвычайных ситуаций, характерных для Сибири – сильные морозы, пурга, человеческий фактор, диверсия; рассмотреть минимум 2 ЧС – 1 природную, 1 техногенную).
<p>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</p> <p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) приводятся данные по оптимальным и допустимым значениям микроклимата на рабочем месте, перечисляются методы обеспечения этих значений б) приводятся данные по допустимым значениям шума на рабочем месте в) приводится 1 из расчётов (расчёт освещённости на рабочем месте, расчёт потребного воздухообмена на рабочем месте, расчёт необходимого времени эвакуации рабочего персонала); г) приводятся данные по реальным значениям электромагнитных полей на рабочем месте, в том числе от компьютера или процессора, если они используются, перечисляются СКЗ и СИЗ; приведение допустимых норм с необходимой размерностью (с ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) <p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> а) приводятся данные по значениям напряжения используемого оборудования, классификация помещения по электробезопасности, допустимые безопасные для человека значения напряжения, тока и заземления (в т.ч. статическое электричество, молниезащита - источники, средства защиты); перечисляются СКЗ и СИЗ; б) приводится классификация пожароопасности помещений, указывается класс пожароопасности вашего помещения, перечисляются средства пожаробнаружения и принцип их работы, средства пожаротушения, принцип работы, назначение (какие пожары можно тушить, какие – нет), маркировка; пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия). <p>3. Охрана окружающей среды:</p> <p>организация безотходного производства (приводится перечень отходов при эксплуатации установки, перечисляются методы улавливания, переработки, хранения и утилизации образовавшихся на вашем производстве промышленных отходов).</p> <p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <p>Приводятся возможные для Сибири ЧС; Возможные ЧС: морозы, диверсия разрабатываются превентивные меры по предупреждению ЧС; разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</p>

5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства (приводится перечень ГОСТов, СНиПов и др. законодательных документов, использованных в своей работе);

Перечень графического материала:

- 1) Пути эвакуации
- 2) План размещения светильников на потолке рабочего помещения

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	Д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Чжан Фанцэ		

Образец графика выполнения ВКР
Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт	Физико-технический
Направление подготовки	03.04.02 Физика
Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистратура
Период выполнения	Осенний / весенний семестр 2016/2017 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)
01.03.2017	Обзор литературы	10
20.03.2017	Объект и методы исследования / Расчёт и аналитика	20/20
27.05.2017	Раздел ВКР, выполненного на иностранном языке	30
30.05.2017	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
30.05.2017	Раздел «Социальная ответственность»	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Уленков О.Н.	Д.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М	К.ф.-м.н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 106 с., 12 рис., 27 табл., 36 источников, 1 прил.

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, молекула этилена, колебательно-вращательный гамильтониан, симметрия молекул.

Объектом исследования является молекула этилена $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$.

Цель работы – это исследование резонансных взаимодействий в многоатомной молекуле на примере изотополог этилена $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$, основанное на высокоточных экспериментальных данных сильно резонирующих полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$ в диапазоне 1700 – 1950 cm^{-1} .

В процессе исследования проводилась интерпретация спектра молекулы $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$, а также решение обратной задачи спектроскопии.

В результате исследования была выполнена интерпретация и получены спектроскопические параметры эффективного гамильтониана.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: исследовался спектр высокого разрешения молекулы $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$, зарегистрированный в Техническом университете Брауншвейга, Германия, на Фурье спектрометре Bruker-120 HR при температуре 298 К с разрешением 0,0025 cm^{-1} при разных давлениях 0,3 мбар и 2,5 мбар.

Степень внедрения: По материалу исследования подготавливается статья.

Область применения: полученные результаты будут использоваться для пополнения как российских, так и международных баз данных параметров спектральных линий, в свою очередь информация из этих баз данных используется для решения задач астрофизики, физики планетологии и атмосферной оптики и многих других областей наук.

Экономическая эффективность/значимость работы: пополнение как российских, так и международных баз данных параметров спектральных линий, в свою очередь информация из этих баз данных используется для решения задач астрофизики, физики планетологии и атмосферной оптики и многих других областей наук.

В будущем планируется продолжить исследование в данном направлении, а именно исследовать спектр данной молекулы в более коротковолновой области.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	12
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	21
2.1. Общая характеристика молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$	21
2.2. Метод комбинационных разностей.....	24
3. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ	27
3.1. Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы	27
3.2. Модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана	33
4. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЁННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	38
4.1. Экспериментальные детали	38
4.2. Описание и интерпретация спектров	39
4.3. Колебательно-вращательный анализ взаимодействующих полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$	42
5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	51
5.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	51
5.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	51
5.1.2. Анализ конкурентных технических решений	51
5.1.3. Технология QuaD	52
5.1.4. SWOT-анализ.....	53
5.2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	54
5.3. Планирование научно-исследовательских работ.....	54
5.3.1. Структура работ в рамках научного исследования.....	54
5.3.2. Определение трудоёмкости выполнения работ.....	55
5.3.3. Разработка графика проведения научного исследования	56
5.3.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	60
5.3.4.1. Расчёт материальных затрат НТИ	60
5.3.4.2. Расчёт затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ	60
5.3.4.3. Основная заработная плата исполнителей темы	61
5.3.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	63
5.3.4.5. Накладные расходы	63
5.3.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	64

5.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	64
6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	66
6.1. Производственная безопасность в компьютерном помещении.....	66
6.1.1. Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению	67
6.1.1.1. Отклонение показателей микроклимата в помещении.	67
6.1.1.2. Освещённость.....	68
6.1.1.3. Шум.....	72
6.1.1.4. Электромагнитные поля	74
6.1.2. Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению	75
6.1.2.1. Электрический ток.....	76
6.1.2.2. Факторы пожарной и взрывной природы	79
6.2. Экологическая безопасность (Охрана окружающей среды).....	82
6.3. Чрезвычайные ситуации (ЧС).....	82
6.3.1. Природная ЧС	83
6.3.2. Техногенная ЧС.....	84
6.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	86
6.5. Заключение социальной ответственности	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	89
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	94

Введение

Современный уровень развития техники эксперимента Фурье-спектроскопии позволяет с высокой точностью регистрировать инфракрасные спектры различных молекул. Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения молекул являются уникальным и наиболее полным источником данных о характере и различных свойствах молекул, их внутримолекулярных взаимодействиях [1-2]. Исследование колебательно-вращательных спектров позволяет получить информацию о энергетических уровнях молекулы. Знание энергетических уровней молекул, в свою очередь, позволяет получить точные значения величин, характеризующих структуру многоатомных молекул, таких как частоты колебаний, межатомные расстояния и т.д. Среди многих задач, решаемых колебательно-вращательной спектроскопией, особый интерес вызывает решение обратной спектроскопической задачи. А именно, на основе экспериментальных данных о положениях линий в спектре, определяются вращательные, центробежные, резонансные и т.д. параметры того или иного колебательного состояния молекулы, которые, в свою очередь, содержат информацию о таких важных характеристиках молекул, как магнитный моменты, структурные постоянные и потенциальная функция молекулы.

Этилен является составляющей окружающего воздуха, поэтому молекула имеет важное значение во многих химических процессах, протекающих в атмосфере [3]. Этилен действует как гормон в растениях. Его используют для ускорения созревания плодов. Поэтому он играет большую роль в биохимии растений, физиологии млекопитающих и экологии в целом.

В данной работе в качестве **объекта исследования** выбрана одна из многих изотопозамещённых модификаций молекулы этилена $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$. **Предметом исследования**, проводимого в данной работе, является пять колебательно-вращательных состояний, принадлежащих $(v_8=v_{10}=1, A_2)$, $(v_4=v_{10}=1, B_2)$, $(v_8=2, A_1)$, $(v_7=v_8=1, A_1)$ и $(v_7=2, A_1)$.

Целью данной научной исследовательской работы является исследование резонансных взаимодействий в многоатомной молекуле на примере изотополога этилена $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$, основанное на высокоточных экспериментальных данных сильно резонирующих полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$ в диапазоне $1700 - 1950 \text{ см}^{-1}$.

Задачи данной магистерской диссертации:

1. исследование колебательно-вращательной структуры и резонансных взаимодействий полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$ молекулы $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$;
2. решение обратной спектроскопической задачи и определение спектроскопических параметров указанных полос.

Научная новизна. Проведённый анализ спектра высокого разрешения полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$ был выполнен с использованием спектров, зарегистрированных в Техническом университете Брауншвейга при экспериментальных условиях, позволяющих получить новую информацию о ранее не изученных колебательно-вращательных состояниях. **Личный вклад** Чжан Фанцэ в решение поставленной задачи, заключался в получении новой информации о параметрах спектральных линий, проведении расчётов энергетической структуры и определении спектроскопических параметров с помощью методов спектроскопии высокого разрешения.

1. Обзор литературы

Интерес к изучению молекулы этилена вызван несколькими причинами. Во-первых, этилен – важная составляющая земной атмосферы, играющая важнейшую роль в химических процессах атмосферы и формировании глобального климата. Во-вторых, этилен играет важную роль в химии тропосферы и генерации озона. В-третьих, он действует как гормон на растения, и его роль в биохимии растений, метаболизме млекопитающих и экологии – это предмет обширного исследования. А также молекула этилена является одним из важнейших объектов исследования в астрофизике (в частности, этилен и его изотопологи были найдены в атмосферах планет гигантов). В дополнение к этому, этилен, будучи прототипом огромного числа органических соединений, является чрезвычайно важным для большого числа задач физической химии (а именно, кинетики химических реакций, исследовании потенциальных гиперповерхностей различных органических молекул и т.д.). Поскольку этилен настолько важен, различные научные коллективы проводят исследования молекулы этилена и его изотопологов различными методами.

Знание внутренней динамики, которая определяется потенциальной функцией, является необходимым условием понимания процессов, протекающих в молекуле. Получение точной информации о потенциальных функциях различных молекул является самостоятельной и актуальной задачей многих разделов физики и химии молекул. В течение уже многих лет методы решения этой проблемы развиваются в различных областях наук.

Учитывая вышесказанное, актуальной задачей является определение параметров потенциальной функции этилена, поскольку в литературе представленные данные относятся к очень ранним работам и являются неполными. Одновременно возникает потребность в обеспечении этой задачи высокоточными экспериментальными данными о различных изотопологах. А именно: для проведения колебательного анализа (и определения соответствующих параметров потенциала) необходимы значения центров полос,

для определения колебательно-вращательных параметров необходимо знать колебательно-вращательные энергетические состояния (что в свою очередь позволяет определять дополнительные параметры потенциальной функции).

Этилен (C_2H_4) был найден в земной атмосфере как тропосферный загрязнитель [4], и он также наблюдался в атмосферах внешних планет, таких как Юпитер [5] и Нептун [6], а также в атмосфере Титана [7]. Как следствие, наиболее распространённый изотопный вид $^{12}C_2H_4$ был предметом многих исследований. Поэтому международная база данных HITRAN ежегодно пополняется публикациями всемирно известных учёных на тему исследования данной молекулы [8-9].

Молекула этилена является важной для различных как академических, так и для прикладных задач. Говоря же о физической химии, одна из важных задач – это определение внутримолекулярных энергетических поверхностей. Это задача может решаться только на основе информации об изотопических модификациях. Таким образом, изучение различных изотопологов молекулы этилена нужно для пополнения и дополнения уже имеющейся информации об исходной молекуле, а также для улучшения параметров потенциальной функции молекулы.

Колебательно-вращательная структура молекулы этилена (C_2H_4) и её изотопологов широко изучалась инфракрасной спектроскопией низкого разрешения [10-14]. Кроме того, большое количество исследований спектров высокого разрешения фундаментальных, обертоновых и комбинационных полос этих молекул в инфракрасном диапазоне длин волн [15-18] было проведено, в основном, для изучения их колебательно-вращательных структур и определения их вращательных параметров и коэффициентов центробежного искажения высших порядков с высокой точностью.

Однако не всегда информации, получаемой из анализа спектров молекулы этилена C_2H_4 , достаточно. В этом случае становится важным исследование изотопозамещённых модификаций, свойства которых, естественно, связаны со свойствами «материнской» молекулы (при этом спектры

изотопозамещённых модификаций молекул могут значительно отличаться). Таким образом, для решения многих задач большое значение приобретает информация об изотопической зависимости между молекулярными и спектроскопическими постоянными и параметрами спектральных линий. При этом, на сегодняшний момент эти соотношения известны для ограниченного количества молекул, поэтому развитие теории изотопозамещения для различных молекул представляет большой интерес.

Все это обосновывает необходимость изучения различных изотопологов молекулы этилена. А именно, чрезвычайной востребованностью для дальнейших исследований внутримолекулярной динамики обладают данные, полученные из анализа колебательно-вращательных полос: значения колебательно-вращательных энергетических уровней, параметры эффективного гамильтониана: вращательные постоянные, центробежные поправки, параметры резонансных взаимодействий.

Большинство последних исследований спектров высокого разрешения молекул этиленов обращены на $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$, $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$, $\text{trans-}^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, $\text{cis-}^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$ и $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$. При этом, исследования инфракрасного спектра высокого разрешения молекулы этилена $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ остаются очень ограниченными.

Таблица 1 – Последние работы по исследованиям различных изотопозамещённых модификаций молекулы этилена

$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{trans-}^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	$\text{cis-}^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	$\text{asym-}^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	$^{12}\text{C}_2\text{D}_4$	$^{13}\text{C}_2\text{H}_4$
[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]

Исследования спектров высокого разрешения данной модификации молекулы этилена $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ были сделаны ранее в работах [10, 25-31].

Впервые данная модификация молекулы этилена $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ была рассмотрена в работе [10] в 1973 году. В этой работе Duncan и др. авторы идентифицировали фундаментальные колебательные полосы спектра молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ и их положения центров полос были определены с точностью $0,05\text{ см}^{-1}$.

Спустя несколько лет в 1981 году De Vleeschouwer и др. авторы [25] исследовали спектр поглощения молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ в области полосы b-типа $\nu_5+\nu_{12}$, находящейся в диапазоне 4380 – 4643 cm^{-1} . Разрешение эксперимента составляло 0,035 cm^{-1} . Впервые они определили вращательные постоянные для основного состояния молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ из более 1000 комбинационных разностей. Полоса a-типа $\nu_1+\nu_{12}$ также была исследована и был определён параметр взаимодействия Кориолиса $\zeta_{1,5}^c$. Кроме того, они идентифицировали шесть других полос, которые взаимодействуют с комбинационной полосой $\nu_5+\nu_{12}$. Фитинг методом наименьших квадратов одновременно применялся для полос $\nu_5+\nu_{12}$, $\nu_1+\nu_{12}$, $\nu_6+2\nu_8+\nu_{12}$ и $\nu_4+\nu_6+\nu_{10}+\nu_{12}$. Стандартное отклонение составляло 0,009 cm^{-1} .

Позднее De Vleeschouwer и др. авторы [26] в 1982 году проделали анализ спектра высокого разрешения молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ в области 10 μm . Инфракрасный спектр высокого разрешения был зарегистрирован на спектрометре SISAM в диапазонах 835 – 855 cm^{-1} и 908 – 992 cm^{-1} с разрешением эксперимента 0,012 cm^{-1} . Впервые были изучены взаимодействующие фундаментальные полосы ν_7 , ν_8 , ν_4 , ν_6 и ν_{10} спектра молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. Колебательно-вращательные параметры этих полос были определены со стандартным отклонением 0,0027 cm^{-1} .

В 2010 году авторами J.-M. Flaud и др. работы [27] был исследованы спектры высокого разрешения молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ в диапазоне 8,4 – 14,3 μm . В этой работе на Фурье спектрометре Bruker IFS 120 HR были зарегистрированы четыре спектра с высоким разрешением 0,0017 cm^{-1} в диапазоне 700 – 1190 cm^{-1} . Работа посвящена изучению резонансных взаимодействий между фундаментальными полосами ν_7 , ν_8 , ν_4 , ν_6 и ν_{10} спектра молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. В результате анализа спектроскопические параметры этих полос были точно определены со стандартным отклонением $0,48 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, что точнее, чем в работе [26]. Позднее в 2011 году на основе этих же экспериментально зарегистрированных спектров молекулы J.-M. Flaud и др. авторы [28]

продолжили свои исследования по определению интенсивностей линий пяти взаимодействующих полос ν_7 , ν_8 , ν_4 , ν_6 и ν_{10} .

Впервые T.L. Tan и G.B. Lebron [29] изучили фундаментальную полосу ν_{12} в 2010 году. Инфракрасный спектр молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ регистрировали с неадаптированным разрешением $0,0063 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне $1360 - 1520 \text{ см}^{-1}$, где расположена фундаментальная полоса ν_{12} . Впервые был получен набор колебательно-вращательных параметров для колебательного состояния ($\nu_{12} = 1$), состоящий из вращательных параметров и параметров центробежного искажения высоких порядков. Для решения обратной задачи использовалось 879 инфракрасных переходов методом глобального фитинга с использованием гамильтониана Уотсона A-редукция в Γ -представлении. Среднеквадратичное отклонение глобального фитинга составляло $0,00066 \text{ см}^{-1}$. Помимо этого, в работе спектроскопические параметры основного колебательного состояния молекулы были определены с использованием 523 комбинационных разностей с среднеквадратичным отклонением $0,00090 \text{ см}^{-1}$.

В работе [30] M.G. Gabona и др. авторам удалось улучшить точность спектроскопических параметров для полосы ν_{12} молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. Спектр высокого разрешения молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ был зарегистрирован с неадаптированным разрешением $0,0063 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне $1350 - 1510 \text{ см}^{-1}$. Были проинтерпретированы 1602 энергетических перехода спектра полосы с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{max.}}/K_a^{\text{max.}}$, равными 41/14, соответственно, и в результате фитинга был определён набор из 11 спектроскопических параметров. Следует отметить, что среднеквадратичное отклонение фитинга составило $0,00030 \text{ см}^{-1}$, что значительно лучше чем в работе [29]. Вращательные параметры основного колебательного состояния также были улучшены в результате решения обратной спектроскопической задачи с использованием 808 комбинационных разностей основного состояния со среднеквадратическим отклонением $0,00032 \text{ см}^{-1}$.

Последняя работа [31] по исследованию спектра молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ была выполнена в 2017 году O.N. Ulenikov и др. авторами. Колебательно-

вращательные спектры высокого разрешения молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ зарегистрированы в диапазоне $600 - 1700 \text{ см}^{-1}$, где расположены полосы ν_3 , ν_{12} , ν_2 и $2\nu_{10}$. Было определено более 2400 энергетических переходов для состояния ($\nu_{12} = 1$) с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{max.}} = 52$ и $K_a^{\text{max.}} = 18$. И впервые было проинтерпретировано более 1400 переходов для состояний ($\nu_3 = 1$), ($\nu_2 = 1$) и ($\nu_{10} = 2$). Основное колебательном состоянии было повторно проанализировано на основе полученной информации из экспериментальных спектров в этой работе. Улучшенные параметры основного колебательного состояния были использованы для определения колебательно-вращательных энергетических уровней возбуждённых состояний и как следствие были рассчитаны спектроскопические параметры для исследуемых полос. Параметры были получены в ходе глобального фитинга с использованием модели эффективного гамильтониана, которая учитывает резонансные взаимодействия как между четырьмя колебательными состояниями ($\nu_3 = 1$), ($\nu_{12} = 1$), ($\nu_2 = 1$), ($\nu_{10} = 2$), так и между этими четырьмя состояниями и дополнительными 5 колебательными состояниями ($\nu_7 = 1$), ($\nu_8 = 1$), ($\nu_4 = 1$), ($\nu_6 = 1$), ($\nu_{10} = 1$). В результате фитинга был получен набор из 62 параметров со среднеквадратической погрешностью $d_{rms} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2 – Статистическая информация по исследованиям спектра данной модификации молекулы этилена $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$

Работа	Год	Полосы	Количество параметров полосы	Количество резонансных параметров	Разрешение, 10^{-3} см^{-1}	Точность, 10^{-4} см^{-1}
De Vleeschouwer и др. авторы [25]	1981	$\nu_5 + \nu_{12}$, $\nu_1 + \nu_{12}$, $\nu_6 + 2\nu_8 + \nu_{12}$, $\nu_4 + \nu_6 + \nu_{10} + \nu_{12}$	18	3	35	90
De Vleeschouwer и др. авторы [26]	1982	ν_7 , ν_8 , ν_4 , ν_6 , ν_{10}	25	3	12	27
J.-M. Flaud и др. авторы [27]	2010	Gr	8	-	1,7	4,8
		ν_7 , ν_8 , ν_4 , ν_6 , ν_{10}	34	14		
T.L. Tan и G.B. Lebron [29]	2010	Gr	10	-	6,3	9
		ν_{12}	11	-		6,6
M.G. Gabona и др. авторы [30]	2014	Gr	10	-	6,3	3,2
		ν_{12}	11	-		3,0

O.N. Ulenikov и др. авторы [31]	2017	Gr	14	-	2,1 – 6,3	2,1
		$\nu_{12}, \nu_3, \nu_2, 2\nu_{10}, \nu_7, \nu_8, \nu_4, \nu_6, \nu_{10}$	25	37		2,6

Спектры высокого разрешения полос $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$ молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ ранее не регистрировались и не анализировались. Данная работа посвящена анализу этих полос, т.е. интерпретация спектров этого диапазона проведена впервые. Таким образом, научно-исследовательская работа **актуальна.**

2. Объект и методы исследования

2.1. Общая характеристика молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$

Объектом исследования в данной диссертации является молекула изотопозамещённой модификации этилена, описываемая формулой $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. При этом, молекулы C_2H_4 и $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ различаются по симметрии. На рисунке 1 представлена равновесная структура молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

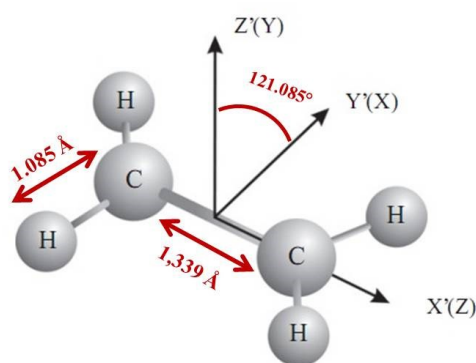


Рисунок 1 – Молекула этилена $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. Штрихованные символы относятся к определениям осей симметрии группы C_{2v} . Нештрихованные символы – к определениям декартовых осей Γ представления A-редуцированного эффективного гамильтониана Уотсона

Молекула $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ является молекулой типа асимметричного волчка. Асимметричным волчком называется такая молекула, все три главных момента инерции, которой различны, соответственно, различны и равновесные вращательные постоянные A , B и C , выражающиеся следующими соотношениями:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_{Ac}} \cong 4,865 \quad (2.1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_{Bc}} \cong 0,976 \quad (2.2)$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_{Cc}} \cong 0,811 \quad (2.3)$$

где I_A, I_B, I_C являются главные моменты инерции в порядке возрастания. Значение параметра асимметрии молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ равно

$$k = \frac{2B-A-C}{A-C} \cong -0,919 \quad (2.3)$$

Группа симметрии молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$, рассматриваемой в данной диссертации, изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} [32], которая имеет четыре неприводимого представления. Для молекулы этилена $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ характерны 12 нормальных колебаний, преобразующихся по неприводимым представлениям группы C_{2v} (таблица 3, рисунок 2).

