

Школа Инженерная Школа Ядерных Технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика»
 Отделение школы (НОЦ) Отделение Экспериментальной Физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование колебательно-вращательных спектров и свойств многоатомных молекул на примере молекулы этилена

УДК 539.194:544.17:661.716

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Бехтерева Елена Сергеевна	д.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н., профессор		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий.
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла.
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального взаимодействия.
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия.
УК(У)-6	Способен определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки.
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-3	Способность к активной социальной мобильности, организации научно-исследовательских и инновационных работ;
ОПК(У)-4	Способность адаптироваться к изменению научного профиля своей профессиональной деятельности, социокультурных и социальных условий деятельности;
ОПК(У)-5	Способность использовать свободное владение профессионально-профилированными знаниями в области компьютерных технологий для решения задач профессиональной деятельности, в том числе находящихся за пределами направленности (профиля) подготовки;
ОПК(У)-6	Способность использовать знания современных проблем и новейших достижений физики в научно-исследовательской работе;
ОПК(У)-7	Способность демонстрировать знания в области философских вопросов естествознания, истории и методологии физики.

Профессиональные компетенции	
ПК(У)-2	Способность свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения научно-инновационных задач, и применять результаты научных исследований в инновационной деятельности.
ПК(У)-3	Способность принимать участие в разработке новых методов и методических подходов в научно-инновационных исследованиях и инженерно-технологической деятельности.
ПК(У)-6	Способность методически грамотно строить планы лекционных и практических занятий по разделам учебных дисциплин и публично излагать теоретические и практические разделы учебных дисциплин в соответствии с утвержденными учебно-методическими пособиями при реализации программ бакалавриата в области физики.
ПК(У)-7	Способность руководить научно-исследовательской деятельностью в области физики обучающихся по программам бакалавриата.
ДПК(У)-1	Способность планировать и проводить фундаментальные исследования в проектах в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, а также модернизация современных и создание методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел и критически оценивать полученные результаты.
ДПК(У)-2	Способность обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.

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

Школа Инженерная Школа Ядерных Технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика»
 Отделение школы (НОЦ) Отделение Экспериментальной Физики

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

_____ _____ Лидер А.М.
 (Подпись) (Дата) (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
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич

Тема работы:

Исследование колебательно-вращательных спектров и свойств многоатомных молекул на примере молекулы этилена	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <small>(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.).</small>	<ul style="list-style-type: none"> • Молекула C_2H_3D • Спектр высокого разрешения поглощения молекулы C_2H_3D • Квадратичные параметры функции потенциальной поверхности молекулы этилена • Параметры основного колебательного состояния молекулы C_2H_3D • Метод комбинационных разностей • Метод наименьших квадратов
--	---

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<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>	<ul style="list-style-type: none"> • Обзор литературных источников • Расчет параметров взаимодействий типа кориолиса • Интерпретация спектра высокого разрешения молекулы C_2H_3D в диапазоне $600-1300\text{ см}^{-1}$ • Улучшение параметров основного колебательного состояния молекулы C_2H_3D • Определение параметров эффективного гамильтониана, описывающего нижние колебательные состояния ($v_4=1$), ($v_6=1$), ($v_7=1$), ($v_8=1$) и ($v_{10}=1$) • Социальная ответственность • Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение • Заключение
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Рисунок 2.1 – Схематичное изображение молекулы C_2H_3D в Γ^r-представлении</p> <p>Рисунок 2.2 – Схема резонансов между энергетическими уровнями в диапазоне $700-1300\text{ см}^{-1}$ молекулы C_2H_3D</p> <p>Рисунок 3.1 – Обзорный спектр молекулы C_2H_3D</p> <p>Рисунок 3.2 – Схема энергетических уровней молекулы C_2H_3D</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы<i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Рыжакина Татьяна Гавриловна, доцент ОСГН</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Федорчук Юрий Митрофанович, профессор ООД</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Ляхотюк Любовь Андреевна, старший преподаватель ОИЯ</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>2. Объект и методы исследования</p>	