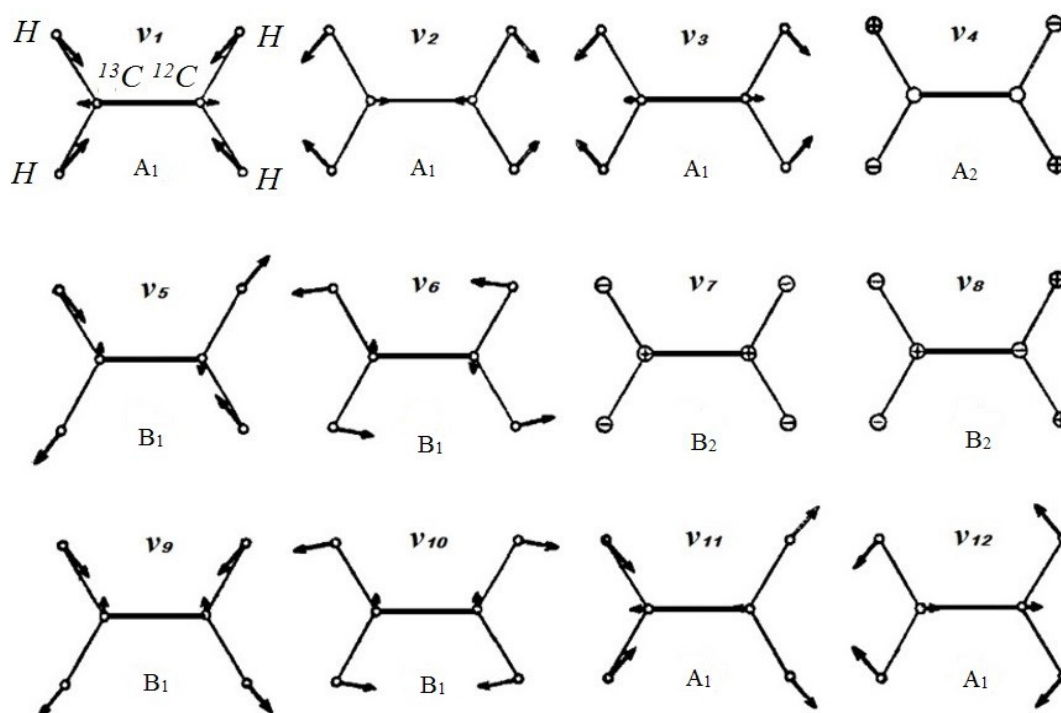


Рисунок 2 – 12 нормальных колебаний молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ [1].

В данной молекуле возможны переходы в спектре поглощения только трёх типов: с основного состояния, которое имеет симметрию A_1 , на возбуждённые колебательные состояния, которые имеют симметрии A_1, B_1 или B_2 . Существуют полосы a -, b - и c -типа:

- $A_1 \leftarrow A_1$ это полосы a -типа с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a$ – чётные, ΔK_c – нечётные;
- $B_1 \leftarrow A_1$ это полосы b -типа с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a$ – нечётные, ΔK_c – нечётные;

- $B_2 \leftarrow A_1$ это полосы c -типа с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, ΔK_a – нечётные, ΔK_c – чётные.

следует отметить, что симметрией запрещены переходы в спектре поглощения с основного колебательного состояния, которое имеет симметрию A_1 , на возбуждённые колебательные состояния, которое имеет симметрию A_2 , и они могут проявляться только при наличии резонансных взаимодействий типа Ферми или Кориолиса [1].

Таблица 3 – Характеры точечной группы C_{2v} (применение к молекуле $^{13}C^{12}CH_4$)

C_{2v}	E	C_{2z}	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Операторы углового момента, направляющие косинусы	Нормальные колебания
1	2	3	4	5	6	7
A_1	1	1	1	1		$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_{11}, \nu_{12}$
A_2	1	1	-1	-1	J_z, K_{zz}	ν_4
B_1	1	-1	1	-1	J_y, K_{zy}	$\nu_5, \nu_6, \nu_9, \nu_{10}$
B_2	1	-1	-1	1	J_x, K_{zx}	ν_7, ν_8

Из вышесказанного следует, что исследуемые полосы являются полосами разных тип. $2\nu_8$ (A_1), $\nu_7+\nu_8$ (A_1) и $2\nu_7$ (A_1) относятся к полосам a -типа и $\nu_4+\nu_{10}$ (B_2) является полосой c -типа. Полоса $\nu_8+\nu_{10}$ (A_2) является запрещённой по симметрии, следовательно, не должна наблюдаться в спектре поглощения. Однако, при наличии сильных резонансов (типа Ферми и Кориолиса) между близкорасположенными состояниями, возможно «перетекание» части интенсивности с разрешённых полос на «запрещённые» полосы, в результате чего, в спектре будут наблюдаться линии, которые относятся к «запрещённой полосе», в нашем случае, к полосе $\nu_8+\nu_{10}$ (A_2).

Пять колебательно-вращательных состояний, принадлежащих ($\nu_8=\nu_{10}=1$, A_2), ($\nu_4=\nu_{10}=1$, B_2), ($\nu_8=2$, A_1), ($\nu_7=\nu_8=1$, A_1) и ($\nu_7=2$, A_1), расположены в диапазоне спектра $1700 - 1950 \text{ см}^{-1}$ и можно ожидать сильный резонанс между этими состояниями. На рисунке 3 представлено расположение взаимодействующих колебательных состояний, также отображены резонансные взаимодействия типа Кориолиса и Ферми. Пять состояний ($\nu_8=2$, A_1), ($\nu_7=\nu_8=1$, A_1), ($\nu_7=2$, A_1),

($v_4=v_{10}=1, B_2$) и ($v_8=v_{10}=1, A_2$) были обозначены $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle$, $|6\rangle$ и $|7\rangle$ соответственно.

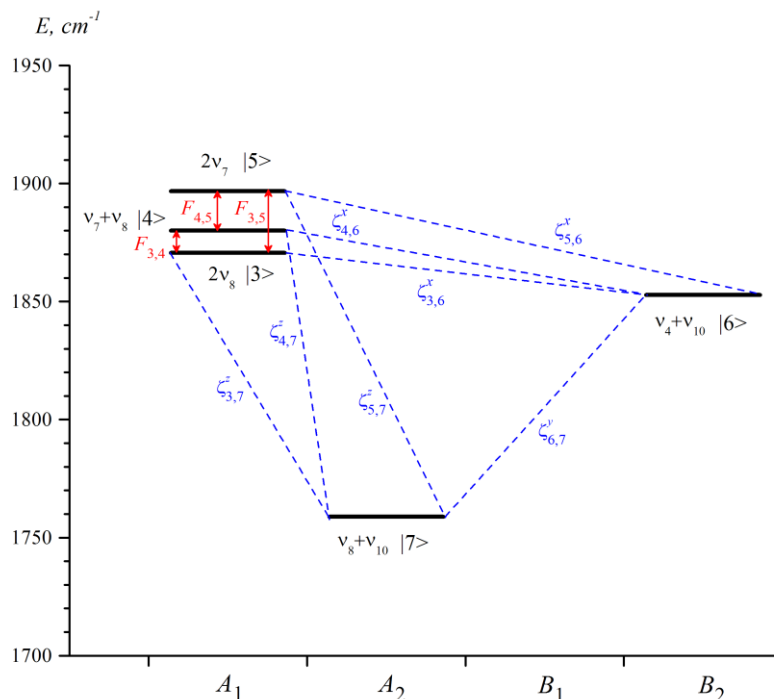


Рисунок 3 – Схема резонансных взаимодействий типа Ферми или Кориолиса в молекуле $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ между состояниями ($v_8=v_{10}=1, A_2$), ($v_4=v_{10}=1, B_2$), ($v_8=2, A_1$), ($v_7=v_8=1, A_1$) и ($v_7=2, A_1$)

2.2. Метод комбинационных разностей

Для идентификации энергетических уровней колебательных состояний использовался метод комбинационных разностей (GSCD). Суть данного метода заключается в следующем: рассматриваются вращательные уровни основного и возбуждённого состояний. Как показано на рисунке 4, всегда имеется несколько переходов (линии в спектре) с вращательных уровней основного состояния на один и тот же вращательный уровень возбуждённого состояния.

Энергетическая структура основного состояния, как правило, известна с высокой точностью. Таким образом, мы знаем точные значения расстояний между вращательными уровнями основного состояния а и b (см. рисунок 4) и можем сделать так называемую "расчёску", расстояния между зубчиками

которой будут соответствовать расстояниям между вращательными уровнями основного состояния a и b .

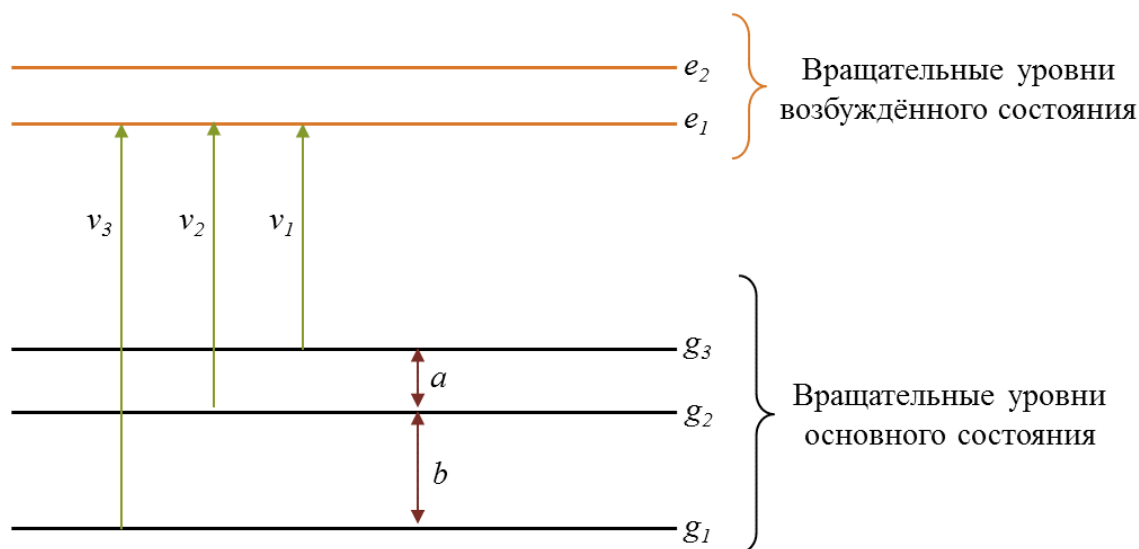


Рисунок 4 – Переходы с вращательных уровней основного состояния на один и тот же вращательный уровень возбуждённого состояния

Затем будем двигать "расчёску" по спектру до тех пор, пока не найдутся линии, которые совпадут с зубчиками "расчёски" (см. рисунок 5).

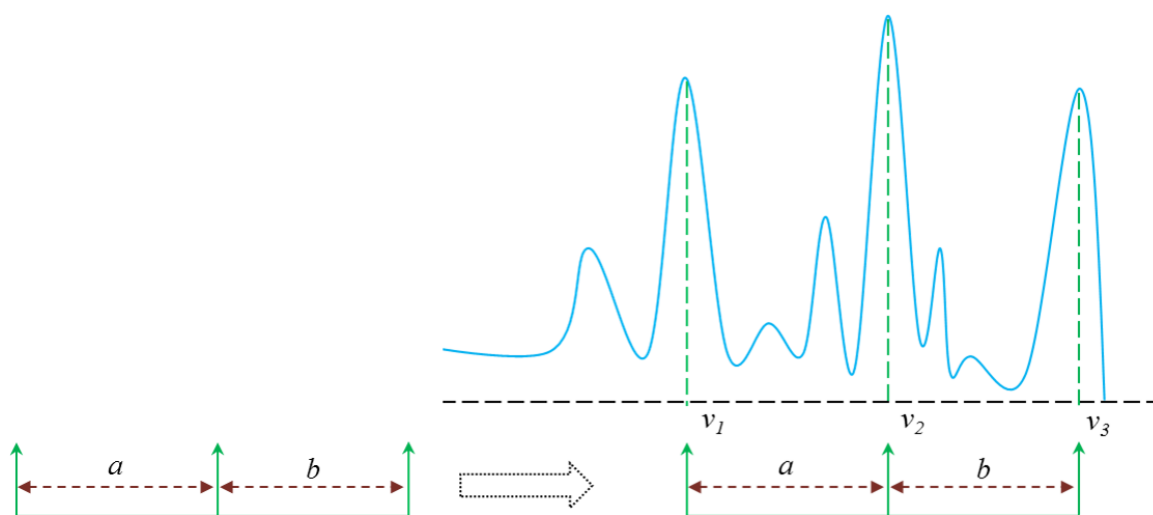


Рисунок 5 – Метод комбинационных разностей (GSCD)

Зная энергии нижних энергетических уровней и длины волн переходов, можно определить положение верхнего энергетического уровня. Если будем двигать "расчёску" дальше по спектру, то можно найти ещё линии, которые совпадут с зубчиками "расчёски". Затем выбирают наиболее вероятный вариант.

Этот процесс называется процессом идентификации линий. Все это выполняет машина. Полное совпадение линий спектра в процессе идентификации маловероятно. Таким образом, задаётся точность поиска. Это значит, что при отклонении центра линии спектра от зубчика "расчёски" на величину, не превышающую заданную точность (например, 0.001), результат принимают как верный, иначе отвергают. Ошибка, то есть отклонение центров линий, возникает из-за погрешностей эксперимента. (см. рисунок 6)

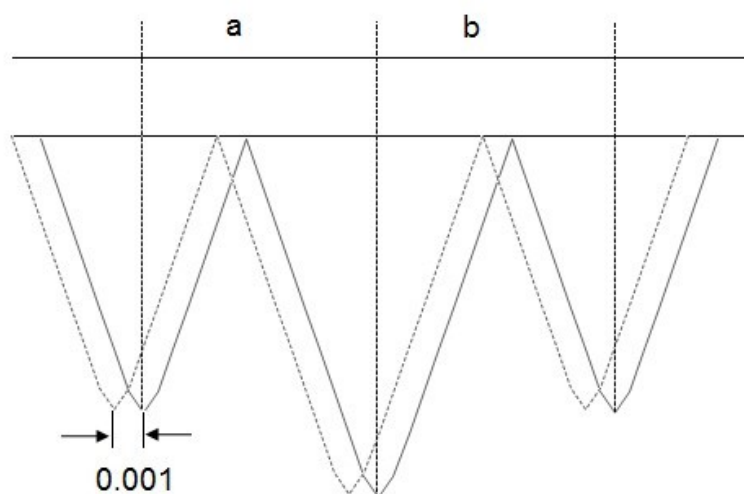


Рисунок 6 – Отклонение центра линии спектра

3. Методы теоретического анализа спектров молекул

3.1. Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы

Для того чтобы теоретически описать физическое явление, необходимо построить его математическую модель. В связи с этим возникает проблема выбора физически обоснованной математической модели изучаемого объекта. Применительно к теоретическому исследованию спектров высокого разрешения, эта задача сводится к выбору корректного гамильтониана молекулы. Этот выбор, очевидно, непосредственно влияет на решения уравнения Шрёдингера.

Для наиболее полного и точного описания молекулярной системы необходимо построить гамильтониан, зависящий от координат и спинов всех частиц, образующих эту систему, учесть при этом все возможные взаимодействия между составными частями, и, наконец, решить с этим гамильтонианом уравнение Шрёдингера. Построение такого гамильтониана – достаточно непростая задача, а решение уравнения Шрёдингера с ним – задача ещё сложнее. Поэтому при теоретическом описании спектров молекул используются разнообразные приближения.

В молекулярной спектроскопии обычно используются нерелятивистские гамильтонианы следующего вида:

$$H = T_{яд} + T_{эл} + V \quad (3.1)$$

Здесь $T_{эл}$ и $T_{яд}$ – операторы кинетической энергии электронов и ядер, V – оператор потенциальной энергии, которая включает энергию межъядерного и межэлектронного отталкивания и энергию притяжения электронов к ядрам. Эти операторы имеют следующий вид:

$$T_{яд} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_N \frac{1}{m_N} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right) \quad (3.2)$$

$$T_{эл} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (3.3)$$

$$V = \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{N,N'>N} \frac{Z_N Z_{N'}}{r_{NN'}} - \sum_{i,N} \frac{e Z_N}{r_{iN}} \quad (3.4)$$

где m_i и m_N – массы электронов и ядер, e и Z_N – заряды электрона и ядер, $r_{\alpha\beta}$ – расстояние между двумя частицами α и β . Здесь необходимо отметить, что x_i и x_N – это координаты в пространственно-фиксированной системе координат (ПФС).

Однако данная система координат не является удобной для решения нашей задачи. На практике практически всегда выбираются системы координат, так или иначе связанные с самой молекулой, а именно, такие, функции состояний в которых зависят от относительного расположения ядер молекулы (т.н. колебательные переменные) и от ориентации молекулы (т.н. вращательные переменные). Поэтому возникает важная задача – получить гамильтониан (3.1) в системе координат, связанной с молекулой.

Кратко опишем преобразование оператора (3.1) к оператору, зависящему от трансляционных, колебательных и вращательных переменных. Гамильтониан молекулы, как всякая функция от системы обобщённых координат x_n и их производных $\partial/\partial x_n$, всегда может быть преобразован к системе новых обобщённых координат q_m , если известны законы преобразования для самих координат и их производных:

$$x_n = f_n(q_m), \quad \partial/\partial x_n = f'_n(q_m) \partial/\partial q_l, \quad (3.5)$$

Если якобиан преобразования (3.5) отличен от нуля, то эти соотношения могут быть найдены всегда, притом единственным образом. Поскольку различных формул преобразований можно задать бесконечно много, целесообразность преобразования того или иного вида заключается лишь в том, будет ли удобнее в обращении (с физическо-математической точки зрения) новый гамильтониан, чем исходный.

Известно достаточно удобное преобразование координат [13], позволяющее разделить различные виды движения в молекуле:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} r'_{N\beta} \quad (3.6)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} r'_{i\beta} \quad (3.7)$$

где $x_{N\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ – компоненты векторов, которые описывают положение N -го ядра и i -го электрона в ПФС; R_α – компоненты вектора начала молекулярной системы координат относительно пространственной; K – матрица направляющих косинусов углов между осями новой и старой систем.

Молекулярная система координат определяется так, чтобы её начало оказалось в центре масс системы. Математически это условие записывается таким образом:

$$\sum_N m_N r'_{N\beta} + \sum_i m_{el} r'_{i\beta} = 0 \quad (3.8)$$

Здесь $r'_{i\beta}$ – компоненты координат i -го электрона в молекулярной системе. Координаты N -го ядра $r'_{N\beta}$ выбираются в виде

$$r'_{N\beta} = r_{N\beta}^e + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda} \quad (3.9)$$

Константы $r_{N\beta}^e$ и $l_{N\beta\lambda}$ в общем случае произвольны; Q_{λ} – колебательные координаты. Произвольные константы выберем, исходя из следующих условий:

- когда ядра находятся в положениях равновесия, оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции молекулы;
- $r'_{N\beta}$ совпадает с $r_{N\beta}^e$, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- колебания являются нормальными;
- условия Эккарта выполняются.

Учитывая независимость колебательных координат Q , математически перечисленные условия можно записать так:

$$\sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{1/2} r_{N\beta}^e l_{N\gamma\lambda} = 0 \quad (3.10)$$

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu} \quad (3.11)$$

$$W_{\lambda\mu} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\lambda} \partial Q_{\mu}} \right)_{Q=0} = 0, \quad \lambda \neq \mu \quad (3.12)$$

$$\sum_N m_N r_{N\alpha}^e r_{N\beta}^e = 0, \quad \alpha \neq \beta \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\lambda} \right)_{Q=0} = 0 \quad (3.14)$$

Перепишем заодно условие (3.8) и добавим его к этим соотношениям.

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^e + \sum_i m_{el} r_{i\beta}' = 0 \quad (3.15)$$

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} = 0 \quad (3.16)$$

Приведённых условий, формально, достаточно для определения как $3N$ параметров $r_{N\beta}^e$ (из (3.13) – (3.15)), так и $3N(3N-6)$ констант форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$ ((3.10) – (3.12) и (3.16)). Таким образом, мы можем теперь задать преобразование координат (3.6) – (3.7) в явном виде.

Однако описанная схема имеет существенный недостаток: чтобы определить координаты ядер и электронов, нужно знать не только конфигурацию ядер, но и относительно ядер положение всех электронов в каждый момент времени (см. условие (3.15)). Это связано с тем, что начало новой координатной системы помещено в центр масс *всей молекулы*.

Более простым и удобным является такое определение новых координат, в которых $r_{N\beta}^e$ и $r_{i\beta}'$ отсчитываются от центра масс *системы ядер*. В этом случае положение координатных осей только зависит от ядерной конфигурации и, следовательно, они всегда могут быть легко определены. При этом формулы преобразования (6) и (7) примут следующий вид [2]:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta K_{\alpha\beta} \left(r_{N\beta}^e + \sum_\lambda m^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda - \frac{m_{el}}{M} \sum_i r_{i\beta}' \right) \quad (3.17)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta K_{\alpha\beta} \left(r_{i\beta}' - \frac{m_{el}}{M} \sum_j r_{j\beta}' \right) \quad (3.18)$$

где теперь $r_{i\beta}'$ и $r_{N\beta}^e$ – положения электронов и ядер в системе, начало которой фиксировано в центре масс ядер; M – масса всей молекулы. Уравнения для определения параметров преобразования $r_{N\beta}^e$ и $l_{N\beta\lambda}$ имеют точно такой же вид, как и (3.10) – (3.14), (3.16), изменится лишь условие (3.15):

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^e = 0 \quad (3.19)$$

Имея в распоряжении преобразование координат (3.17) – (3.18), мы можем получить закон преобразования операторов импульса. Известно [33], что их вид будет следующим:

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \left(\sum_{\lambda} m_N^{-1/2} I_{N\beta\lambda} P_\lambda - \sum_{\gamma\delta\eta} m_N \varepsilon_{\beta\gamma\eta} r_{N\gamma}^e I_{\eta\delta}''^{-1} N_\delta - \frac{m_{el}}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \right) \quad (3.20)$$

$$P_{i\alpha} = \frac{m_{el}}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} P_{i\beta} \quad (3.21)$$

где M_N – суммарная масса ядер; P_α – сопряжённый координате импульс поступательного движения молекулы, как целого; P_λ – импульс, сопряжённый координате Q_λ ; $I_{\eta\delta}''$ – элементы тензора момента инерции, зависящие от координат Q_λ . Операторы N_α имеют вид

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha \quad (3.22)$$

где J_α – компоненты полного, G_α – колебательного и L_α – электронного угловых моментов.

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu \quad (3.23)$$

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma} \quad (3.24)$$

В результате достаточно сложных преобразований, гамильтониан молекулы принимает следующий вид:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{P_\alpha^2}{2M} + \frac{1}{2m_{el}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_\lambda^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_\beta - G_\beta - L_\beta) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha} \quad (3.25)$$

Первый слагаемый описывает движение молекулы как целого в (3.25); второй слагаемый – это кинетическая энергия электронов; третий слагаемый описывает изотопический сдвиг (обусловленный различием центра масс ядер и центра полных масс молекулы); четвёртый и пятый – колебание и вращение ядерного остова соответственно; оператор V – преобразованное выражение для потенциальной энергии (3.4). Последний член – уотсоновская добавка к колебательной потенциальной функции.

Выражение (3.25) определяет гамильтониан нелинейной многоатомной молекулы во «внутренних» координатах. Следует отметить, что выполненное преобразование гамильтониана справедливо только для нелинейных молекул.

Можно показать [34], что гамильтониан (3.25) разбивается на три части, разные по порядку малости:

$$H = H_{эл} + \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (3.26)$$

где

$$H_{эл} = \frac{1}{2m_{el}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + V \quad (3.27)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) \quad (3.28)$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})) \quad (3.29)$$

Решение уравнения Шрёдингера разбивается, таким образом, на две подзадачи: о движении электронов в поле медленно движущихся ядер и о движении ядер в некоем усреднённом (т.н. *эффективном*) поле, создаваемом электронами.

Первая подзадача соответствует решению стационарного уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (3.27):

$$H_{эл} \psi_n^{эл}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{эл}(\Delta r_{NK}) \equiv V_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{эл}(\Delta r_{NK}) \quad (3.30)$$

Отметим, что получающиеся собственные функции и собственные значения оператора $H_{эл}$ зависят от расстояний между ядрами в молекуле. Фиксируя n для различных значений Δr_{NK} , получим параметризацию $V_n(\Delta r_{NK})$, которая называется *внутримолекулярной потенциальной функцией (ВМПФ)*. Электронная задача решается *ab initio* методами, однако на сегодняшний момент экспериментальная точность превышает точность *ab initio* расчётов на 4-5 порядков. Можно определять ВМПФ с помощью полуэмпирических методов, решая уравнение Шрёдингера с эффективным гамильтонианом изолированного состояния:

$$H_n^{\text{эфф}} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle + \quad (3.31)$$

$$+ \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle + \quad (3.32)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{\text{эл}} \rangle \langle \psi_m^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (3.33)$$

Первые два слагаемых (3.31) соответствуют приближению Борна-Оппенгеймера, учёт слагаемых (3.32) и (3.33) – адиабатическому приближению и неадиабатическим поправкам соответственно. Учёт этих поправок приводит к появлению добавок порядка κ^4 (κ – порядок малости Борна-Оппенгеймера равный $\left(\frac{m_{el}}{M}\right)^{1/4}$) к параметрам колебательно-вращательного гамильтониана [35].

Таким образом, в приближении Борна-Оппенгеймера гамильтониан имеет вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + V \quad (3.34)$$

В рассмотренном приближении ВМПФ одинакова для любых изотопических модификаций молекулы, что позволяет использовать информацию, полученную из колебательно-вращательных спектров всех возможных изотопических модификаций. Это, соответственно, приводит к более высокой точности используемого метода исследования.

3.2. Модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана

Для решения уравнения Шрёдингера (УШ) для сложных молекул, необходимо использовать теорию возмущения. В качестве оператора H_0 , с которым решение УШ известно, в колебательно-вращательной задаче удобно выделить чисто колебательный оператор. Тогда оператор h (малая добавка к H_0) должен зависеть от колебательных (a) и вращательных (b) координат. Таким образом, Гамильтониан выбирается обычно в следующем виде:

$$H(a) = H_0(a) + h(a, b) \quad (3.35)$$

В традиционной теории возмущений поправки к собственным энергиям и волновым функциям получаются в виде суммы различных комбинаций матричных элементов, т.е. *чисел*. В то же время, матричные элементы операторов возмущения на собственных функциях оператора нулевого приближения представляют собой уже не числа, а *операторы*. к тому же в общем случае эти операторы не коммутируют и, следовательно, в теории появляются неэрмитовы вклады в оператор энергии. Поэтому традиционная теория возмущений является неосуществимой.

В этом случае можно использовать метод эффективных операторов [2]. Суть метода можно выразить так: пусть решение УШ с исходным гамильтонианом невозможно (или слишком сложное). Тогда необходимо построить такой эрмитов оператор H_I , который отвечал бы следующим требованиям:

- решение УШ с оператором H_I определяется в явном виде;
- множество M' всех решений УШ с оператором H_I совпадает с неким подмножеством M_I множества M всех решений УШ с оператором H .

Удовлетворяющий вышеуказанным условиям оператор H_I называется *эффективным* на подмножестве M_I *гамильтонианом*.

Для теоретического анализа проинтерпретированных переходов из экспериментальных спектров, была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, которая учитывает резонансные взаимодействия между исследуемыми состояниями. Данная модель гамильтониана имеет следующий вид:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v\tilde{v}} \quad (3.36)$$

где v, \tilde{v} – колебательные состояния и $H^{v\tilde{v}}$ имеет следующий вид:

$$H^{v\tilde{v}} = \begin{bmatrix} & 1 & 2 & 3 & \dots \\ 1 & W & F & C & \\ 2 & - & W & - & \\ 3 & - & - & W & \\ \vdots & & & & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

где W представляет собой диагональный блок; F – это недиагональный блок, характеризующий резонансные взаимодействия типа Ферми; C – это недиагональный блок, характеризующий резонансные взаимодействия типа Кориолиса.

В 1968 году James K. G. Watson показал [36], что диагональные блоки эффективного гамильтониана молекул типа асимметричного волчка (т.е. все три вращательные постоянные различны $A \neq B \neq C$) для изолированного колебательного состояния может быть записан как оператор (в A -редукции, Γ представлении), который широко используется до сих пор в колебательно-вращательной спектроскопии и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 H^{v\nu} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4]_+ \\
 & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J_z^8 + \dots
 \end{aligned} \quad (3.38)$$

где J_α ($\alpha=x, y, z$) являются компонентами оператора углового момента, определённого в молекулярно-фиксированной системе координат; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[..., ...]_+$ обозначает антикоммутатор; E являются центром полосы; A^v, B^v и C^v являются вращательными постоянными, связанными с колебательными состояниями (v); $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J$ и остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различного порядка.

Недиагональные блоки описывает резонансные взаимодействия между колебательными состояниями и имеют вид

$$H^{v\tilde{\nu}} (v \neq \tilde{\nu}) = H_F^{v\tilde{\nu}} + H_{C_y}^{v\tilde{\nu}} + H_{C_x}^{v\tilde{\nu}} + H_{C_z}^{v\tilde{\nu}} \quad (3.39)$$

Как написано в уравнении (3.39), существуют $H^{v\tilde{\nu}} (v \neq \tilde{\nu})$ операторы четырёх типов, которые соответствуют резонансным взаимодействиям четырёх типов: Ферми, Кориолиса c -типа, Кориолиса b -типа и Кориолиса a -типа.

Если результат произведения симметрий колебательных состояний v и $\tilde{\nu}$, $\Gamma = \Gamma^v \otimes \Gamma^{\tilde{\nu}}$, равен A_I , то резонансное взаимодействие между колебательными

состояниями ν и $\tilde{\nu}$ относится к типу Ферми и / или Дарлинга-Деннисона. То есть колебательные состояния ν и $\tilde{\nu}$ обладают одной симметрией. Оператор имеет вид:

$$H_F^{\nu\tilde{\nu}} = {}^{\nu\tilde{\nu}}F_0 + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_K J_z^2 + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_J J^2 + \dots + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{Kxy} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + 2 {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots \quad (3.40)$$

Первый параметр в уравнении (3.40), ${}^{\nu\tilde{\nu}}F_0$ – параметр чисто колебательного взаимодействия; Все остальные параметры описывают колебательно-вращательную часть Ферми-взаимодействия.

В соответствии с колонкой 6 таблицы 3, три оператора $H_{C_y}^{\nu\tilde{\nu}}$, $H_{C_x}^{\nu\tilde{\nu}}$ и $H_{C_z}^{\nu\tilde{\nu}}$ в уравнении (3.39) описывают взаимодействия типа Кориолиса. Если результат $\Gamma = \Gamma^\nu \otimes \Gamma^{\tilde{\nu}}$ равен B_1 , то резонансное взаимодействие относится к типу Кориолиса c -типа.

$$H_{C_y}^{\nu\tilde{\nu}} = iJ_y H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} [J_x, J_z]_+ + [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots, \quad (3.41)$$

Если результат $\Gamma = \Gamma^\nu \otimes \Gamma^{\tilde{\nu}}$ равен B_2 , то резонансное взаимодействие относится к типу Кориолиса b -типа.

$$H_{C_x}^{\nu\tilde{\nu}} = iJ_x H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} iJ_x + [J_y, J_z]_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} [J_y, J_z]_+ + [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots, \quad (3.42)$$

Если результат $\Gamma = \Gamma^\nu \otimes \Gamma^{\tilde{\nu}}$ равен A_2 , то резонансное взаимодействие относится к типу Кориолиса a -типа

$$H_{C_z}^{\nu\tilde{\nu}} = iJ_z H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} + [J_x, J_y]_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} [J_x, J_y]_+ + [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots, \quad (3.43)$$

Значения $H_{\nu\tilde{\nu}}^{(i)}$, ($i=1,2,3$) в уравнении (3.41) также являются операторами, и они могут быть записаны в общем виде, как

$$H_{\nu\tilde{\nu}}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{\nu\tilde{\nu}}C^i + {}^{\nu\tilde{\nu}}C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} {}^{\nu\tilde{\nu}}C_J^i J^2 + {}^{\nu\tilde{\nu}}C_{KK}^i J_z^4 + {}^{\nu\tilde{\nu}}C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} {}^{\nu\tilde{\nu}}C_{JJ}^i J^4 + \dots \quad (3.44)$$

Для данного анализа $|v\rangle, |\tilde{\nu}\rangle = |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle, |6\rangle, |7\rangle$; $|3\rangle = (v_8=2, A_1)$, $|4\rangle = (v_7=v_8=1, A_1)$, $|5\rangle = (v_7=2, A_1)$, $|6\rangle = (v_4=v_{10}=1, B_2)$ и $|7\rangle = (v_8=v_{10}=1, A_2)$. Как

следствие, резонансные взаимодействия четырёх типов должны быть учтены в уравнении (3.36).

4. Результаты проведённого исследования

4.1. Экспериментальные детали

Для данного исследования два спектра высокого разрешения (слабый и сильный) молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ были зарегистрированы в диапазоне от 1700 до 1950 см^{-1} на Фурье спектрофотометре Майкельсона Bruker IFS-120 HR в Техническом университете Брауншвейга (Германия) с одинаковым разрешением 0,0025 см^{-1} . Эксперимент для регистрации слабого спектра проводился при давлении 0,3 мбар в газовой ячейке, с общим числом сканирований равным 1210. Эксперимент для регистрации сильного спектра проводился при давлении 2,5 мбар в газовой ячейке, с общим числом сканирований равным 480. Температура окружающей среды составляла около 298 К. Оптические длины пути поглощения составляли 4 м (слабый спектр) и 24 м (сильный спектр). В экспериментах были использованы инфракрасный источник Globar и высокочувствительный полупроводниковый Hg-Cd-Te детектор (МСТ), охлаждённый жидким азотом, и светоделитель бромид калия (KBr).

Таблица 4 – Список экспериментальных условий, использованных при регистрации спектров $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Спектр	Слабый	Сильный
Диапазон, см^{-1}	1700 – 1950	1700 – 1950
Разрешение, см^{-1}	0,0025	0,0025
Число сканирований	1210	480
Давление, мбар	0,3	2,5
Температура, К	298	298
Источник	Globar	Globar
Оптическая длина пути, м	4	24
Светоделитель	KBr	KBr
Детектор	МСТ	МСТ

4.2. Описание и интерпретация спектров

На рисунке 7 проведены обзорные спектры в диапазоне $1700 - 1950 \text{ cm}^{-1}$, в пределах которого расположены две обертоновые полосы $2\nu_8$ и $2\nu_7$ и три комбинационные полосы $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$ и $\nu_7+\nu_8$, а также указаны центры всех исследуемых полос. В данном диапазоне разрешённые полосы $\nu_7+\nu_8$, $2\nu_7$ и $2\nu_8$ являются самыми сильными полосами. Запрещённая по симметрии полоса $\nu_8+\nu_{10}$ значительно слабее, так как она проявляется только при наличии резонансных взаимодействий с другими полосами.

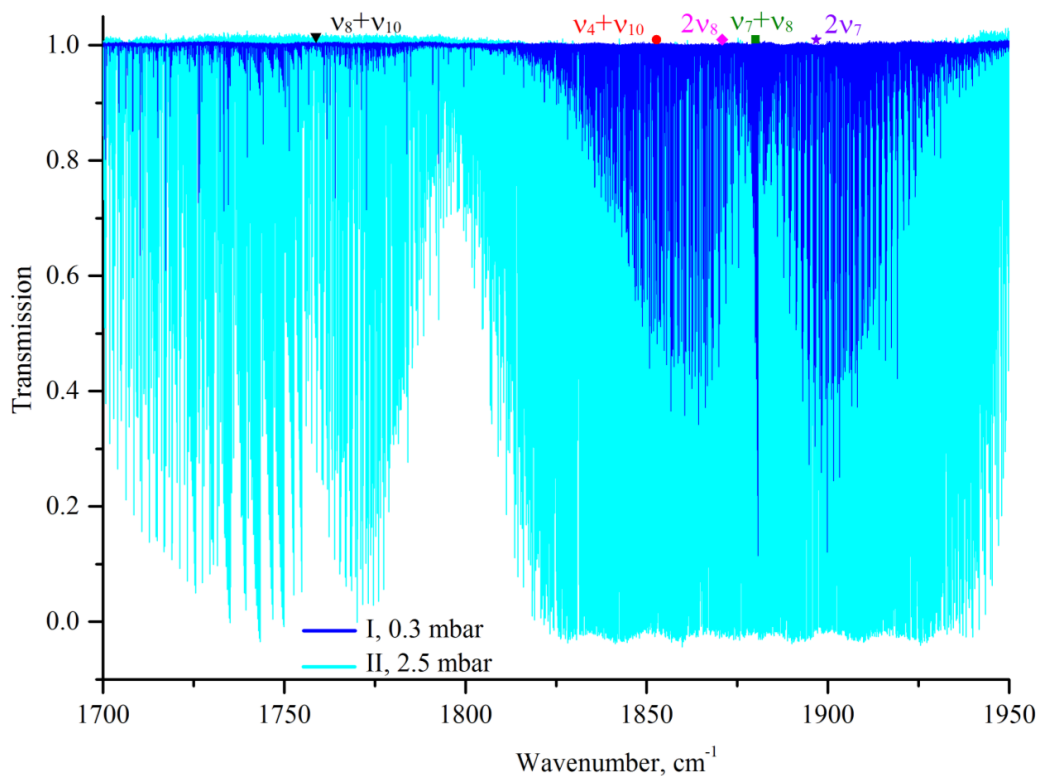


Рисунок 7 – Экспериментально зарегистрированный спектр $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ в диапазоне $1700 - 1950 \text{ cm}^{-1}$.

Для наглядности высокого разрешения зарегистрированного спектра в верхней части рисунка 8 отображён фрагмент хорошо разрешённой Q-ветки (линии, принадлежащие к разным K_a сериям, отмечены знаком ${}^Q Q_{Ka}$) и в нижней части рисунка 8 показана тонкая структура двух серий ${}^Q Q_4(J)$ и ${}^Q Q_5(J)$. Каждая линия, отмеченная символами чёрного треугольника и цифрами (значения

квантового числа J), чётко разрешается. Можно видеть расщепления линии серии oQ_4 с $J = 12$.

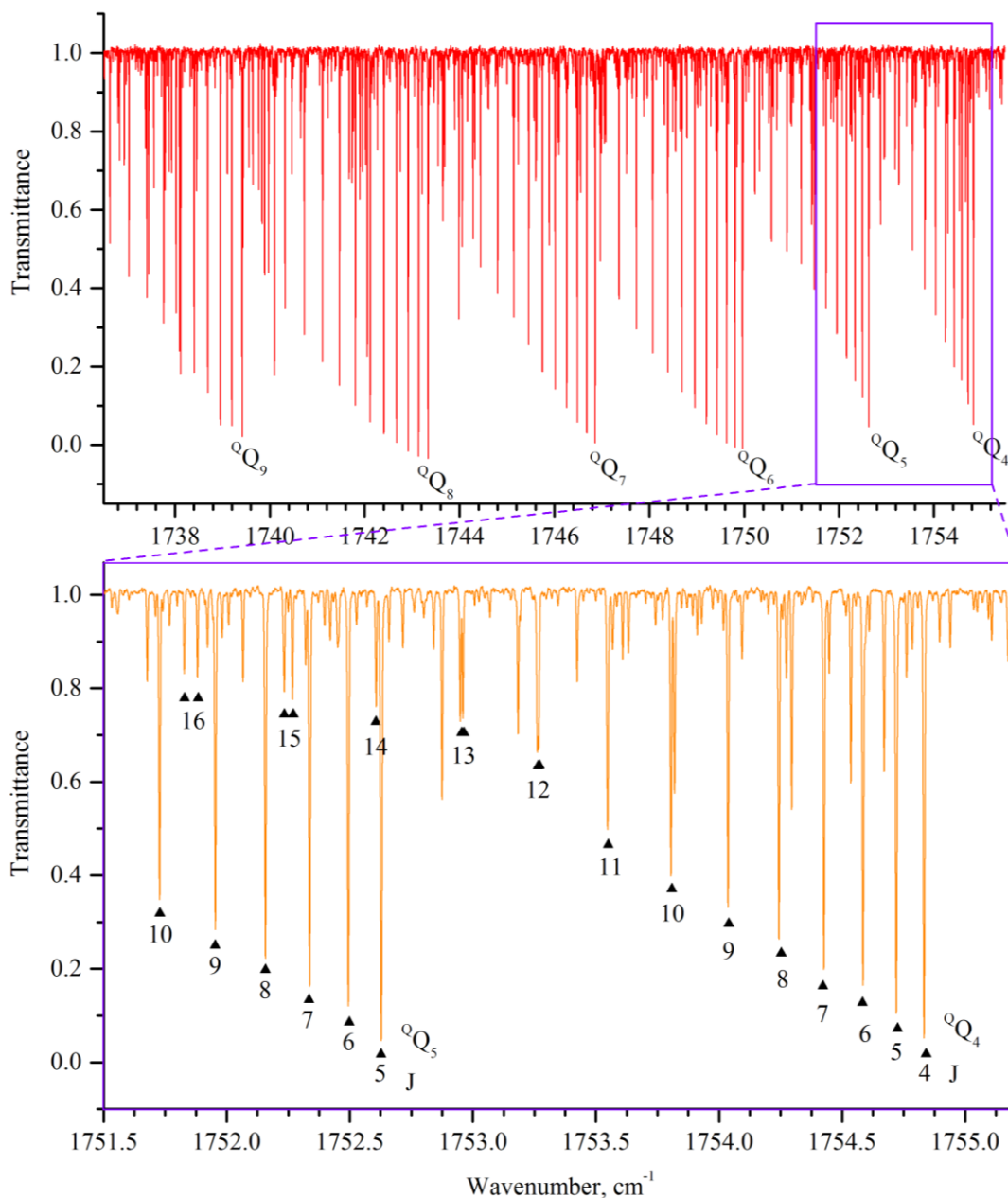
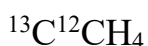


Рисунок 8 – Фрагмент экспериментального зарегистрированного спектра молекулы ${}^{13}\text{C}{}^{12}\text{CH}_4$ в диапазоне, где расположена Q-ветка запрещённой полосы $\nu_8 + \nu_{10} (A_2)$

Интерпретация переходов была выполнена методом комбинационных разностей (GSCD). Вращательные энергии основного колебательного состояния вычислены с использованием набора параметров из работы [31] (эти параметры

приведены в таблице 6). По результатам анализа зарегистрированного спектра было проинтерпретировано 214, 240, 151 и 223 энергетических переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max.}/K_a^{max.}$ равными 10/9, 10/7, 9/5 и 10/9, из которых были получены 111, 106, 75 и 82 верхних энергетических уровней каждой исследуемой полосы: $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$, $2\nu_7$ и $\nu_8+\nu_{10}$, соответственно. Наличие сильных резонансных взаимодействий Кориолиса между состояниями ($\nu_4=\nu_{10}=1$) и ($\nu_8=2$) позволило найти 4 перехода относящихся к полосе $\nu_4+\nu_{10}$ (две верхних энергии). В таблице 5 представлена более подробная информация. Надо отметить, что корректность определённых энергетических переходов контролировалась наличием соответствующих экспериментальных GSCD.

Таблица 5 – Статистическая информация для исследуемых полос молекулы



Полоса	Центр, cm^{-1}	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$	N_{tr}	N_l	m_1	m_2	m_3
$2\nu_8$	1873,4	10	9	214	111	87,4%	7,2%	5,4%
$\nu_7+\nu_8$	1875,6	10	7	240	106	80,2%	11,3%	8,5%
$2\nu_7$	1896,1	9	5	151	75	69,3%	12,0%	18,7%
$\nu_4+\nu_{10}$	1852,1	10	2	4	2	100%	0%	0%
$\nu_8+\nu_{10}$	1762,8	10	9	223	82	73,1%	22,0%	4,9%

где N_{tr} – число определённых переходов; N_l – число энергетических уровней возбуждённых колебательных состояний; $m_i = n_i / N_l \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$) и n_i – число энергетических уровней возбуждённых колебательных состояний, для которых разница $\delta = |E_{exp.} - E_{cal.}|$ удовлетворяет условиям $\delta \times 10^4 \leq 2 \text{ cm}^{-1}$, $2 \text{ cm}^{-1} < \delta \times 10^4 \leq 2 \text{ cm}^{-1}$ и $\delta \times 10^4 > 2 \text{ cm}^{-1}$.

4.3. Колебательно-вращательный анализ взаимодействующих полос v_8+v_{10} , v_4+v_{10} , $2v_8$, v_7+v_8 и $2v_7$

Полученные энергии из эксперимента были использованы в качестве исходных данных для решения обратной спектроскопической задачи методом наименьших квадратов с целью определения вращательных постоянных и параметров центробежного искажения состояний $(v_8=v_{10}=1, A_2)$, $(v_4=v_{10}=1, B_2)$, $(v_8=2, A_1)$, $(v_7=v_8=1, A_1)$ и $(v_7=2, A_1)$, которые не были исследованы ранее. При проведении фитинга (подгонка) использовалась модель колебательно-вращательного гамильтониана. В этом случае, начальные значения параметров были оценены следующим образом. Значения вращательных постоянных и параметров центробежного искажения всех исследуемых колебательных состояний были приняты равными значениям параметров основного колебательного состояния.

Из общих соображений, разница между параметрами диагональных блоков и соответствующими параметрами основного колебательного состояния является малой (лишь несколько процентов) [36]. В этом случае только варьировались значения центров полос и вращательных постоянных. Не варьировали параметры центробежного искажения различного порядка. В результате фитинга был получен набор из 18 параметров из 5 диагональных блоков, 18 параметров резонансных взаимодействий типа Ферми и 27 параметров резонансных взаимодействий типа Кориолиса. Значения в скобках – это 1σ статистические доверительные интервалы. Параметры, представленные без доверительных интервалов, были фиксированы в соответствии с теоретическими предсказаниями. В таблице 6 представлены полученные спектроскопические параметры 5 исследуемых колебательных состояний. Параметры резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса представлены в таблице 7 и таблице 8, соответственно. Полученные параметры позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{rms}=2,2\times 10^{-4}\text{см}^{-1}$, что в точности

соответствует экспериментальной погрешности. В качестве иллюстрации, в колонке 5 таблица 9 представлены значения разностей между экспериментальными и теоретическими значениями колебательно-вращательных энергий для каждого энергетического уровня. Как можно видеть в таблице 9, наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями.

Таблица 6 – Спектроскопические параметры основного состояния и исследуемых колебательных состояний молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Параметр	(000), [31]	($\nu_8=2$)	($\nu_7=\nu_8=1$)
E	-	1873,386(85)	1875,640(75)
A	4,8647231	4,5604(18)	4,49490 (17)
B	0,97609212	0,96187(17)	0,965995(86)
C	0,81088756	0,81244(16)	0,811275 (90)
$\Delta_K \times 10^4$	0,87174	0,87174	0,87174
$\Delta_{KJ} \times 10^5$	1,00438	1,00438	1,00438
$\Delta_J \times 10^5$	0,139910	0,13991	0,13991
$\delta_K \times 10^5$	0,9825	0,9825	0,9825
$\delta_J \times 10^6$	0,26325	0,26325	0,26325
Параметр	($\nu_7=2$)	($\nu_4=\nu_{10}=1$)	($\nu_8=\nu_{10}=1$)
E	1896,135(57)	1852,0765(22)	1762,7500(72)
A	5,17176(94)	4,8647231	4,62882(83)
B	0,96557(13)	0,97609212	0,94628(22)
C	0,81552(13)	0,810288(75)	0,80396(23)
$\Delta_K \times 10^4$	0,87174	0,87174	0,87174
$\Delta_{KJ} \times 10^5$	1,00438	1,00438	1,00438
$\Delta_J \times 10^5$	0,13991	0,13991	0,13991

$\delta_K \times 10^5$	0,9825	0,9825	0,9825
$\delta_J \times 10^6$	0,26325	0,26325	0,26325

Таблица 7 – Параметры резонансных взаимодействий типа Ферми для состояний ($v_8=2, A_1$), ($v_7=v_8=1, A_1$) и ($v_7=2, A_1$) молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{3,4}F_0$	-6,604(22)	${}^{4,5}F_K \times 10^2$	-0,84(34)
${}^{3,4}F_K$	-0,0563(19)	${}^{4,5}F_J \times 10^2$	0,439(31)
${}^{3,4}F_J \times 10^3$	-0,845(88)	${}^{4,5}F_{KK} \times 10^2$	-0,1371(48)
${}^{3,4}F_{KK} \times 10^2$	-0,1475(47)	${}^{4,5}F_{xyK} \times 10^3$	-0,266(11)
${}^{3,4}F_{JJ} \times 10^5$	-0,1704(75)	${}^{3,5}F_0$	-3,88(15)
${}^{3,4}F_{KKK} \times 10^5$	0,132(42)	${}^{3,5}F_K$	-0,0230(62)
${}^{3,4}F_{xy} \times 10^3$	0,178(20)	${}^{3,5}F_J \times 10^2$	0,437(24)
${}^{3,4}F_{xyJ} \times 10^6$	-0,504(71)	${}^{3,5}F_{xy} \times 10^2$	-0,2167(67)
${}^{4,5}F_0$	0,19(12)	${}^{3,5}F_{xyK} \times 10^3$	-0,212(11)

Таблица 8 – Параметры резонансных взаимодействий типа Кориолиса для взаимодействующих состояний ($v_8=v_{10}=1, A_2$), ($v_4=v_{10}=1, B_2$), ($v_8=2, A_1$), ($v_7=v_8=1, A_1$) и ($v_7=2, A_1$) молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{3,6}C^I$	0,2012(47)	${}^{3,7}C_J^I \times 10^2$	0,141(16)
${}^{3,6}C_K^I \times 10^2$	-0,309(11)	${}^{3,7}C_{KK}^I \times 10^4$	0,322(55)
${}^{3,6}C_J^I \times 10^3$	0,1166(84)	${}^{3,7}C_{KJ}^I \times 10^5$	-0,59(19)
${}^{3,6}C_{KK}^I \times 10^3$	0,1541(73)	${}^{3,7}C_K^2 \times 10^4$	0,85(25)
${}^{3,6}C^2$	0,0107(10)	${}^{3,7}C_J^2 \times 10^4$	0,453(40)
${}^{3,6}C_K^2 \times 10^3$	0,265(21)	${}^{3,7}C_{KJ}^2 \times 10^5$	-0,119(27)
${}^{3,6}C_{KK}^2 \times 10^5$	-0,109(17)	${}^{5,7}C^I$	-0,886(40)
${}^{4,6}C_J^I \times 10^3$	-0,2507(98)	${}^{5,7}C_K^I \times 10^2$	-0,740(38)
${}^{4,6}C_{KK}^I \times 10^4$	-0,199(65)	${}^{5,7}C_J^I \times 10^2$	0,470(18)

$^{4,6}C_{KKK}^1 \times 10^6$	0,522(51)	$^{5,7}C_{KK}^1 \times 10^3$	0,2854(42)
$^{4,6}C^2 \times 10^2$	0,598(62)	$^{5,7}C_{KJ}^1 \times 10^4$	-0,277(22)
$^{4,6}C_K^2 \times 10^3$	-0,296(21)	$^{5,7}C_K^2 \times 10^2$	-0,1023(33)
$^{3,7}C^1$	1,155(19)	$^{5,7}C_{KK}^2 \times 10^4$	0,2946(80)
$^{3,7}C_K^1$	-0,01690(29)		

Таблица 9 – Фрагмент экспериментальных колебательно-вращательных энергетических уровней возбуждённых колебательных состояний ($v_8=v_{10}=1$, A_2), ($v_4=v_{10}=1$, B_2), ($v_8=2$, A_1), ($v_7=v_8=1$, A_1) и ($v_7=2$, A_1) молекулы $^{13}C^{12}CH_4$.

J	Ka	Kc	E, см ⁻¹	δ	Полоса	J	Ka	Kc	E, см ⁻¹	δ	Полоса
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
0	0	0	1867,5259	-1	2v ₈	9	1	9	1961,0300	3	v ₇ +v ₈
1	0	1	1869,3043	2	2v ₈	9	1	8	1967,7877	1	v ₇ +v ₈
1	1	1	1873,0043	1	2v ₈	9	2	8	1976,4670	1	v ₇ +v ₈
1	1	0	1873,1571	2	2v ₈	9	2	7	1977,8082	0	v ₇ +v ₈
2	0	2	1872,8557	1	2v ₈	9	3	7	1996,7003	1	v ₇ +v ₈
2	1	2	1876,4085	0	2v ₈	9	3	6	1996,7716	0	v ₇ +v ₈
2	1	1	1876,8667	0	2v ₈	9	4	6	2024,4398	6	v ₇ +v ₈
2	2	1	1887,9548	6	2v ₈	9	4	5	2024,4398	-9	v ₇ +v ₈
2	2	0	1887,9589	0	2v ₈	9	5	5	2060,1220	0	v ₇ +v ₈
3	0	3	1878,1712	0	2v ₈	9	5	4	2060,1220	0	v ₇ +v ₈
3	1	3	1881,5124	0	2v ₈	9	6	4	2103,7350	1	v ₇ +v ₈
3	1	2	1882,4282	0	2v ₈	9	6	3	2103,7350	1	v ₇ +v ₈
3	2	2	1893,2821	1	2v ₈	9	7	3	2155,2390	0	v ₇ +v ₈
3	2	1	1893,3054	1	2v ₈	9	7	2	2155,2390	0	v ₇ +v ₈
3	3	1	1912,1198	1	2v ₈	10	0	10	1976,6002	3	v ₇ +v ₈
3	3	0	1912,1198	1	2v ₈	10	1	10	1977,9005	-5	v ₇ +v ₈
4	0	4	1885,2366	-6	2v ₈	10	1	9	1986,1145	-2	v ₇ +v ₈
4	1	4	1888,3126	-1	2v ₈	10	2	9	1994,1305	-2	v ₇ +v ₈
4	1	3	1889,8376	0	2v ₈	10	2	8	1996,0756	0	v ₇ +v ₈
4	2	3	1900,3818	-1	2v ₈	10	3	8	2014,5389	0	v ₇ +v ₈
4	2	2	1900,4515	1	2v ₈	10	3	7	2014,6703	-2	v ₇ +v ₈
4	3	2	1919,236	4	2v ₈	10	4	7	2042,2577	0	v ₇ +v ₈
4	3	1	1919,236	-2	2v ₈	10	4	6	2042,2615	3	v ₇ +v ₈
4	4	1	1945,5358	1	2v ₈	10	5	6	2077,9169	2	v ₇ +v ₈
4	4	0	1945,5358	1	2v ₈	10	5	5	2077,9169	1	v ₇ +v ₈
5	0	5	1894,0355	-2	2v ₈	10	6	5	2121,5075	-1	v ₇ +v ₈
5	1	5	1896,8057	-2	2v ₈	10	6	4	2121,5075	-1	v ₇ +v ₈
5	1	4	1899,0895	-2	2v ₈	10	7	4	2172,9785	0	v ₇ +v ₈
5	2	4	1909,251	1	2v ₈	10	7	3	2172,9785	0	v ₇ +v ₈
5	2	3	1909,4116	-1	2v ₈	0	0	0	1896,8609	-2	2v ₇
5	3	3	1928,1338	-2	2v ₈	1	0	1	1898,6410	10	2v ₇
5	3	2	1928,1355	-9	2v ₈	1	1	1	1902,8421	-2	2v ₇
5	4	2	1954,4292	-1	2v ₈	1	1	0	1902,9936	0	2v ₇
5	4	1	1954,4292	-1	2v ₈	2	0	2	1902,1945	2	2v ₇

5	5	1	1988,1739	-2	2v8	2	1	2	1906,2484	-2	2v7
5	5	0	1988,1739	-2	2v8	2	1	1	1906,7038	14	2v7
6	0	6	1904,5456	-1	2v8	2	2	1	1919,3128	0	2v7
6	1	6	1906,9884	-1	2v8	2	2	0	1919,3162	-6	2v7
6	1	5	1910,1774	-1	2v8	3	0	3	1907,5173	2	2v7
6	2	5	1919,8851	0	2v8	3	1	3	1911,3555	0	2v7
6	2	4	1920,2023	-1	2v8	3	1	2	1912,2634	3	2v7
6	3	4	1938,8165	-3	2v8	3	2	2	1924,6479	2	2v7
6	3	3	1938,8239	-2	2v8	3	2	1	1924,6678	1	2v7
6	4	3	1965,1046	0	2v8	3	3	1	1946,0537	1	2v7
6	4	2	1965,1046	0	2v8	3	3	0	1946,0537	0	2v7
6	5	2	1998,8444	1	2v8	4	0	4	1914,5025	0	2v7
6	5	1	1998,8444	1	2v8	4	1	4	1918,1604	3	2v7
6	6	1	2040,016	0	2v8	4	1	3	1919,6720	-4	2v7
6	6	0	2040,016	0	2v8	4	2	3	1931,7579	0	2v7
7	0	7	1916,7446	-1	2v8	4	2	2	1931,8175	-1	2v7
7	1	7	1918,859	2	2v8	4	3	1	1953,1736	17	2v7
7	1	6	1923,0923	-2	2v8	4	4	1	1983,1337	6	2v7
7	2	6	1932,2801	0	2v8	4	4	0	1983,1337	6	2v7
7	2	5	1932,8404	0	2v8	5	0	5	1923,3791	-3	2v7
7	3	5	1951,2859	3	2v8	5	1	5	1926,6589	1	2v7
7	3	4	1951,3043	3	2v8	5	1	4	1928,9258	0	2v7
7	4	4	1977,5634	1	2v8	5	2	4	1940,6405	0	2v7
7	4	3	1977,5634	-1	2v8	5	2	3	1940,7792	-1	2v7
7	5	3	2011,2956	2	2v8	5	3	3	1962,0724	5	2v7
7	5	2	2011,2956	2	2v8	5	3	2	1962,0739	2	2v7
7	6	2	2052,462	-2	2v8	5	4	2	1992,0236	1	2v7
7	6	1	2052,462	-2	2v8	5	4	1	1992,0236	1	2v7
8	0	8	1930,6105	0	2v8	5	5	1	2030,5305	-2	2v7
8	1	8	1932,422	3	2v8	5	5	0	2030,5305	-2	2v7
8	1	7	1937,8239	1	2v8	6	0	6	1933,9262	0	2v7
8	2	7	1946,4307	0	2v8	6	1	6	1936,8470	0	2v7
8	2	6	1947,3405	0	2v8	6	1	5	1940,0174	-1	2v7
8	3	6	1965,5421	-1	2v8	6	2	5	1951,2922	0	2v7
8	3	5	1965,582	-6	2v8	6	2	4	1951,5677	-1	2v7
8	4	5	1991,8078	4	2v8	6	3	4	1972,7574	6	2v7
8	4	4	1991,8078	-3	2v8	6	3	3	1972,7628	4	2v7
8	5	4	2025,5289	2	2v8	6	4	3	2002,6938	-9	2v7
8	5	3	2025,5289	2	2v8	6	4	2	2002,6938	-9	2v7
8	6	3	2066,6891	0	2v8	6	5	2	2041,1830	1	2v7
8	6	2	2066,6891	0	2v8	6	5	1	2041,1830	1	2v7
8	7	2	2115,2763	1	2v8	7	0	7	1946,1646	1	2v7
8	7	1	2115,2763	1	2v8	7	1	7	1948,7196	-1	2v7
8	8	1	2171,2873	0	2v8	7	1	6	1952,9400	0	2v7
8	8	0	2171,2873	0	2v8	7	2	6	1963,7090	0	2v7
9	0	9	1946,1236	1	2v8	7	2	5	1964,1995	0	2v7
9	1	9	1947,716	2	2v8	7	3	5	1985,2284	3	2v7
9	1	8	1954,3589	2	2v8	7	3	4	1985,2420	1	2v7
9	2	8	1962,3314	2	2v8	7	4	4	2015,1472	-11	2v7
9	2	7	1963,7132	-1	2v8	7	4	3	2015,1472	-11	2v7
9	3	7	1981,5875	-1	2v8	7	5	3	2053,6139	2	2v7
9	3	6	1981,6681	1	2v8	7	5	2	2053,6139	2	2v7

9	4	6	2007,8395	5	2v ₈	8	0	8	1960,0801	2	2v ₇
9	5	5	2041,5456	1	2v ₈	8	1	8	1962,2714	-2	2v ₇
9	5	4	2041,5456	1	2v ₈	8	1	7	1967,6846	3	2v ₇
9	6	4	2082,697	-2	2v ₈	8	2	7	1977,8858	-2	2v ₇
9	6	3	2082,697	-2	2v ₈	8	2	6	1978,6903	-4	2v ₇
9	7	3	2131,2769	1	2v ₈	8	3	6	1999,4874	0	2v ₇
9	7	2	2131,2769	1	2v ₈	8	3	5	1999,5177	0	2v ₇
9	8	2	2187,2839	-1	2v ₈	8	5	4	2067,8247	1	2v ₇
9	8	1	2187,2839	-1	2v ₈	8	5	3	2067,8247	2	2v ₇
9	9	1	2250,6595	0	2v ₈	9	0	9	1975,6532	-1	2v ₇
9	9	0	2250,6595	0	2v ₈	9	1	9	1977,4965	-5	2v ₇
10	0	10	1963,2691	-3	2v ₈	9	1	8	1984,2394	2	2v ₇
10	1	10	1964,0538	1	2v ₈	9	2	8	1993,8181	1	2v ₇
10	1	9	1972,6818	0	2v ₈	9	2	7	1995,0549	-6	2v ₇
10	2	9	1979,9753	0	2v ₈	9	3	7	2015,5362	4	2v ₇
10	2	8	1981,9626	1	2v ₈	9	3	6	2015,5962	-1	2v ₇
10	3	8	1999,4224	1	2v ₈	9	5	5	2083,8169	-1	2v ₇
10	3	7	1999,5703	1	2v ₈	9	5	4	2083,8169	0	2v ₇
10	4	7	2025,6598	-7	2v ₈	9	2	8	1946,7250	-1	v ₄ +v ₁₀
10	5	6	2059,3473	0	2v ₈	10	2	9	1964,9212	-1	v ₄ +v ₁₀
10	5	5	2059,3473	-1	2v ₈	2	2	1	1779,0535	-6	v ₈ +v ₁₀
10	7	4	2149,0586	-1	2v ₈	2	2	0	1779,0582	-1	v ₈ +v ₁₀
10	7	3	2149,0586	-1	2v ₈	3	2	2	1784,3478	-1	v ₈ +v ₁₀
10	8	3	2205,059	1	2v ₈	3	2	1	1784,3685	-3	v ₈ +v ₁₀
10	8	2	2205,059	1	2v ₈	3	3	1	1803,0223	-1	v ₈ +v ₁₀
1	0	1	1882,5529	3	v ₇ +v ₈	3	3	0	1803,0223	-1	v ₈ +v ₁₀
1	1	1	1886,4527	2	v ₇ +v ₈	4	2	3	1791,4032	1	v ₈ +v ₁₀
1	1	0	1886,6046	2	v ₇ +v ₈	4	2	2	1791,4652	-3	v ₈ +v ₁₀
2	0	2	1886,1033	-8	v ₇ +v ₈	4	3	2	1810,0893	6	v ₈ +v ₁₀
2	1	2	1889,8563	-1	v ₇ +v ₈	4	3	1	1810,0893	0	v ₈ +v ₁₀
2	1	1	1890,312	0	v ₇ +v ₈	4	4	1	1836,2223	1	v ₈ +v ₁₀
2	2	0	1902,0142	1	v ₇ +v ₈	4	4	0	1836,2223	1	v ₈ +v ₁₀
3	0	3	1891,4202	-1	v ₇ +v ₈	5	2	4	1800,2167	0	v ₈ +v ₁₀
3	1	3	1894,9597	2	v ₇ +v ₈	5	2	3	1800,3615	-1	v ₈ +v ₁₀
3	1	2	1895,8705	0	v ₇ +v ₈	5	3	3	1818,9263	13	v ₈ +v ₁₀
3	2	2	1907,3432	0	v ₇ +v ₈	5	3	2	1818,9273	2	v ₈ +v ₁₀
3	2	1	1907,3624	0	v ₇ +v ₈	5	4	2	1845,0540	1	v ₈ +v ₁₀
3	3	1	1927,2175	-2	v ₇ +v ₈	5	4	1	1845,0540	1	v ₈ +v ₁₀
3	3	0	1927,2175	-3	v ₇ +v ₈	5	5	1	1878,6576	0	v ₈ +v ₁₀
4	0	4	1898,488	-2	v ₇ +v ₈	5	5	0	1878,6576	0	v ₈ +v ₁₀
4	1	4	1901,7587	1	v ₇ +v ₈	6	2	5	1810,7855	3	v ₈ +v ₁₀
4	1	3	1903,2764	1	v ₇ +v ₈	6	2	4	1811,0722	-3	v ₈ +v ₁₀
4	2	3	1914,4502	-1	v ₇ +v ₈	6	3	4	1829,5332	2	v ₈ +v ₁₀
4	2	2	1914,6033	3	v ₇ +v ₈	6	3	3	1829,5396	3	v ₈ +v ₁₀
4	3	2	1934,3355	0	v ₇ +v ₈	6	4	3	1855,6548	0	v ₈ +v ₁₀
4	3	1	1934,3355	-5	v ₇ +v ₈	6	4	2	1855,6548	-1	v ₈ +v ₁₀
4	4	1	1962,1398	-1	v ₇ +v ₈	6	5	2	1889,2542	1	v ₈ +v ₁₀
4	4	0	1962,1398	-1	v ₇ +v ₈	6	5	1	1889,2542	1	v ₈ +v ₁₀
5	0	5	1907,2906	-2	v ₇ +v ₈	6	6	1	1930,3328	-1	v ₈ +v ₁₀
5	1	5	1910,2498	1	v ₇ +v ₈	6	6	0	1930,3328	-1	v ₈ +v ₁₀
5	1	4	1912,5246	-1	v ₇ +v ₈	7	2	6	1823,1047	3	v ₈ +v ₁₀
5	2	4	1923,329	5	v ₇ +v ₈	7	2	5	1823,6141	-3	v ₈ +v ₁₀

5	2	3	1923,5051	1	v7+v8	7	3	5	1841,9145	1	v8+v10
5	3	3	1943,2367	8	v7+v8	7	3	4	1841,9305	3	v8+v10
5	4	2	1971,0331	2	v7+v8	7	4	4	1868,0264	0	v8+v10
5	4	1	1971,0331	2	v7+v8	7	4	3	1868,0264	-2	v8+v10
5	5	1	2006,7703	0	v7+v8	7	5	3	1901,6189	-1	v8+v10
5	5	0	2006,7703	0	v7+v8	7	5	2	1901,6189	-1	v8+v10
6	0	6	1917,808	-2	v7+v8	7	6	2	1942,6933	1	v8+v10
6	1	6	1920,4279	1	v7+v8	7	6	1	1942,6933	1	v8+v10
6	1	5	1923,6092	1	v7+v8	7	7	1	1991,2532	0	v8+v10
6	2	5	1933,974	-1	v7+v8	7	7	0	1991,2532	0	v8+v10
6	2	4	1934,2874	-1	v7+v8	8	2	7	1837,1694	1	v8+v10
6	3	4	1953,9206	-3	v7+v8	8	2	6	1838,0025	-3	v8+v10
6	3	3	1953,9271	-4	v7+v8	8	3	6	1856,0706	-2	v8+v10
6	4	3	1981,708	3	v7+v8	8	3	5	1856,1056	2	v8+v10
6	4	2	1981,708	2	v7+v8	8	4	5	1882,1704	1	v8+v10
6	5	2	2017,4368	0	v7+v8	8	4	4	1882,1704	-4	v8+v10
6	5	1	2017,4368	0	v7+v8	8	5	4	1915,7531	-2	v8+v10
6	6	1	2061,0964	0	v7+v8	8	5	3	1915,7531	-2	v8+v10
6	6	0	2061,0964	0	v7+v8	8	6	3	1956,8214	2	v8+v10
7	0	7	1930,0184	-2	v7+v8	8	6	2	1956,8214	2	v8+v10
7	1	7	1932,2879	1	v7+v8	8	7	2	2005,3771	-1	v8+v10
7	1	6	1936,5214	0	v7+v8	8	7	1	2005,3771	-1	v8+v10
7	2	6	1946,3826	1	v7+v8	8	8	1	2061,4267	1	v8+v10
7	2	5	1946,9252	0	v7+v8	8	8	0	2061,4267	1	v8+v10
7	3	5	1966,3921	-1	v7+v8	9	2	8	1852,9740	-2	v8+v10
7	3	4	1966,4085	-1	v7+v8	9	2	7	1854,2506	4	v8+v10
7	4	4	1994,166	1	v7+v8	9	3	7	1872,0029	-2	v8+v10
7	4	3	1994,166	-1	v7+v8	9	3	6	1872,0722	0	v8+v10
7	5	3	2029,8831	-3	v7+v8	9	4	6	1898,0886	3	v8+v10
7	5	2	2029,8831	-3	v7+v8	9	4	5	1898,0895	-1	v8+v10
7	6	2	2073,5304	1	v7+v8	9	5	5	1931,6578	-2	v8+v10
7	6	1	2073,5304	1	v7+v8	9	5	4	1931,6578	-2	v8+v10
7	7	1	2125,0938	0	v7+v8	9	6	4	1972,7180	1	v8+v10
7	7	0	2125,0938	0	v7+v8	9	6	3	1972,7180	1	v8+v10
8	0	8	1943,9001	-1	v7+v8	9	7	3	2021,2680	2	v8+v10
8	1	8	1945,8238	0	v7+v8	9	7	2	2021,2680	2	v8+v10
8	1	7	1951,2518	1	v7+v8	9	8	2	2077,3128	-1	v8+v10
8	2	7	1960,5487	0	v7+v8	9	8	1	2077,3128	-1	v8+v10
8	2	6	1961,4278	-1	v7+v8	10	3	8	1889,7117	0	v8+v10
8	3	6	1980,6516	1	v7+v8	10	3	7	1889,8394	-3	v8+v10
8	3	5	1980,6869	-5	v7+v8	10	4	7	1915,7825	3	v8+v10
8	4	5	2008,4101	9	v7+v8	10	4	6	1915,7858	7	v8+v10
8	4	4	2008,4101	3	v7+v8	10	5	6	1949,3346	4	v8+v10
8	5	4	2044,1112	-2	v7+v8	10	5	5	1949,3346	4	v8+v10
8	5	3	2044,1112	-2	v7+v8	10	6	5	1990,3837	-4	v8+v10
8	6	3	2087,7429	1	v7+v8	10	6	4	1990,3837	-4	v8+v10
8	6	2	2087,7429	1	v7+v8	10	7	4	2038,9265	0	v8+v10
8	7	2	2139,2777	-1	v7+v8	10	7	3	2038,9265	1	v8+v10
8	7	1	2139,2777	-1	v7+v8	10	9	2	2158,5076	0	v8+v10
9	0	9	1959,433	2	v7+v8	10	9	1	2158,5076	0	v8+v10

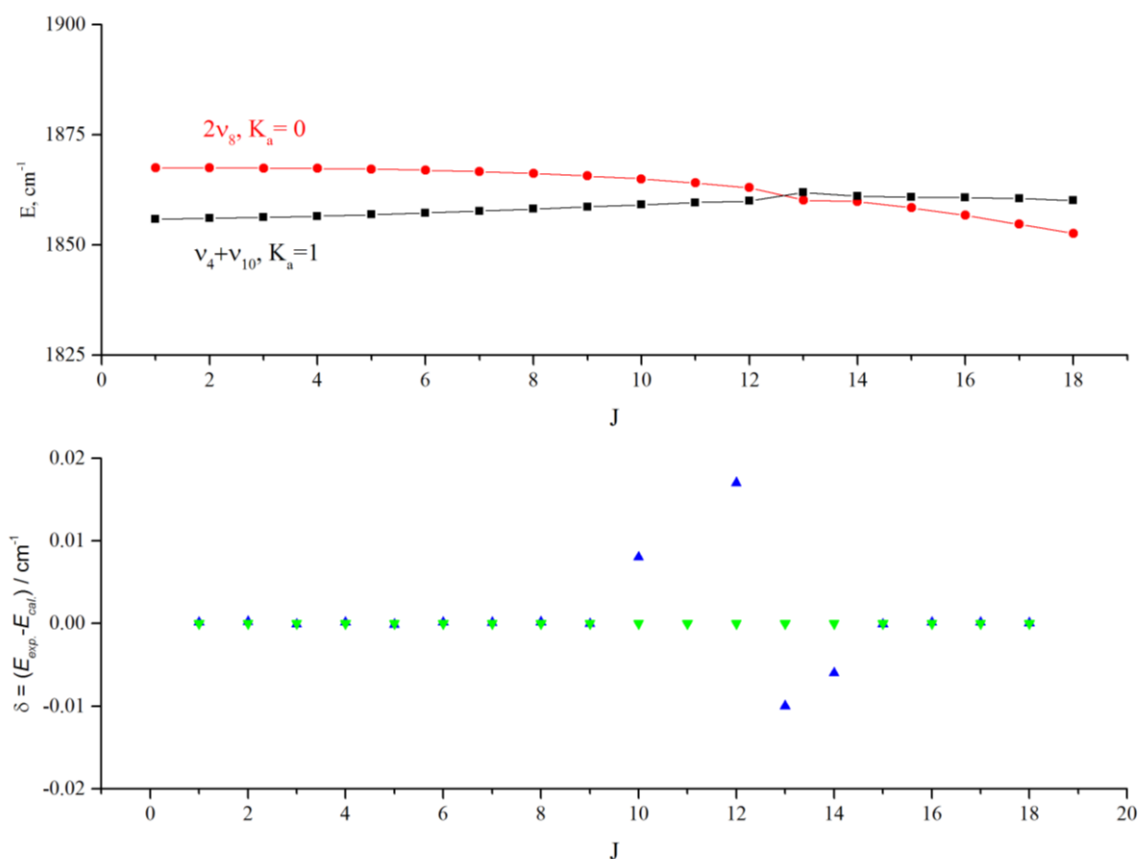


Рисунок 9 – График зависимости величины колебательно-вращательной энергии (верхняя часть) и разности между $E_{exp.}$ и $E_{cal.}$ (нижняя часть) от квантового числа J для полосы $2\nu_8$ ($K_a = 0$)

В верхней части рисунка 9 приведены графики зависимости величины колебательно-вращательной энергии) от квантового числа J для полос $2\nu_8$ ($K_a = 0$) и $\nu_4+\nu_{10}$ ($K_a = 1$). В нижней части рисунка 9 приведены графики зависимости разности между $E_{exp.}$ и E_{cal} от квантового числа J для полосы $2\nu_8$ ($K_a = 0$). Серия $K_a = 0$ полосы $2\nu_8$ и серия $K_a = 1$ полосы $\nu_4+\nu_{10}$ пересекается около $J = 10$, это означает наличие резонансного взаимодействия между ними. Если резонансное взаимодействие не учтено, то разности между $E_{exp.}$ и E_{cal} обозначены синими треугольниками (разности стали большими около $J = 10$). После того как было учтено резонансное взаимодействие, разности между $E_{exp.}$ и E_{cal} стали малы (обозначены зелёными треугольниками). Также на рисунке 10 приведён аналогичный график для полосы $2\nu_8$ ($K_a = 1$).

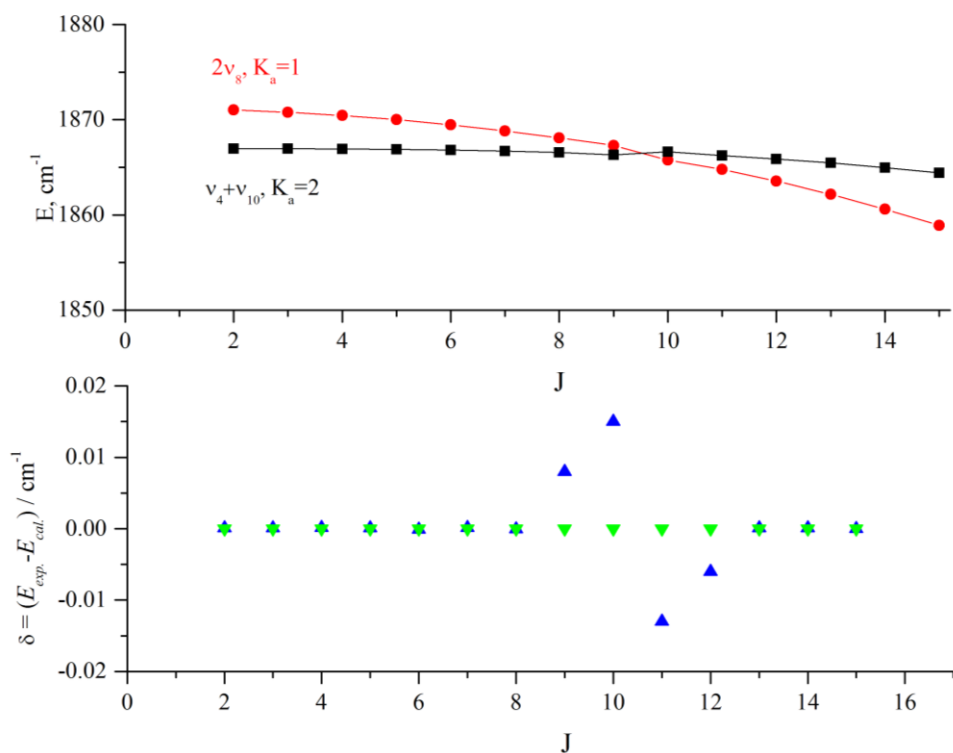


Рисунок 10 – График зависимости величины колебательно-вращательной энергии (верхняя часть) и разности между E_{exp} и E_{cal} (нижняя часть) от квантового числа J для полосы $2\nu_8$ ($K_a = 1$)

5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

5.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Основным продуктом данного исследования являются параметры спектральных линий, которые будут использоваться для пополнения как Российских, так и международных баз данных. Последние, в свою очередь, широко используются для решения многочисленных задач астрофизики, планетологии, атмосферной оптики, и т.д.

5.1.2. Анализ конкурентных технических решений

Таблица 10 – Оценочная карта для сравнения конкурентных разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Время производства	0,05	4	3	3	0,20	0,15	0,15
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
3. Надёжность	0,05	5	3	3	0,25	0,15	0,15
4. Безопасность	0,15	5	4	4	0,75	0,60	0,60
5. Простота эксплуатации	0,05	4	4	5	0,20	0,20	0,25
6. Уровень шума	0,15	5	3	4	0,75	0,45	0,60
7. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,20	5	2	3	1,00	0,40	0,60
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	4	5	4	0,20	0,25	0,20
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	3	4	4	0,15	0,20	0,20
3. Послепродажное обслуживание	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,05	5	3	4	0,25	0,15	0,20

5. Срок выхода на рынок	0,05	4	5	3	0,20	0,25	0,15
6. Финансирование научной разработки	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
Итого	1	57	49	47	4,60	3,45	3,75

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i B_i$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Полученные данные таблицы 10, показывают хорошую конкурентоспособность, особенно по следующим критериям: безопасность, насыщенность цвета и оригинальность окраски.

5.1.3. Технология QuaD

Технология QuaD (QUality ADvisor) представляет собой гибкий инструмент измерения характеристик, описывающих качество новой разработки и её перспективность на рынке и позволяющие принимать решение целесообразности вложения денежных средств в научно-исследовательский проект.

Таблица 11 – Оценочная карта для сравнения конкурентных разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы	Максимальный балл	Относительное значение	Средневзвешенное значение
Показатели оценки качества разработки					
1. Время производства	0,05	85	100	0,85	0,0425
2. Энергоэффективность	0,1	93	100	0,93	0,093
3. Надёжность	0,05	86	100	0,86	0,043
4. Безопасность	0,15	88	100	0,88	0,132
5. Простота эксплуатации	0,05	96	100	0,96	0,048
6. Ремонтпригодность	0,15	94	100	0,94	0,141
7. Уровень шума	0,05	100	100	1	0,05
Показатели оценки коммерческого потенциала разработки					

8. Конкурентоспособность продукта	0,05	82	100	0,82	0,041
9. Уровень проникновения на рынок	0,05	69	100	0,69	0,0345
10. Унифицированность	0,05	79	100	0,79	0,0395
11. Финансовая эффективность научной разработки	0,15	95	100	0,95	0,1425
12. Срок выхода на рынок	0,05	84	100	0,84	0,042
13. Перспективность рынка	0,05	96	100	0,96	0,048
Итого	1	88,23	100	0,882	0,069

Оценка качества и перспективности по технологии QuaD определяется по формуле:

$$P_{cp} = \sum = B_i B_i$$

где P_{cp} – средневзвешенное значение показателя качества и перспективности научной разработки;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – средневзвешенное значение i -го показателя.

Полученное значение P_{cp} говорит о том, что перспективность данного производства выше среднего.

5.1.4. SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT- анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 12 – SWOT анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Наличие бюджетного финансирования</p> <p>С2. Актуальность тематики</p> <p>С3. Использование современных программ</p> <p>С4. Использование собственной разработки программного обеспечения</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки</p> <p>Сл2. Отсутствие потенциальных потребителей</p> <p>Сл3. Программное обеспечение с закрытым исходным кодом</p> <p>Сл4. Большая трудоёмкость работы</p> <p>Сл5. Долгое ожидание результатов эксперимента</p>
--	---	--

	<p>C5. Оригинальность решения поставленной задачи</p> <p>C6. Наличие всех материалов для исследования</p>	
<p>Возможности:</p> <p>B1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>B2. Появление дополнительного спроса на результаты исследования</p> <p>B3. Возможность появления новых методов анализа</p> <p>B4. Расширение лаборатории</p> <p>B5. Возможность улучшения программного обеспечения</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и возможности» можно сделать вывод о том, что нужно расширять лабораторию и попытаться улучшить программные обеспечения, чтобы увеличить эффективность программного обеспечения.</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и возможности» можно сделать вывод о том, что мы должны развивать новые методы исследования, чтобы уменьшить трудоёмкость работы.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на результаты исследования</p> <p>У2. Развитая конкуренция других научных центров</p> <p>У3. Задержки финансирования</p> <p>У4. Ограничение точности эксперимента</p> <p>У5. Повышение издержек</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и угрозы» можно сделать вывод о том, что возможные угрозы при производстве, такие как отсутствие спроса и развитая конкуренция, могут сильно ослабить позиции данного научного исследования. тематика очень актуальна, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи молекулярной спектроскопии высокого разрешения, поэтому мы имеем конкурентоспособность</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и угрозы» можно сделать вывод о том, что мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами.</p>

5.2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

Альтернатив подобным исследованиям нет, за исключением таких же исследований, выполненных в иных научных центрах.

5.3. Планирование научно-исследовательских работ

5.3.1. Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться.

Таблица 13 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, магистр
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистр
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, магистр
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистр
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Выбор методики для исследования	Руководитель
	6	Ознакомление с методикой исследованием и программным обеспечением	Магистр
	7	Проинтерпретирование спектра	Магистр
	8	Решение обратной задач и получение результатов (спектроскопические параметры)	Руководитель, магистр
Обобщение и оценка результатов	9	Проверка полученных результатов	Руководитель, магистр
	10	Оформление вывода	Руководитель, магистр
Оформление комплекта документации по ВКР	11	Составление пояснительной записки	Магистр
	12	Подготовка темы к защите	Магистр

5.3.2. Определение трудоёмкости выполнения работ

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоёмкости $t_{ожі}$ используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}$$

где $t_{ожі}$ – наиболее вероятное время в течение, которого должна быть выполнена работа, чел-дни;

$t_{\min i}$ – минимальное время для выполнения данного этапа при

благоприятном стечении обстоятельств, чел-дни;

$t_{\max i}$ – максимальное время для выполнения данного этапа при неблагоприятном стечении обстоятельств, чел-дни.

Исходя из ожидаемой трудоёмкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожи}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дней;

$t_{ожи}$ – ожидаемая трудоёмкость выполнения одной работы, чел-дни.

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

5.3.3. Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты в основном становятся участниками сравнительно небольших по объёму научных тем. Поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}$$

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

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

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

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

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

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

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

В 2017 году 365 календарных дней, из них 104 выходных дня и 14 праздничных дней. Тогда коэффициент календарности равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48.$$

Таблица 14 – Временные показатели проведения научного исследования












№	Название работ	Трудоёмкость работ						Исполнители		T_p , раб. дн.		T_p , кал. дн.	
		t_{\min} , чел-дн.		t_{\max} , чел-дн.		$t_{\text{ож}}$, чел-дн.							
		Р	М	Р	М	Р	М	Р	М	Р	М	Р	М
1	Составление и утверждение технического задания	4	4	8	8	5,6	5,6	+	+	2,8	2,8	4	4
2	Выбор направления исследований	2	2	5	5	3,2	3,2	+	+	1,6	1,6	2	2
3	Подбор и изучение материалов по теме	12	12	20	20	15,2	15,2	+	+	7,6	7,6	10	10
4	Календарное планирование работ по теме	2	2	4	4	2,8	2,8	+	+	1,4	1,4	2	2
5	Выбор методики для исследования	3	-	5	-	3,8	-	+	-	3,8	-	4	-
6	Ознакомление с методикой исследованием и программным обеспечением	-	5	-	8	-	6,2	-	+	-	6,2	-	8
7	Проинтерпретирование спектра	-	30	-	35	-	32	-	+	-	32	-	40
8	Решение обратной задач и получение результатов	20	20	25	25	22	22	+	+	11	11	15	15
9	Проверка полученных результатов	5	5	8	8	6,2	6,2	+	+	3,1	3,1	5	5
10	Оформление вывода	2	2	3	3	2,4	2,4	+	+	1,2	1,2	2	2
11	Составление пояснительной записки	-	13	-	16	-	14,2	-	+	-	14,2	-	18
12	Подготовка темы к защите	-	5	-	8	-	6,2	-	+	-	6,2	-	10

Р – руководитель

М – магистр

На основе таблицы 15 строится календарный план-график в виде диаграммы Ганта.

Таблица 15 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ раб	Вид работ	Исп.	Т _{кп} кал.дн.	Время выполнения работ														
				Февраль		Марта			Апрель			Май			Июнь			
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1			
1	Составление и утверждение технического задания	Р, М	4															
2	Выбор направления исследований	Р, М	2															
3	Подбор и изучение материалов по теме	Р, М	10															
4	Календарное планирование работ по теме	Р, М	2															
5	Выбор методики для исследования	Р	4															
6	Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	М	8															
7	Проинтерпретирование спектра	М	40															

8	Решение обратной задачи и получение результатов (спектротропические параметры)	Р, М	15															
9	Проверка полученных результатов	Р, М	5															
10	Оформление вывода	Р, М	2															
11	Составление пояснительной записки	М	18															
12	Подготовка темы к защите	М	10															
Итого дней			120								— Р		— Магистр					

М – магистр

Р – руководитель

5.3.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по различным статьям.

5.3.4.1. Расчёт материальных затрат НТИ

Расчёт материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \sum_{i=1}^m C_i N_{расхi}$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

В данном научно-техническом исследовании материальные затраты осуществляют только на покупку канцелярских принадлежностей, так как мы делаем полностью теоретический анализ.

Таблица 16 – Материальные затраты

Материалы	Единица	Цена единицы, руб.	Количество единиц	Затраты, руб.
Ручки	Штука	80	5	400
Бумага	Упаковка	250	2	500
Итого				900

5.3.4.2. Расчёт затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Все расчёты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, сведены в таблице 17.

Таблица 17 – Расчёт бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
Персональный компьютер	1	130	130
Итого			130

5.3.4.3. Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} ,$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p ,$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} ,$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн.

В таблице 18 приведён баланс рабочего времени каждого работника НИИ.

Таблица 18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
выходные дни:	52	104
праздничные дни:	14	14
Потери рабочего времени		
отпуск:	48	24
невыходы по болезни:	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p,$$

где $Z_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{тс}$);

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{тс}$);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

k_p – районный коэффициент, для Томска равный 1,3.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 19.

Таблица 19 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб.	k_d	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	22638,7	0,35	1,3	48560	2012	44	88530,1
Бакалавр	14874,5	0,35	1,3	25524,6	945,4	116	109666,4

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 20.

Таблица 20 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{доп}$, руб.	$Z_{зн}$, руб.
Руководитель	88530,1	11508,9	100039
Бакалавр	109666,4	14256,6	123923

5.3.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина этих отчислений определяется по формуле:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}),$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	Руководитель проекта	Бакалавр
Основная заработная плата, руб.	0,30	88530,1	109666,4
Дополнительная заработная плата, руб.		11508,9	14256,6
Итого:		30511,9	37796,5
		68308,4	

5.3.4.5. Накладные расходы

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$Z_{накл} = k_{нр} \cdot (\text{сумма статей}),$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{нр}$ допускается взять в размере 16%.

5.3.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведён в таблице 22.

Таблица 22 – Расчёт бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		Примечание
	Исп.1	Исп.2	
1. Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	900	900	табл.16
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	130000	130000	табл.17
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	88530,1	109666,4	табл.19
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	11508,9	14256,6	табл.20
5. Отчисления во внебюджетные фонды	30511,9	37796,5	табл.21
6. Накладные расходы	41832,3	46819,1	16 % от суммы ст. 1-5
7. Бюджет затрат НИИ	303284,2	339438,6	Сумма ст. 1-6

Как видно из таблицы 22 основные затраты НИИ приходятся на основную заработную плату исполнителей темы.

5.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчёта интегрального показателя эффективности научного исследования.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Таблица 23 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2
1. Способствует росту производительности труда	0,25	5	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	4
3. Надёжность	0,20	5	5
4. Воспроизводимость	0,25	4	4
5. Материалоёмкость	0,15	5	3
ИТОГО	1	4,6	4,3

Таблица 24 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,997	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,6	4,3
3	Интегральный показатель эффективности	4,61	4,3
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,93

Вывод: Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что первый вариант – это более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, вследствие обеспечения высоких показателей реализации.

6. Социальная ответственность

Работа проводилась в кафедре Общей физики на физико-техническом институте Национального исследовательского Томского политехнического университета. Для выполнения магистерской диссертации на тему «Исследование резонансных взаимодействий в многоатомных молекулах на примере $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$ » проводилось исследование на компьютере.

6.1. Производственная безопасность в компьютерном помещении

Работы на электронно-вычислительных машинах и видеодисплейных терминалах проводятся в помещении, соответствующем требованиям Санитарных правил и норм (СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03).

Рабочее место расположено в аудитории на втором этаже здания, имеет естественное и искусственное освещение. Площадь на одно рабочее место с ПЭВМ составляет не менее 6 м^2 , а объем – не менее 20 м^3 . В рабочей аудитории расположены два персональных компьютера. Помещение оборудовано системами отопления, эффективной приточно-вытяжной вентиляцией. Система отопления обеспечивает постоянное и равномерное нагревание воздуха в помещении в холодный период года. Система вентиляции обеспечивает постоянный приток свежего воздуха. Минимальный расход воздуха составляет $50\text{-}60 \text{ м}^3/\text{ч}$ на одного работающего, воздухообмен за 1 час двух-трёхкратный (СНиП 2.04.05-91). Для выявления факторов опасности при работе на компьютере производится анализ классификации факторов опасности по ГОСТ 12.0.003-74 (таблица 25).

Таблица 25 – Основные элементы производственного процесса камеральных работ, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	Факторы (ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	

1	2	3	4
1. Постоянная сидячая работа в помещении за компьютером. Обработка информации на персональном компьютере (обработка базы данных; написание анализа)	1. Отклонение показателей микроклимата в помещении; 2. Освещённость; 3. Шум; 4. Электромагнитные поля.	1. Электробезопасность	1. ГОСТ 12.1.005-88 2. СанПиН 2.2.4.548-96 3. СНиП 23-05-95 4. ГОСТ 12.1.019-79 5. ГОСТ 12.1.038-82 6. ГОСТ 12.1.004-91 7. ГОСТ 12.1.003-83

6.1.1. Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

6.1.1.1. Отклонение показателей микроклимата в помещении.

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. С целью создания нормальных условий для персонала установлены нормы производственного микроклимата. В производственных помещениях, в которых работа на ПЭВМ является основной, согласно СанПиН 2.2.4.548-96 должны обеспечиваться оптимальные параметры микроклимата.

Занесём показатели температуры, влажности и скорости воздуха в таблицу 26.

В сезоне года будет два периода:

- Холодный. Среднесуточная температура наружного воздуха равна +10°C.
- Тёплый. Среднесуточная температура наружного воздуха выше +10°C.

Таблица 26 – Оптимальные нормы микроклимата для помещений с ВДТ и ПЭВМ (СанПиН 2.2.4.548-96)

Сезон года	Категория тяжести выполняемых работ	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/сек	
		Фактическое значение	Допустимое значение	Фактическое значение	Допустимое значение	Фактическое значение	Допустимое значение
1	2	3	4	5	6	7	8
Холодный	Ia	22	22-24	45	40-60	0.1	0.1
Тёплый	Ia	25	23-25				

Так как в помещении работают инженеры-программисты, то категория тяжести выполняемых работ – Ia.

Анализ характеристик микроклимата будем производить согласно ГОСТ 12.1.005-88.

Согласно замерам, все показатели соответствуют нормам. Для поддержания в помещении нужных значений температуры, влажности и скорости движения воздуха используются отопление и кондиционер.

6.1.1.2. Освещённость

Неудовлетворительное и некачественное освещение утомляет зрение, может стать причиной его снижения, реже слепоты. Плохо освещённые участки рабочего места могут стать причиной травматизма.

Источник естественного освещения – поток энергии солнца. Естественное освещение является наиболее гигиеничным. Однако по условиям зрительной работы в лаборатории естественного освещения, как правило, недостаточно, поэтому на рабочих местах оказывается задействованным и

искусственное освещение. Оно может быть обеспечено с помощью люминесцентных ламп ЛВ (белого цвета) мощностью 20, 40, 80 Вт. Для рабочих мест с искусственным освещением регламентирована допустимая освещённость, согласно действующим санитарным нормам и правилам СНиП 23-05-95.

«Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03» определяет наименьшую освещённость рабочих поверхностей в производственных помещениях в зависимости от вида производимой деятельности. В соответствии со СНиП 23-05-95 все зрительные работы делятся на 8 разрядов и в зависимости от размера объекта различия и условий зрительной работы. Принимаем четвёртый разряд зрительной работы (средней точности). На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Согласно СНиП 23-05-95 газоразрядные лампы приняты в качестве основного источника света. Основными преимуществами таких ламп перед лампами накаливания являются высокая световая отдача 40 – 110 лм/Вт, большой срок службы (до 8000–12000 ч), возможность получения светового потока практически с любым спектром. В частности, люминесцентные лампы, рекомендуемые для использования в производственных помещениях, обеспечивают достаточный уровень освещения, сохраняют зрение, снижают утомляемость, повышают работоспособность. С противоположной стороны, пульсация светового потока, слепящее действие, а также возникновение стробоскопического эффекта – все следует учитывать при производственном процессе. Для уменьшения коэффициента пульсации люминесцентные лампы включают в разные фазы трёхфазной электрической сети.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения

$A = 4,5$ м, ширина $B = 3,1$ м, высота $H = 3,5$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещённость не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения: $S = A \times B$, где A – длина, м; B – ширина, м; $S = 4,5 \times 3,1 = 13,95$ м².

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{II} = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_z = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{ЛД} = 2300$ Лм.

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1227 мм, ширина – 265 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda = 1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,3$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле: $h = h_n - h_p$, где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса, h_p – высота рабочей поверхности над полом. Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОДОР: $h_n = 3,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле: $h = H - h_p - h_c = 3,5 - 1 - 0,3 = 2,2$ м.

Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле: $L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,2 = 2,42$ м

Число рядов светильников в помещении:

$$Nb = \frac{B}{L} = \frac{3,1}{2,42} = 1,28 \approx 1$$

Число светильников в ряду:

$$Na = \frac{A}{L} = \frac{4,5}{2,42} = 1,86 \approx 2$$

Общее число светильников:

$$N = Na \cdot Nb = 1 \cdot 2 = 2$$

Расстояние от крайних светильников или рядов до стены определяется по формуле:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,42}{3} \approx 0,81 \text{ м}$$

Размещаем светильники в два ряда. На рисунке 11 изображён план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

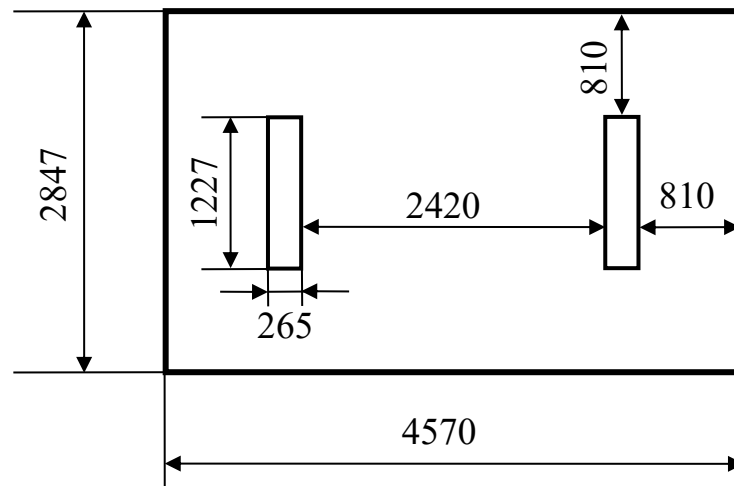


Рисунок 11 – Схема размещения светильников в помещении.

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{3,1 \cdot 4,5}{2,2 \cdot (3,1 + 4,5)} = 0,80$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий 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 $i = 0,80$ равен $\eta = 0,38$.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{150 \cdot 4,57 \cdot 2,847 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{4 \cdot 0,38} = 2118,53 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{2300 - 2118,53}{2300} \cdot 100\% = 7,89\%.$$

Таким образом: $-10\% \leq 7,89\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

6.1.1.3. Шум

Сильный шум вызывает трудности в распознавании цветовых сигналов, снижает быстроту восприятия цвета, остроту зрения, зрительную адаптацию, нарушает восприятие визуальной информации, снижает способность быстро и точно выполнять координированные движения, уменьшает на 5 – 12% производительность труда. Длительное воздействие шума с уровнем звукового давления 90 дБ снижает производительность труда на 30 – 60%.

Согласно ГОСТ 12.1.003-83 с изм. 1999 г. эквивалентный уровень звука не должен превышать 50 дБА.

Оборудование, производящее вибрацию в рабочем помещении отсутствует, поэтому эту характеристику рассматривать не будем. Наибольший уровень звука у работающего кондиционера, он составляет 40 дБА.

В рабочем помещении по замерам уровень звука составляет 25-40 дБА, в зависимости от того, работает или нет кондиционер. Соответственно уровень звука находится в номе.

Для дальнейшего его снижения можно предложить следующие мероприятия:

- применить звукопоглощающее покрытие стен (ткань, шамотный кирпич, микропористая резина, поролон, Гипсокартонный лист и Гипсоволокнистый лист);
- экранировка рабочего места;
- установка менее шумного кондиционера.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

Средства и методы коллективной защиты (СКЗ) в зависимости от способа реализации подразделяются на:

- акустические: звукоизолирующие кожухи (пластмасс), кабины, акустические экраны (Экраны изготавливают из стальных или алюминиевых листов толщиной 1,5 – 2 мм) и др.
- архитектурно-планировочные (создание шумозащищенных зон, рациональное размещение оборудования рабочих мест, рациональные акустические решения планировок зданий и генеральных планов объектов и др.).
- Организационно-технические (применение малошумных технологических процессов и машин, оснащение шумных машин средствами дистанционного управления и автоматического контроля, использование рациональных режимов труда и отдыха работников на шумных предприятиях и др.).

Средства индивидуальной защиты (СИЗ) от шума подразделяют на:

- противошумные наушники, закрывающие ушную раковину;
- противошумные вкладыши, перекрывающие наружный слуховой канал;
- противошумные шлемы и каски;
- противошумные костюмы.

Наушники могут быть независимыми, имеющие жёсткое, мягкое оголовье или встроенными в головной убор. Вкладыши бывают однократного

или многократного пользования и, в зависимости от применяемого материала, подразделяются на твёрдые, эластичные волокнистые.

6.1.1.4. Электромагнитные поля

Источниками электромагнитного излучения являются электрические сигналы цепей при работе компьютера. Нарушения в организме человека при воздействии электромагнитных полей незначительных напряжений носят обратимый характер. При воздействии полей, имеющих напряжённость выше предельно допустимого уровня, развиваются нарушения со стороны нервной и сердечно-сосудистой 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.

Нормы напряжённости электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг монитора по электрической составляющей, соответствующие, приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Нормы напряжённости поля

Наименование параметров	Допустимые значения
Напряжённость электромагнитного поля на расстоянии 50 см. Вокруг ВДТ по электрической составляющей должна быть не более: – в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц – в диапазоне частот 2—400 кГц	25 В/м 2,5 В/м
Плотность магнитного потока должна быть не более: – в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц – в диапазоне частот 2-400 кГц	250 нТл 25 нТл

Поверхностный электростатический потенциал не должен превышать	500 В
---	-------

Для выполнения норм предельно допустимой напряжённости электромагнитного поля расстояние от глаз до монитора должно быть 60-70 см, но не менее 50 см. Увеличение расстояния в 2 раза приводит к 32-кратному уменьшению плотности мощности на низких частотах на оператора.

Последние достижения науки в области производства мониторов позволяют значительно снизить уровень излучения. Использование современных ЭЛТ-мониторов и ЖК-мониторов гарантирует минимальные значения напряжённости электромагнитных полей вблизи экранов (менее 10 В/м в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц и менее 1 В/м в диапазоне частот 2-400 кГц).

В основном из средств защиты предлагаются защитные фильтры для экранов мониторов. Они используются для ограничения действия на пользователя вредных факторов со стороны экрана монитора, улучшает эргономические параметры экрана монитора и снижает излучение монитора в направлении пользователя.

Представленные на рынке защитные фильтры для экранов мониторов по назначению делятся на 2 основные группы:

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

6.1.2. Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

Анализ вредных факторов проводим по составленной для нашей работы в таблице 25.

6.1.2.1. Электрический ток.

Электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещения без повышенной опасности), до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещения с повышенной опасностью) и свыше 1000 В (помещения особо опасные).

В отношении опасности поражения людей электрическим током различают:

1. Помещения без повышенной опасности, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность.

2. Помещения с повышенной опасностью, которые характеризуются наличием в них одного из следующих условий, создающих повышенную опасность: сырость, токопроводящая пыль, токопроводящие полы (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.), высокая температура, возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землёй металлоконструкциям, технологическим аппаратам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования – с другой.

3. Особо опасные помещения, которые характеризуются наличием оборудования свыше 1000 В и одного из следующих условий, создающих особую опасность: особой сырости, химически активной или органической среды, одновременно двух или более условий повышенной опасности. Территории размещения наружных электроустановок в отношении опасности поражения людей электрическим током приравниваются к особо опасным помещениям.

Комната, в которой расположена лаборатория, является учебной аудиторией. Это связано с тем, что работа, которую выполняют сотрудники лаборатории, является теоретической. Для выполнения научных исследований

сотрудникам требуется только стационарный компьютер или ноутбук. 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 токопроводящими полами, с температурой 18 – 20 °С, с влажностью 40 – 50%. Электрический ток представляет собой скрытый тип опасности, т.к. его трудно определить в токо- и нетокопроводящих частях оборудования, которые являются хорошими проводниками электричества. Известны следующие номиналы безопасности для электрического тока $I_a < 1$ 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.

Для предотвращения электротравматизма большое значение имеет правильная организация работ, т.е. соблюдение Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей и правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей (ПТЭ и ПТБ потребителей) и Правил устройства электроустановок (ПУЭ). Для предотвращения электротравм следует соблюдать требования, предъявляемые к обеспечению электробезопасности работающих на ПЭВМ:

1. все узлы одного персонального компьютера и подключённое к нему периферийное оборудование должно питаться от одной фазы электросети;
2. корпуса системного блока и внешних устройств должны быть заземлены радиально с одной общей точкой;
3. для отключения компьютерного оборудования должен использоваться отдельный пункт с автоматами и общим рубильником;
4. все соединения ПЭВМ и внешнего оборудования должны проводиться при отключённом электропитании.

Основными мероприятиями, направленными на ликвидацию причин травматизма, относятся:

1. систематический контроль за состоянием изоляции электропроводов, кабелей и т.д.

2. разработка инструкций по техническому обслуживанию и эксплуатации средств вычислительной техники и контроль за их соблюдением;

3. соблюдение правил противопожарной безопасности;

4. своевременное и качественное выполнение работ по проведению планово-профилактических работ и предупредительных ремонтов.

Электрозщитными средствами называют средства, служащие для защиты людей, работающих с электроустановками, от поражения электрическим током, от воздействия электрической дуги и электромагнитного поля. Их подразделяют на средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты(СКЗ).

СИЗ используются одним человеком для защиты:

- для защиты головы – каски защитные;
- для защиты глаз и лица – очки и щитки защитные;
- для защиты органов дыхания – противогазы и респираторы;
- для защиты рук – рукавицы;
- для защиты от падения с высоты – пояса предохранительные и канаты страховочные;
- одежда специальная защитная – комплекты защиты от электрической дуги.

СКЗ подразделяются на классы в зависимости от назначения:

–от повышенного уровня электромагнитных излучений (оградительные устройства, защитные покрытия, герметизирующие устройства, устройства автоматического контроля и сигнализации, знаки безопасности, сигнальные цвета и сигнальная разметка согласно ГОСТ Р 12.4.026-2001);

–от повышенной напряжённости магнитных и электрических полей (оградительные устройства, защитные заземления, изолирующие устройства и покрытия);

–от поражения электрическим током (оградительные устройства, устройства автоматического контроля и сигнализации, изолирующие устройства и покрытия, устройства защитного заземления и зануления, устройства автоматического отключения, устройства выравнивания потенциалов и понижения напряжения, устройства дистанционного управления, молниеотводы и зарядники, знаки безопасности);

–от повышенного уровня статического электричества (заземляющие устройства, нейтрализаторы, увлажняющие устройства, анти электростатические вещества, экранирующие устройства).

6.1.2.2. Факторы пожарной и взрывной природы

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д, а здания – на категории А, Б, В, Г и Д. По пожарной опасности наружные установки подразделяются на категории A_n , B_n , B_n , G_n и D_n .

Категория А – производства, связанные с применением веществ, воспламенение или взрыв которых может последовать в результате воздействия воды или кислорода воздуха, жидкостей, с температурой вспышки паров 28 °С и ниже; горючих газов, нижний предел взрываемости которых менее 10% к объёму воздуха; при применении этих газов и жидкостей в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси.

Категория Б – производства, связанные с применением жидкости с температурой вспышки паров 28-120°С и горючих газов, нижний предел взрываемости которых более 10% к объёму воздуха, применением этих газов и жидкостей в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси, а также производства, в которых выделяются переходящие во взвешенное состояние горючие волокна или пыль в таком количестве, что они могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси.

Категория В – производства, связанные с обработкой или применением твёрдых сгораемых веществ и материалов, а также жидкостей с температурой вспышки паров выше 120°С.

Категория Г – производства, связанные с обработкой несгораемых веществ и материалов в горячем, раскалённом или расплавленном состояниях, сопровождающиеся выделением лучистого тепла, систематическим выделением искр и пламени, а также производства, связанные со сжиганием твёрдого, жидкого и газообразного топлива.

Категория Д – производства, связанные с обработкой несгораемых веществ и материалов в холодном состоянии.

Согласно НПБ 105-03 лаборатория относится к категории В, т.к. в помещении присутствуют деревянные столы, оконные рамы, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 2.01.02-85 (выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара неэлектрического характера:

а) халатное неосторожное обращение с огнём (оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня);

б) утечка метана (при концентрации в воздухе от 4,4 % до 17 % метан взрывоопасен).

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

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;

д) отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;

е) курение в строго отведённом месте;

ж) содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Кроме того, порошковые применяют для тушения документов.

Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

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 12).

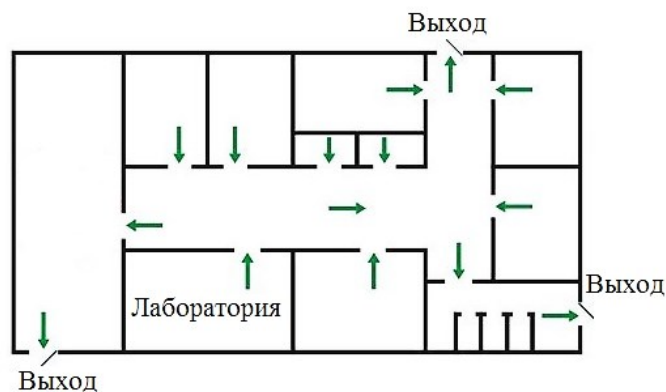


Рисунок 12 – План эвакуации

6.2. Экологическая безопасность (Охрана окружающей среды)

Лаборатория является не производственной, а значит 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. В частности, в городе Томск существует две компании, которые занимаются сбором и доставкой на перерабатывающие заводы подобного сырья. Например, компания «Чистый мир» устанавливает по всему городу жёлтые сетки с памяткой, какой мусор можно утилизировать путём переработки. Данная компания бесплатно обслуживает подобные сетки и проводит различные благотворительные акции.

Отходы, содержащие гальванические элементы (например, батарейки) собирает на переработку компания «Батарейки, сдавайтесь!», у которой расположены точки сбора по всему городу.

6.3. Чрезвычайные ситуации (ЧС)

В ФТИ ТПУ наиболее характерными являются чрезвычайные ситуации природного и техногенного характера.

В соответствии с федеральным законом “О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера”

под чрезвычайной ситуацией природного и техногенного характера понимается обстановка на определённой территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушения условий жизнедеятельности людей.

Основные причины возникновения ЧС:

- внутренние: сложность технологий, недостаточная квалификация персонала, проектно-конструкторские недоработки, износ оборудования, низкая технологическая дисциплина;

- внешние: стихийные бедствия, прекращение подачи электроэнергии, газа, технологических продуктов, войны.

- Можно выделить пять стадий (периодов) развития ЧС:

- накопление отрицательных эффектов, приводящих к аварии;

- период развития катастрофы;

- экстремальный период, при котором выделяется основная доля энергии;

- период затухания;

- период ликвидации последствий.

Для снижения риска ЧС и уменьшению ущерба проводится комплекс мер по предупреждению ЧС. Предупреждение чрезвычайных ситуаций — это комплекс мероприятий, проводимых заблаговременно и направленных на максимально возможное уменьшение риска возникновения чрезвычайных ситуаций, а также на сохранение здоровья людей, снижение размеров ущерба природной среде и материальных потерь в случае их возникновения.

6.3.1. Природная ЧС

В данном регионе одной из наиболее распространённых чрезвычайных ситуаций природного характера является резкое уменьшение температуры

воздуха в зимнее время года (морозы). Сильные морозы ниже минус 50 °С могут вывести из строя линии электропередач, теплотрассы, водопровод. Из-за сильных морозов может произойти сбой в теплоснабжении и в последующем размораживание отопительных систем, объектов образования, производственных и общественных зданий, жилых домов.

О порядке работы предприятий, организаций, учреждений образования в случае наступления морозов передаётся по местному радио и телевидению. Следует избегать выходить на улицу и выезжать куда-либо на личном автотранспорте. В случае отключения газа или электричества, теплоснабжения обеспечить параметры микроклимата в помещении в пределах допустимых способно наличие систем климат-контроля. На случай выхода из строя системы отопления необходимо иметь в складе дублирующие средства жизнеобеспечения: бензоэлектростанцию, газовый калорифер с катализатором, суточный запас воды как питьевой, так и технической, служебный.

6.3.2. Техногенная ЧС

В качестве примера техногенной чрезвычайной ситуации рассмотрим проникновение постороннего на территорию организации. Для профилактики проникновения применяются различные охранные меры. Организация охраны – составная часть общей системы защиты конфиденциальной информации предприятия. Вопросы обеспечения надёжной охраны территории предприятия и его объектов неразрывно связаны с задачами организации пропускного режима на предприятии. Силы и средства, участвующие в решении этих задач, являются составными элементами системы охраны предприятия.

Главные цели охраны предприятия:

- предотвращение попыток проникновения посторонних лиц на территорию предприятия;
- своевременное обнаружение и задержание лиц, противоправно проникших (пытающихся проникнуть) на охраняемую территорию;

- обеспечение сохранности находящихся на охраняемой территории носителей конфиденциальной информации и материальных средств;
- предупреждение происшествий на охраняемом объекте и ликвидация их последствий.

К основным объектам охраны относятся:

- территория предприятия;
- расположенные на территории предприятия объекты (здания, сооружения);
- носители конфиденциальной информации (документы, изделия);
- материальные ценности.

Для реализации главных целей и основных задач охраны объекта создаётся система охраны. Система охраны объекта – совокупность используемых для охраны предприятия сил и средств, а также способов и методов охраны предприятия и его объектов.

Она включает личный состав подразделений охраны; технические средства охраны; места размещения личного состава, выполняющего задачи охраны, и используемых технических средств; методы охраны объектов. В качестве мест размещения личного состава охраны может быть использован один из основных элементов системы организации пропускного режима – контрольно-пропускные пункты.

Используемые при охране предприятий технические средства охраны делятся на две группы:

- средства обнаружения (пожарная и охранная сигнализация, «тревожное» оповещение, охранное телевидение, охранное освещение, аппаратура проверки почтовой корреспонденции, радиосвязь, прямая внутренняя связь, прямая телефонная связь с милицией и др.);
- средства обнаружения и ликвидации (средства пожаротушения, средства индивидуальной защиты, автотранспорт, инженерно-технические средства и др.).

В здании ФТИ ТПУ, где проводились исследования, предусмотрена система входа по пропускам, а также системы сигнализации и видеонаблюдения.

6.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

1. IS CSR 26000:2011 Социальная ответственность организации
2. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
3. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
4. ГОСТ 12.1.005-88 (с изм. №1 от 2000 г.). ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (01. 01. 89).
5. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
6. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
7. ГОСТ 12.1.019-79. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
8. ГОСТ 12.1.038-82. ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
9. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
10. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования (01. 07. 92).

6.5. Заключение социальной ответственности

В данной работе рассмотрены безопасность и гигиена труда при исследовании резонансных взаимодействий в многоатомных молекулах на примере $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$. Были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них.

Социальная ответственность представляет диалектическую взаимосвязь между лицом (работодателем) и обществом (работником), характеризующаяся взаимными правами и обязанностями по выполнению социальных норм и наложением воздействия в случае её нарушения. На основе рассмотрения безопасности в процессе выполнения работы, было ясно, что студенты – будущий руководитель должен нести социальную ответственность за принимаемые решения.

Заключение

В данной магистерской диссертации представлены результаты исследования спектров высокого разрешения и резонансных взаимодействий в многоатомной молекуле на примере изотополога этилена, $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$, основанные на высокоточных экспериментальных спектрах в диапазоне $1700 - 1950 \text{ см}^{-1}$, где расположены сильно резонирующие полосы $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ и $2\nu_7$. Следует отметить, что вышеуказанные полосы были исследованы впервые. По результатам анализа зарегистрированного спектра было проинтерпретировано 214, 240, 151 и 223 энергетических переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max.} / K_a^{max.}$ равными 10/9, 10/7, 9/5 и 10/9, из которых были получены 111, 106, 75 и 82 верхних энергетических уровней каждой исследуемой полосы: $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$, $2\nu_7$ и $\nu_8+\nu_{10}$, соответственно. Наличие сильных резонансных взаимодействий Кориолиса между состояниями $(\nu_4=\nu_{10}=1)$ и $(\nu_8=2)$ позволило найти 4 перехода относящихся к полосе $\nu_4+\nu_{10}$ (две верхних энергии).

Параметры были получены в ходе фитинга с использованием модели эффективного гамильтониана, учитывающего резонансные взаимодействия между исследуемыми колебательными состояниями $(\nu_8=\nu_{10}=1)$, $(\nu_4=\nu_{10}=1)$, $(\nu_8=2)$, $(\nu_7=\nu_8=1)$ и $(\nu_7=2)$. В результате фитинга был получен набор из 18 параметров пяти колебательных состояний, 18 параметров резонансных взаимодействий типа Ферми и 27 параметров резонансных взаимодействий типа Кориолиса. Полученные параметры позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{rms}=2,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что в точности соответствует экспериментальной погрешности.

Список используемой литературы

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. под ред. М. А. Ельяшевича. – М.: ИЛ, 1965, 648 с.
2. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков. А.Е. Симметрия и её применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Томск: Издательство Томского государственного университета, 1990, часть 2, 222 с.
3. Coheur P.-F., Herbin H., Clerbaux C., Hurtmans D., Wespes C., Carleer M., et al. ACE-FTS observation of a young biomass burning plume: first reported measurements of C_2H_4 , C_3H_6O , H_2CO and PAN by infrared occultation from space // *Atmos. Chem. Phys.* – 2007. – 7, – pp. 5437 – 5446.
4. Curtis P. Rinsland, Clare Paton-Walsh, Nicholas B. Jones, David W.T. Griffith, Aaron Goldman, Stephen W. Wood, et al. High spectral resolution solar absorption measurements of ethylene (C_2H_4) in a forest fire smoke plume using HITRAN parameters: Tropospheric vertical profile retrieval // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2005. – V. 96. – pp. 301 – 309.
5. Timothy A. Livengood, Theodor Kostiuk, Fred Espenak, Jeffrey J. Goldstein. Temperature and abundances in the Jovian auroral stratosphere: 1. Ethane as a probe of the millibar region // *J. Geophys. Res.: Planets* – 1993. – V. 98. – pp. 18813 – 18822.
6. Schulz B., Encrenaz Th., Bézard B., Romani P.N., Lellouch E., Atreya S.K. Detection of C_2H_4 in Neptune from ISO/PHT-S observations // *Astron. Astrophys.* – 1999. – V. 350. – pp. L13 – L17.
7. Ronald J. Vervack Jr., Bill R. Sandel, Darrell F. Strobel. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations // *Icarus* – 2004. – V. 170. – pp. 91 – 112.
8. Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M.R., et al. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000

including updates through 2001 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2003. – V. 82. – pp. 5 – 44.

9. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M. et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2009. – V. 110. – pp. 533 – 572.

10. Duncan J.L., McKean D.C., Mallinson P.D. Infrared crystal spectra of C_2H_4 , C_2D_4 , and *as*- $C_2H_2D_2$ and the general harmonic force field of ethylene // *J. Mol. Spectrosc.* – 1973. – V. 45. – pp. 221 – 246.

11. Duncan J.L., Ferguson A.M. Local mode and normal mode interpretations of the CH and CD stretching vibrational manifolds in C_2H_4 and C_2D_4 // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 89. – pp. 4216 – 4226.

12. Georges R., Bach M., Herman M. The vibrational energy pattern in ethylene ($^{12}C_2H_4$) // *Mol. Phys.* – 1999. – V. 97. – pp. 279 – 292.

13. Rusinek E., Fichoux H., Khelkhal M., Herlemont F., Legrand J., Fayt A. Subdoppler Study of the ν_7 Band of C_2H_4 with a CO_2 Laser Sideband Spectrometer // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – V. 189. – pp. 64 – 73.

14. Duncan J.L., Ferguson A.M., Goodlad S.T. Local mode interpretation of the CH and CD stretching vibrational manifolds of isotopic ethylenes, C_2H_3D and C_2HD_3 // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.* – 1993. – V. 49. – pp. 149 – 160.

15. Mose A.-K., Hegelund F., Nicolaisen F.M. The high-resolution infrared spectrum of ethylene- d_4 below 1200 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* – 1989. – V. 137. – pp. 286 – 295.

16. Hegelund F., Nicolaisen F.M. Coriolis perturbations in the infrared spectrum of the $\nu_4 + \nu_7$ and $\nu_7 + \nu_8$ bands of *cis*- d_2 -ethylene // *J. Mol. Spectrosc.* – 1988. – V. 128. – pp. 321 – 333.

17. Sartakov B.G., Oomens J., Reuss J., Fayt A. Interaction of Vibrational Fundamental and Combination States of Ethylene in the $3\text{ }\mu\text{m}$ Region // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – V. 185. – pp. 31 – 47.

18. Ng L.L., Tan T.L., Gabona M.G. Coriolis interaction of the ν_{12} and $2\nu_{10}$ bands of ethylene-cis-1,2-d₂ (cis-C₂H₂D₂) by high-resolution FTIR spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – V. 316. – pp. 90 – 94.
19. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Kashirina N.V., Bauerecker S., Horneman V.M.. Precise ro-vibrational analysis of molecular bands forbidden in absorption: The $\nu_8+\nu_{10}$ band of the ¹²C₂H₄ molecule // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – V. 313. – pp. 4 – 13.
20. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Aslapovskaya Yu.S., Ziatkova A.G., Sydow C., et al. First high resolution study of the interacting $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_6+\nu_{10}$, $\nu_6+\nu_7$ bands and re-analysis of the $\nu_7+\nu_8$ band of trans-d₂-ethylene // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2016. – V. 184. – pp. 76 – 88.
21. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Konov I.A., Chertavskikh Yu.V., Maul C., et al. Re-analysis of the high resolution FTIR spectrum of C₂H₂D₂-cis in the region of 1280 – 1400 cm⁻¹// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2016. – V. 170. – pp.69 – 82.
22. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Berezkin K.B., Kashirina N.V., Tan T.L., et al. Study of resonance interactions in polyatomic molecules on the basis of highly accurate experimental data: Set of strongly interacting Bands $\nu_{10}(B_1)$, $\nu_7(B_2)$, $\nu_4(A_2)$, $\nu_8(B_2)$, $\nu_3(A_1)$ and $\nu_6(B_1)$ of CH₂=CD₂ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2016. – V. 180. – pp. 14 – 28.
23. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Fomchenko A.L., Zhang Fangce, Sydow C., et al. High resolution analysis of C₂D₄ in the region of 600–1150 cm⁻¹ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2016. – V. 182. – pp. 55 – 70.
24. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Kashirina N.V., Onopenko G.A., Maul C., et al. Ro-vibrational analysis of the hot bands of ¹³C₂H₄: $\nu_7+\nu_{10}-\nu_{10}$ and $\nu_{10}+\nu_{12}-\nu_{10}$ // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – V. 317. – pp. 32 – 40.
25. De Vleeschouwer M., Lambeau Ch., Van Lerberghe D., Janssens E., and Fayt A. Absorption spectroscopy of ethylene H₂¹²C¹³CH₂ in the 4500-cm⁻¹ region // J. Mol. Spectrosc. – 1981. – V. 90. – pp. 273 – 286.

26. De Vleeschouwer M., Lambeau Ch., Fayt A., Meyer Cl. High-resolution infrared study of $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$ ethylene in the 10- μm region // *J. Mol. Spectrosc.* – 1982. – V. 93. – pp. 405 – 415.
27. Flaud J.-M., Lafferty W.J., Sams Robert, Malathy Devi V. High resolution analysis of the ethylene-1- ^{13}C spectrum in the 8.4–14.3- μm region // *J. Mol. Spectrosc.* – 2010. – V. 259. – pp. 39 – 45.
28. Flaud J.-M., Lafferty W.J., Malathy Devi V., Sams R.L., Chris Benner D. Absolute line intensities and self-broadened half-width coefficients in the ethylene-1- ^{13}C bands in the 700 – 1190 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* – 2011. – V. 267. – pp. 3 – 12.
29. Tan T.L., Lebron G.B. The ν_{12} band of ethylene-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$) by high-resolution FTIR spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* – 2010. – V. 261. – pp. 63 – 67.
30. Gabona M.G., Tan T.L., Woo J.Q. High-resolution FTIR analysis and rotational constants for the ν_{12} band of ethylene-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$) // *J. Mol. Spectrosc.* – 2014. – V. 305. – pp. 22 – 24.
31. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Aslapovskaya Yu.S., Tan T.L., Sydow C., et al. Ethylene-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$): First analysis of the ν_2 , ν_3 and $2\nu_{10}$ bands and re-analysis of the ν_{12} band and of the ground vibrational state // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017. – V. 187. – pp. 403 – 413.
32. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков. А.Е. Симметрия и её применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Томск: Издательство Томского государственного университета, 1990, часть 1, 248 с.
33. Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On the transformation of the complete electron-nuclear Hamiltonian of a polyatomic molecule to the intramolecular coordinates // *J. Mol. Spectrosc.* – 1977. – V. 68. – pp. 1 – 20.
34. Бехтерева Е.С. Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул: диссертация. д.ф.-м.н. / Е.С. Бехтерева. – Томск, 2008. – 310 с.

35. Papousek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational–Rotational Spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982, 323 c.

36. Watson. J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top molecules // J. Chem. Phys. – 1967. –V. 46 – pp.1935-1949.

Приложение

Раздел 4

Раздел ВКР, выполненного на иностранном языке

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Чжан Фанцэ		

Консультант кафедры ОФ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Улеников О.Н.	Д.ф.-м.н.		

Консультант – лингвист кафедры _____ ИЯ ФТИ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Емельянов И.Л.	К.соц.н.		

General characteristics of the molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$

The object of research in this thesis is the mono- ^{13}C ethylene molecule, described by the formula $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. In this case, the molecules C_2H_4 and $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ are different in symmetry. Figure 1 shows the equilibrium structure of the $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ molecule.

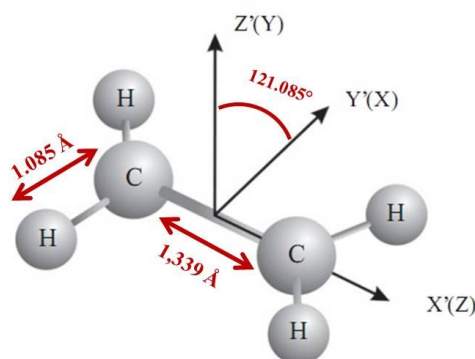


Figure 1 – Axes definitions used in the present work for the ethylene molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. The primed symbols refer to the definitions of the symmetry axes of group C_{2v} . The unprimed symbols refer to the Cartesian axis definitions of the I' representation of Watson's A-reduced effective Hamiltonian.

The molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ is an asymmetric top planar molecule. For this type of molecules, all three principal moments of inertia are different. Therefore, the equilibrium rotational constants A, B and C are different. The following relations are able to express them:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_{Ac}} \cong 4.865$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_{Bc}} \cong 0.976$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_{Cc}} \cong 0.811$$

where I_A , I_B , I_C – the principal inertia moments in ascending order. The value of asymmetric parameter is equal to:

$$k = (2B - A - C)/(A - C) \cong -0,919$$

Symmetry group of the molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ is isomorphic to point group C_{2v} . This group has four irreducible representations. There are 12 normal vibrations (presented in Fig. 2) for molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. The symmetry properties of $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ ethylene molecule are shown in Table 1: the list of irreducible representations and the table of characters of the C_{2v} point group are presented in columns 1–5; symmetries of rotational operators J_α , direction cosines $K_{z\alpha}$ and normal vibrations ν_λ are shown in columns 6 and 7.

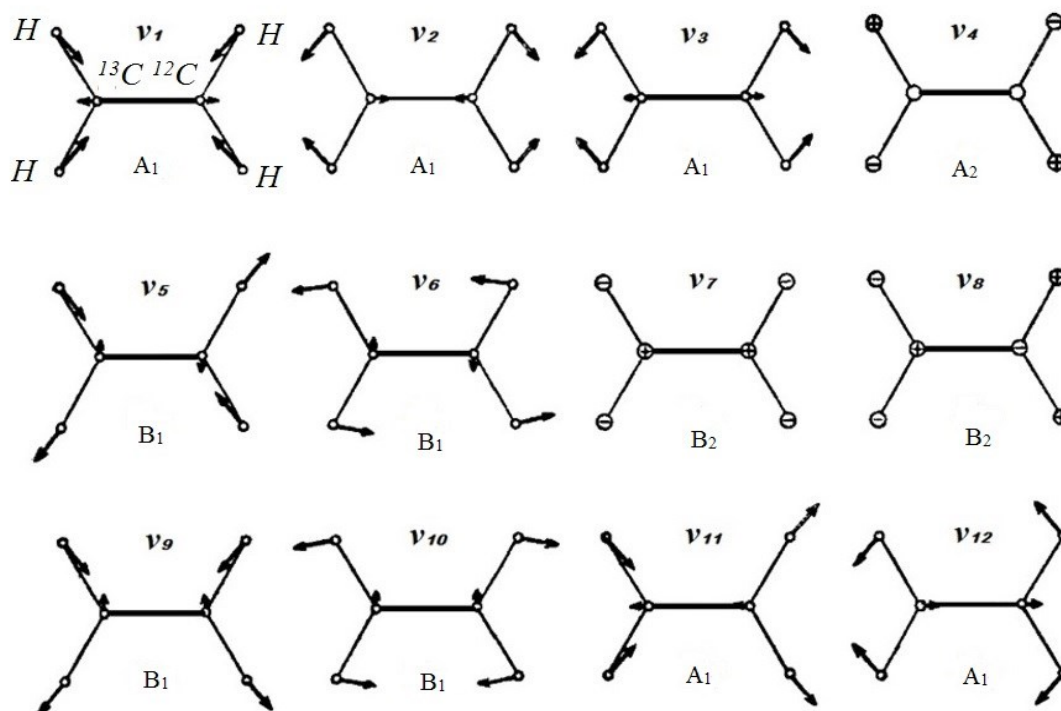


Figure 2 – All normal vibrations of molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. For each vibration, its symmetry is indicated.

Only three types of transitions in absorption spectrum are allowed in molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$, which are transitions from the ground vibrational state (symmetry A_1) to the upper vibrational states of symmetry A_1 , B_1 or B_2 . The allowed types of bands are shown below:

- $A_1 \leftarrow A_1$: a-type bands with the selection rules $\Delta J=0, \pm 1$, ΔK_a – even, ΔK_c – odd;
- $B_1 \leftarrow A_1$: b-type bands with the selection rules $\Delta J=0, \pm 1$, ΔK_a – odd, ΔK_c – odd;
- $B_2 \leftarrow A_1$: c-type bands with the selection rules $\Delta J=0, \pm 1$, ΔK_a – odd, ΔK_c – even.

It should be noted that in absorption spectrum, transitions from the ground vibrational state (symmetry A_1) to the upper vibrational states (symmetry A_2) are forbidden by the symmetry and they can appear only on account of the Fermi or Coriolis types' resonance interactions with adjoining bands.

Table 1 – Symmetry types and characters of irreducible representations of group C_{2v}
(application to molecule $^{13}C^{12}CH_4$)

C_{2v}	E	C_{2z}	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Rotational operators, direction cosines	Normal vibrations
1	2	3	4	5	6	7
A_1	1	1	1	1		$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_{11}, \nu_{12}$
A_2	1	1	-1	-1	J_z, K_{zz}	ν_4
B_1	1	-1	1	-1	J_y, K_{zy}	$\nu_5, \nu_6, \nu_9, \nu_{10}$
B_2	1	-1	-1	1	J_x, K_{zx}	ν_7, ν_8

From the theory explained above, it is clearly seen that the five studied bands are bands of different types. $2\nu_8$ (A_1), $\nu_7+\nu_8$ (A_1) and $2\nu_7$ (A_1) refer to the a-type bands and $\nu_4+\nu_{10}$ (B_2) are the c-type bands. The band $\nu_8+\nu_{10}$ (A_2) is forbidden by symmetry, therefore, it should not be observed in the absorption spectrum. However, in the presence of strong resonance interactions (Fermi and Coriolis types) between adjoining bands, it is possible to transfer part of the intensity from the allowed bands to "forbidden" bands. As a result, lines that belong to the "forbidden" band will be observed. In our case, the observed "forbidden" band is the $\nu_8+\nu_{10}$ (A_2) band.

Five vibrational-rotational states belonging to $(\nu_8=\nu_{10}=1, A_2)$, $(\nu_4=\nu_{10}=1, B_2)$, $(\nu_8=2, A_1)$, $(\nu_7=\nu_8=1, A_1)$ and $(\nu_7=2, A_1)$ are located in the $1700 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ region and one can expect strong resonance interactions between these states. Figure 3 shows the scheme of vibrational energy terms and the Fermi and Coriolis types' resonance interactions in the studied region. The five states $(\nu_8=2, A_1)$, $(\nu_7=\nu_8=1, A_1)$, $(\nu_7=2, A_1)$, $(\nu_4=\nu_{10}=1, B_2)$ and $(\nu_8=\nu_{10}=1, A_2)$ were denoted by $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle$, $|6\rangle$ and $|7\rangle$ respectively.

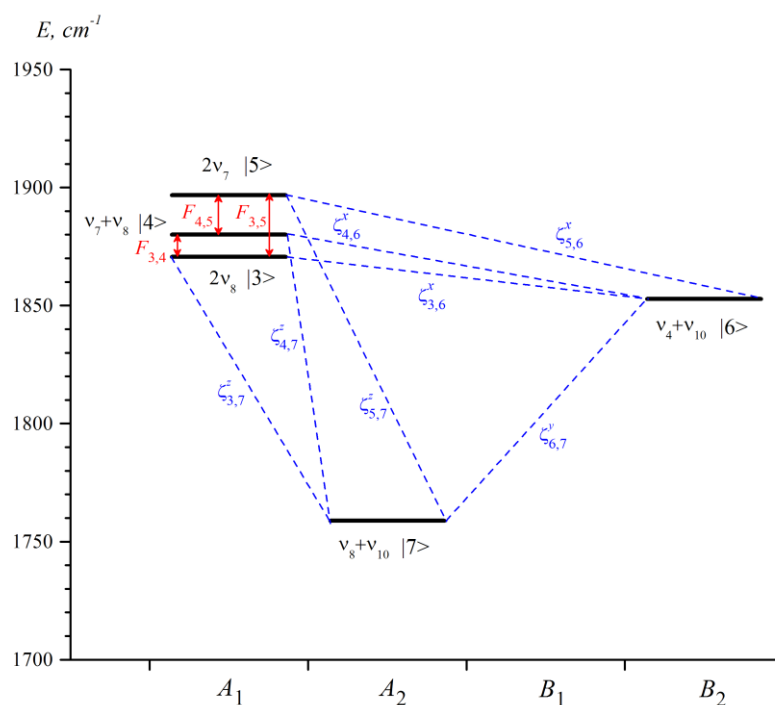


Figure 3 – The scheme of the resonance interactions in molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ in the region of 1700 – 1950 cm^{-1} between the studied states in the present thesis.

Experimental details

For this study, two high-resolution spectra (weak and strong) of the $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ molecule were recorded with a Michelson Fourier transform spectrometer Bruker IFS-120 HR at a resolution of 0.0025 cm^{-1} at the Technical University of Braunschweig, Germany and analyzed in the 1700 – 1950 cm^{-1} region, where the $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ and $2\nu_7$ are located. The experiment for recording the weak spectrum was carried out at a pressure of 0.3 mbar in a gas cell with a total number of scans equal to 1210. The experiment for recording the strong spectrum was carried out at a pressure of 2.5 mbar in a gas cell with a total number of scans equal to 480. The ambient temperature was about 298 K. The lengths of the absorption path of weak spectrum and strong spectrum were 4 m and 24 m, respectively. A Global infrared source, a high-sensitivity liquid-nitrogen-cooled semiconductor Hg-Cd-Te (MCT) detector and a KBr beam splitter were used in the experiment. The experimental conditions are listed in Table 2.

Table 2 – Experimental conditions of recorded spectra of ethylene-1-¹³C.

Spectra	weak	Strong
Region, cm ⁻¹	1700 – 1950	1700 – 1950
Resolution, cm ⁻¹	0,0025	0,0025
Number of scans	1210	480
Pressure, mbar	0,3	2,5
Temperature, K	298	298
Source	Globar	Globar
Length of the absorption path, m	4	24
Beam splitter	KBr	KBr
Detector	MCT	MCT

Description of the spectra and assignment of transitions

The overview of the high-resolution spectrum in the 1700 – 1950 cm⁻¹ region, where two overtone bands 2ν₈ and 2ν₇ and three combination bands ν₈+ν₁₀, ν₄+ν₁₀ and ν₇+ν₈ are located, and the centers of all the studied bands are illustrated in Figure 4. In this region, the allowed bands ν₇+ν₈, 2ν₇ and 2ν₈ are the strongest bands. The forbidden band ν₈+ν₁₀ is much weaker, since it appears only in the presence of resonance interactions with other bands.

To illustrate the high resolution of the recorded spectrum, a detailed section of the Q branch is displayed in the upper part of Figure 5 (Lines belonging to the clusters of the ^oQ_{K_a}(J)-type are marked) and in the lower part of figure 8 the fine structures of two clusters ^oQ₄(J) и ^oQ₅(J) are shown. Assigned lines marked by black triangles and numbers (value of the quantum number J) are clearly separated. One can see the splitting of the lines belonging to the cluster ^oQ₄(J) from J = 12.

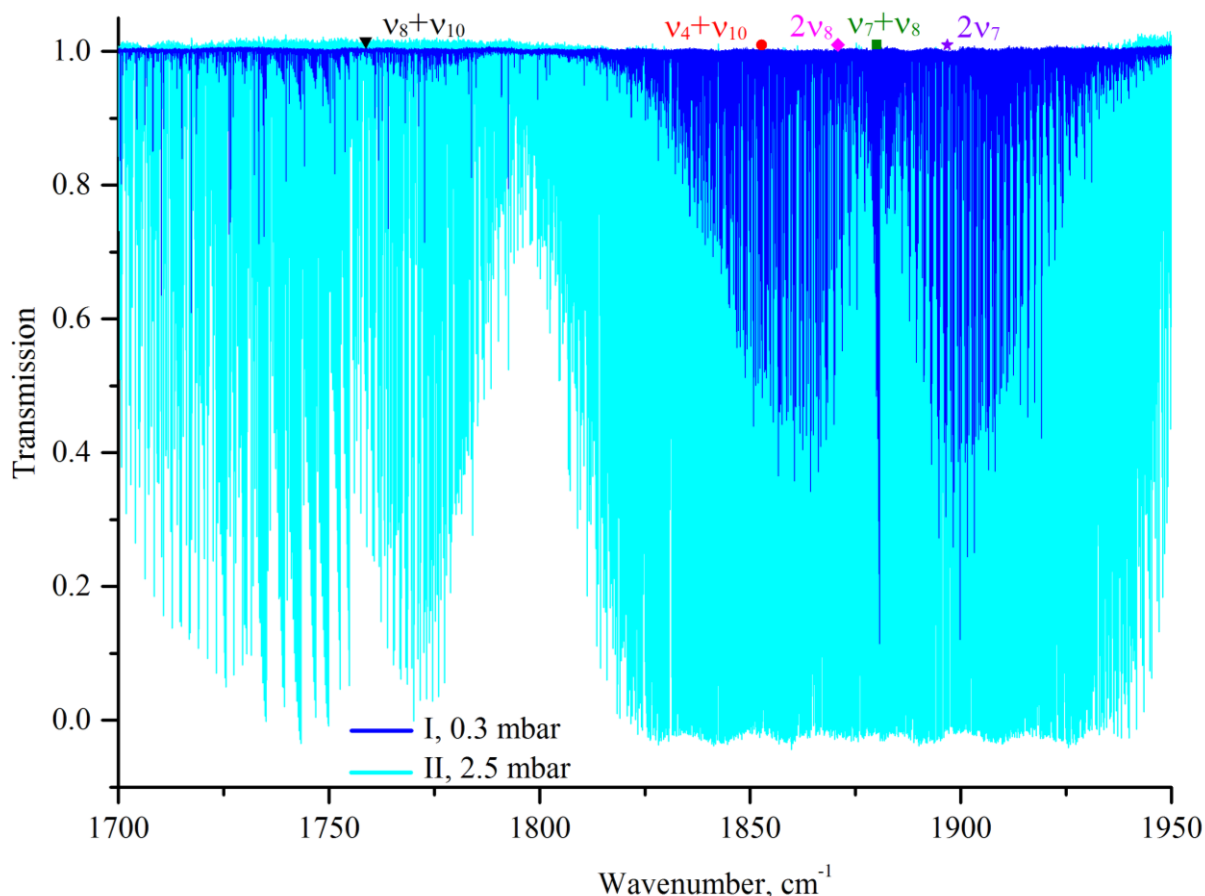


Figure 4 – Survey spectrum of the molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ in the $1700 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ region.

The assignment of the transitions was made using the ground state combination differences (GSCD) method. The rotational energies of the ground state are calculated using a set of parameters from [31] (These parameters are shown in Table 6 from [31]). As the result of the assignment, 214, 240, 151 and 223 transitions with maximum values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 10/9, 10/7, 9/5 and 10/9 have been assigned to $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$, $2\nu_7$ and $\nu_8+\nu_{10}$, respectively. From these transitions 111, 106, 75, and 82 upper energy levels were obtained of each studied band: $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$, $2\nu_7$ and $\nu_8+\nu_{10}$, respectively. The presence of strong resonance interactions of Coriolis type between the states ($\nu_4=\nu_{10}=1$) and ($\nu_8=2$) made it possible to find four transitions (two upper energies) belonging to band $\nu_4+\nu_{10}$. For more details, see information in Table 3. It should be noted that the correctness of assigned transitions was controlled by the presence of relevant experimental GSCD.

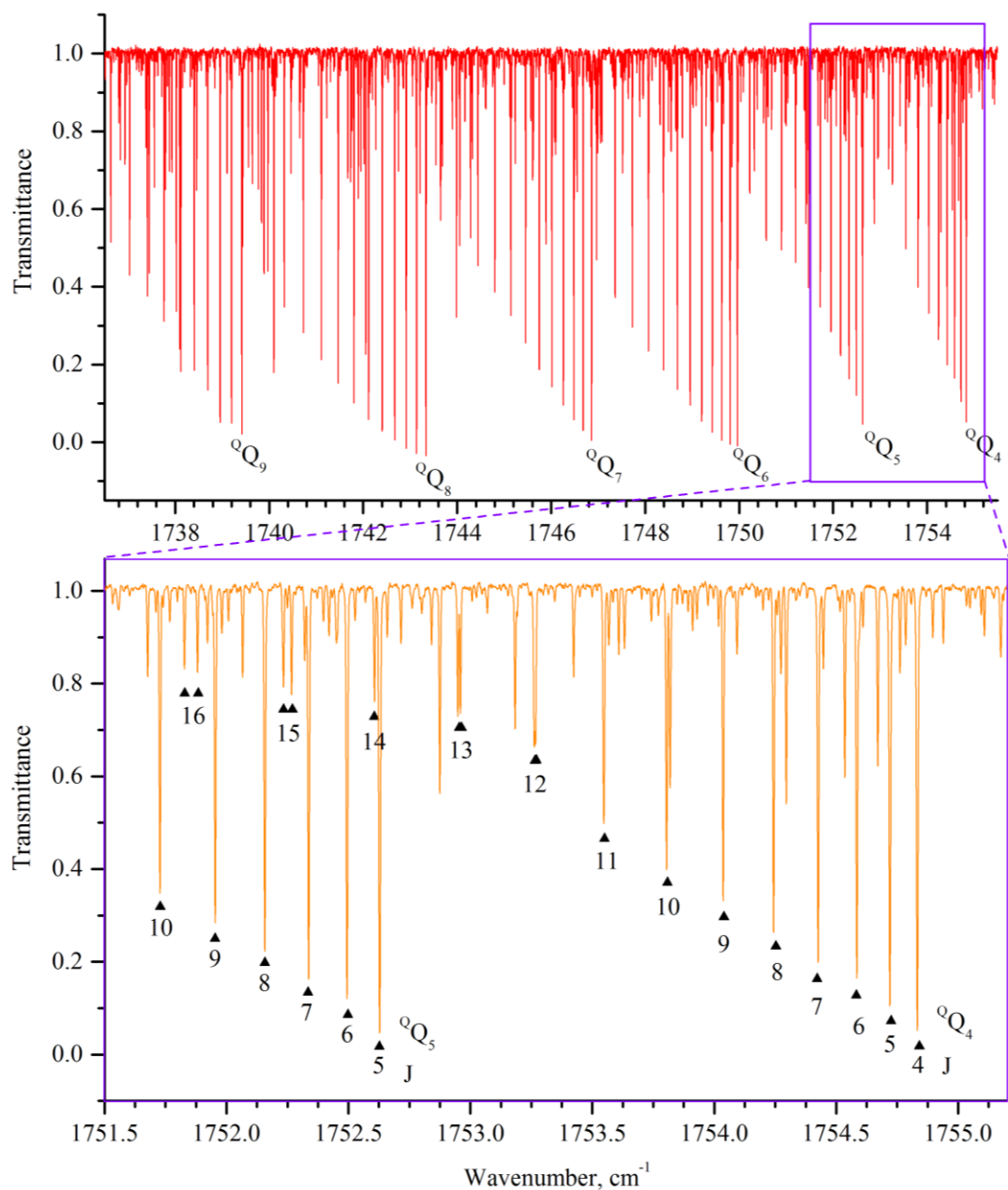


Figure 5 – A detailed section of the experimental recorded spectrum of the molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ in the region, where is located the Q branch of the forbidden band $\nu_8+\nu_{10}$.

Table 3 – Statistical information for the studied bands of the molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$

Band	$2\nu_8$	$\nu_7+\nu_8$	$2\nu_7$	$\nu_4+\nu_{10}$	$\nu_8+\nu_{10}$
Band center, cm^{-1}	1873,4	1875,6	1896,1	1852,1	1762,8
$J^{max.}$	10	10	9	10	10
$K_a^{max.}$	9	7	5	2	9
N_{tr}	214	240	151	4	223

N_l	111	106	75	2	82
m_1	87,4%	80,2%	69,3%	100%	73,1%
m_2	7,2%	11,3%	12,0%	0%	22,0%
m_3	5,4%	8,5%	18,7%	0%	4,9%

where N_{tr} is the number of assigned transitions, N_l is the number of obtained upper-state energies, $m_i = n_i / N_l \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$) and n_i are the numbers of upper-state energies for which the differences $\delta = |E_{exp.} - E_{cal.}|$ satisfy the conditions $\delta \times 10^4 \leq 2 \text{ cm}^{-1}$, $2 \text{ cm}^{-1} < \delta \times 10^4 \leq 2 \text{ cm}^{-1}$ and $\delta \times 10^4 > 2 \text{ cm}^{-1}$.

Ro-vibrational analysis of the interacting bands $\nu_8+\nu_{10}$, $\nu_4+\nu_{10}$, $2\nu_8$, $\nu_7+\nu_8$ and $2\nu_7$

The obtained energy levels from the experiment were used for solving the inverse spectroscopic problem with a nonlinear least-squares fitting program based on Watson's A-reduced Hamiltonian in the I^r representation to determine the rotational constants and the centrifugal distortion parameters of the states ($\nu_8=\nu_{10}=1$, A_2), ($\nu_4=\nu_{10}=1$, B_2), ($\nu_8=2$, A_1), ($\nu_7=\nu_8=1$, A_1) and ($\nu_7=2$, A_1), which were studied for the first time. The values of the rotational constants and the centrifugal distortion parameters of all studied upper states were assumed to be equal to the values of the corresponding parameters of the ground state.

From general considerations, the difference between the parameters of diagonal blocks and the corresponding parameters of the ground state is small (only a few percent) [31]. In this case, only the values of the band centers and rotational constants were varied. The centrifugal distortion parameters were not varied. A set of 18 parameters from 5 diagonal blocks, 18 parameters of resonance interactions of the Fermi type and 27 parameters of resonance interactions of the Coriolis type was obtained from the fit. The values in parentheses are 1σ statistical confidence intervals. Parameters presented without confidence intervals were fixed according to theoretical predictions. Table 4 shows the spectroscopic parameters of the 5 studied vibrational states. Parameters of resonance interactions of the Fermi and Coriolis type are presented in Table 5 and Table 6, respectively. The obtained parameters reproduce the

original experimental data with $d_{rms}=2,2\times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, which corresponds exactly to the experimental error. There is a good agreement between the experimental and calculated values.

Table 4 – Spectroscopic parameters of the ground state and the studied vibrational states of molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Параметр	(000), [31]	($\nu_8=2$)	($\nu_7=\nu_8=1$)
E		1873.386(85)	1875.640(75)
A	4.8647231	4.5604(18)	4.49490 (17)
B	0.97609212	0.96187(17)	0.965995(86)
C	0.81088756	0.81244(16)	0.811275 (90)
$\Delta_K \times 10^4$	0.87174	0.87174	0.87174
$\Delta_{KJ} \times 10^5$	1.00438	1.00438	1.00438
$\Delta_J \times 10^5$	0.139910	0.13991	0.13991
$\delta_K \times 10^5$	0.9825	0.9825	0.9825
$\delta_J \times 10^6$	0.26325	0.26325	0.26325
Параметр	($\nu_7=2$)	($\nu_4=\nu_{10}=1$)	($\nu_8=\nu_{10}=1$)
E	1896.135(57)	1852.0765(22)	1762.7500(72)
A	5.17176(94)	4.8647231	4.62882(83)
B	0.96557(13)	0.97609212	0.94628(22)
C	0.81552(13)	0.810288(75)	0.80396(23)
$\Delta_K \times 10^4$	0.87174	0.87174	0.87174
$\Delta_{KJ} \times 10^5$	1.00438	1.00438	1.00438
$\Delta_J \times 10^5$	0.13991	0.13991	0.13991
$\delta_K \times 10^5$	0.9825	0.9825	0.9825
$\delta_J \times 10^6$	0.26325	0.26325	0.26325

Table 5 – Parameters of resonance interactions of the Fermi type for the ($v_8=2, A_1$), ($v_7=v_8=1, A_1$) and ($v_7=2, A_1$) states of molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Parameter	Value	Parameter	Value
$^{3,4}F_0$	-6.604(22)	$^{4,5}F_K \times 10^2$	-0.84(34)
$^{3,4}F_K$	-0.0563(19)	$^{4,5}F_J \times 10^2$	0.439(31)
$^{3,4}F_J \times 10^3$	-0.845(88)	$^{4,5}F_{KK} \times 10^2$	-0.1371(48)
$^{3,4}F_{KK} \times 10^2$	-0.1475(47)	$^{4,5}F_{xyK} \times 10^3$	-0.266(11)
$^{3,4}F_{JJ} \times 10^5$	-0.1704(75)	$^{3,5}F_0$	-3.88(15)
$^{3,4}F_{KKK} \times 10^5$	0.132(42)	$^{3,5}F_K$	-0.0230(62)
$^{3,4}F_{xy} \times 10^3$	0.178(20)	$^{3,5}F_J \times 10^2$	0.437(24)
$^{3,4}F_{xyJ} \times 10^6$	-0.504(71)	$^{3,5}F_{xy} \times 10^2$	-0.2167(67)
$^{4,5}F_0$	0.19(12)	$^{3,5}F_{xyK} \times 10^3$	-0.212(11)

Table 6 – Parameters of resonance interactions of the Coriolis type for the ($v_8=2, A_1$), ($v_7=v_8=1, A_1$) and ($v_7=2, A_1$) states of molecule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$.

Parameter	Value	Parameter	Value
$^{3,6}C^l$	0.2012(47)	$^{3,7}C_J^l \times 10^2$	0.141(16)
$^{3,6}C_K^l \times 10^2$	-0.309(11)	$^{3,7}C_{KK}^l \times 10^4$	0.322(55)
$^{3,6}C_J^l \times 10^3$	0.1166(84)	$^{3,7}C_{KJ}^l \times 10^5$	-0.59(19)
$^{3,6}C_{KK}^l \times 10^3$	0.1541(73)	$^{3,7}C_K^2 \times 10^4$	0.85(25)
$^{3,6}C^2$	0.0107(10)	$^{3,7}C_J^2 \times 10^4$	0.453(40)
$^{3,6}C_K^2 \times 10^3$	0.265(21)	$^{3,7}C_{KJ}^2 \times 10^5$	-0.119(27)
$^{3,6}C_{KK}^2 \times 10^5$	-0.109(17)	$^{5,7}C^l$	-0.886(40)
$^{4,6}C_J^l \times 10^3$	-0.2507(98)	$^{5,7}C_K^l \times 10^2$	-0.740(38)
$^{4,6}C_{KK}^l \times 10^4$	-0.199(65)	$^{5,7}C_J^l \times 10^2$	0.470(18)
$^{4,6}C_{KKK}^l \times 10^6$	0.522(51)	$^{5,7}C_{KK}^l \times 10^3$	0.2854(42)
$^{4,6}C^2 \times 10^2$	0.598(62)	$^{5,7}C_{KJ}^l \times 10^4$	-0.277(22)
$^{4,6}C_K^2 \times 10^3$	-0.296(21)	$^{5,7}C_K^2 \times 10^2$	-0.1023(33)
$^{3,7}C^l$	1.155(19)	$^{5,7}C_{KK}^2 \times 10^4$	0.2946(80)
$^{3,7}C_K^l$	-0.01690(29)		

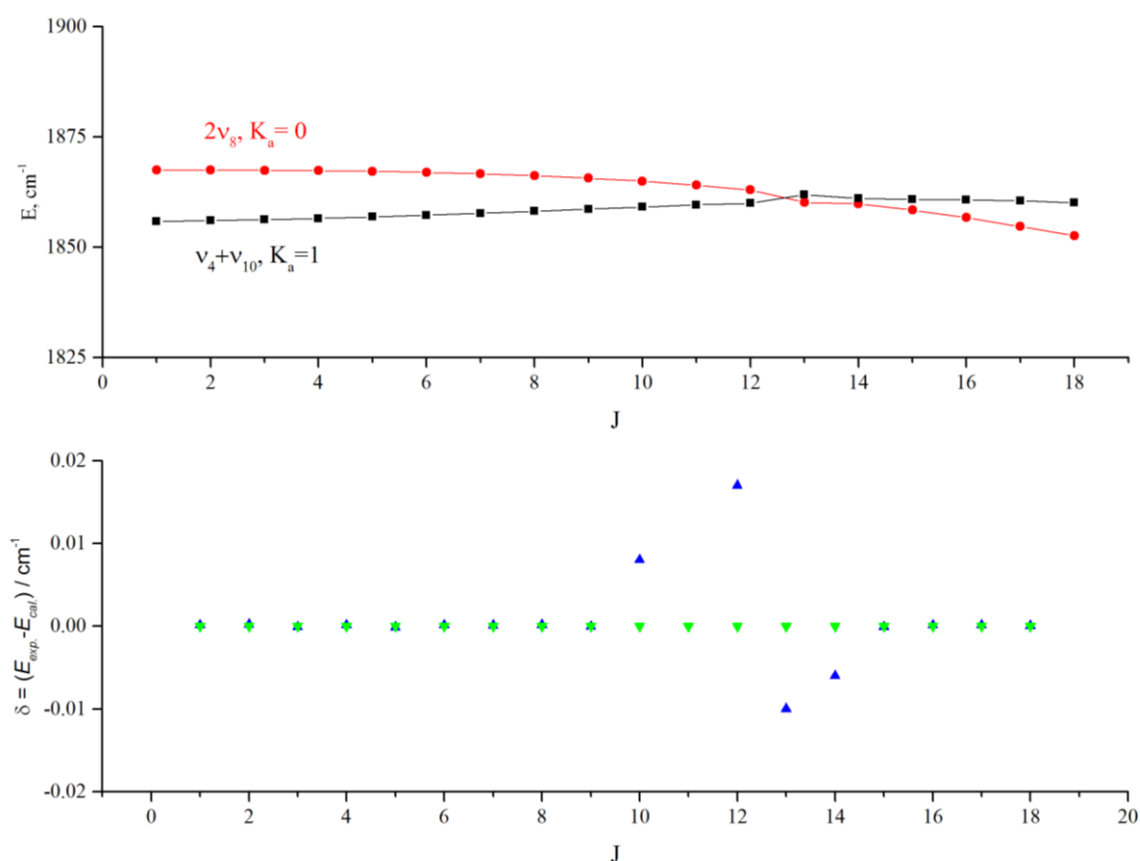


Figure 6 – Graph of the dependence of differences between E_{exp} and E_{cal} (lower part) of ro-vibrational energy levels (the upper part) on the value of quantum number J for the $2\nu_8$ band ($K_a = 0$)

The graph of the dependence of the value of the ro-vibrational energy on the quantum number J for the $2\nu_8$ band ($K_a = 0$) and $\nu_4+\nu_{10}$ ($K_a = 1$) was shown in the upper part of Figure 9. The graph of dependence of the difference between E_{exp} and E_{cal} on the quantum number J for the $2\nu_8$ band ($K_a = 0$) is given in the lower part of Figure 9. The $K_a = 0$ cluster of the $2\nu_8$ band and the $K_a = 1$ cluster of the $\nu_4+\nu_{10}$ band intersect near $J = 10$ and this means the presence of resonance interaction between them. If the resonance interaction is not taken into account, then the difference between E_{exp} and E_{cal} are marked by blue triangles (the differences become large near $J = 10$). After taking into account the resonance interaction, the differences between E_{exp} and E_{cal} become small (marked by green triangles). As the analysis shows, correct description of the experimental data is possible only if strong resonance interactions of the studied

states ($v_4=v_{10}=1, B_2$) and ($v_8=2, A_1$) are taken into account. A similar graph for the $2\nu_8$ band ($K_a = 1$) is given in Figure 10.

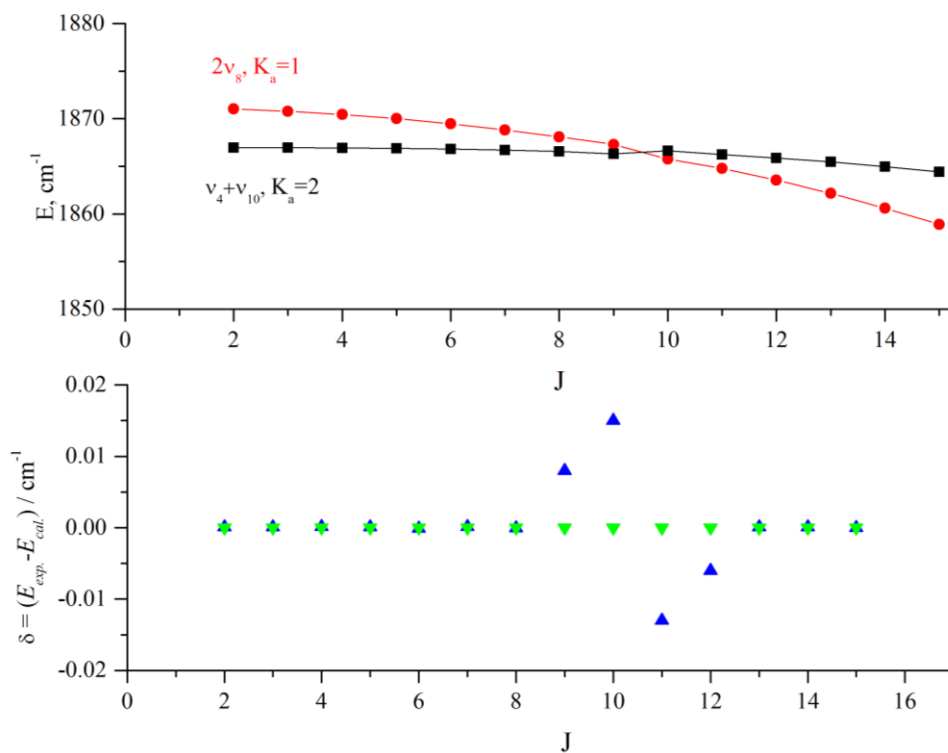


Figure 7 – Graph of the dependence of the value of the ro-vibrational energy (the upper part) and of the difference between E_{exp} and E_{cal} (lower part) on the value of quantum number J for the $2\nu_8$ band ($K_a = 1$)