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

Задание принял к исполнению студент:

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>ОБМ01</p>	<p>Глушков Петр Алексеевич</p>		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич

Школа	ИТЯШ	Отделение	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистратура	Направление / специальность	03.04.02 Физика конденсированного состояния

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
Исследование колебательно-вращательных спектров и свойств многоатомных молекул на примере молекулы этилена	Работа с научной литературой, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив разработки проекта с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Планирование и формирование бюджета разработки	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение бюджета научного исследования
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности разработки	Проведение оценки экономической эффективности, ресурсоэффективности и сравнительной эффективности различных вариантов исполнения
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
<p align="center">1. Оценка конкурентоспособности технических решений</p> <p align="center">2. Матрица SWOT</p> <p align="center">3. График проведения и бюджет проекта</p> <p align="center">4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности разработки</p>	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич

Школа	ИЯТШ	Отделение	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистратура	Направление / специальность	03.04.02 Физика конденсированного состояния

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»: Тема дипломной работы:
«Исследование колебательно-вращательных спектров и свойств многоатомных молекул на примере молекулы этилена»**

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования: методика расчета параметров потенциальной функции молекулы C_2H_4 . Рабочая зона: рабочая поверхность с ПЭВМ. Область применения: теоретические расчеты в лаборатории
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1 Анализ выявленных вредных факторов</p> <ul style="list-style-type: none"> • Природа воздействия • Действие на организм человека • Нормы воздействия и нормативные документы (для вредных факторов) • СИЗ коллективные и индивидуальные <p>1.2 Анализ выявленных опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Термические источники опасности • Электробезопасность • Пожаробезопасности 	<p>Вредные факторы: Недостаточная освещенность; Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры; Шум, ПДУ, СКЗ, СИЗ; Повышенный уровень электромагнитного излучения, ПДУ, СКЗ, СИЗ; Опасные факторы: Электроопасность; класс электроопасности помещения, безопасные номиналы I, U, R_{заземления}, СКЗ, СИЗ; Проведен расчет освещения рабочего места; представлен рисунок размещения светильников на потолке с размерами в системе СИ; Пожароопасность, категория пожароопасности помещения, марки огнетушителей, их назначение и ограничение применения; Приведена схема эвакуации.</p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <p>2.1 Выбросы в окружающую среду</p> <p>2.2 Решения по обеспечению экологической безопасности</p>	<p>Наличие промышленных отходов (бумага-черновики, пластмасса, перегоревшие люминесцентные лампы, оргтехника,) и способы их утилизации;</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <p>3.1 Перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</p> <p>3.2 Разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</p> <p>3.3 Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</p>	<p>Рассмотрены 2 ситуации ЧС: 1) природная – сильные морозы зимой, (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале, транспорте); 2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место (возможны проявления вандализма, диверсии, промышленного шпионажа), представлены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае.</p>

4. Перечень нормативно-технической документации.	ГОСТы, СанПины, СНиПы, СНы;
---	-----------------------------

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич		

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

Школа Инженерная Школа Ядерных Технологий
 Уровень образования Магистратура
 Направление подготовки Физика конденсированного состояния
 Отделение школы (НОЦ) Отделение Экспериментальной Физики
 Период выполнения _____

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

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

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы: _____

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.02.2022	Аналитический обзор литературы	15
15.02.2022	Анализ спектра высокого разрешения молекулы C ₂ H ₃ D	15
15.04.2022	Решение обратной спектроскопической задачи и определение параметров эффективного гамильтониана	20
01.05.2022	Анализ результатов	15
25.05.2022	Социальная ответственность	15
25.05.2022	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
31.05.2022	Заключение	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Бехтерева Елена Сергеевна	д.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер Андрей Маркович	д.т.н.		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертационная работа 117 с., 19 рис., 42 табл., 49 источников, 3 прил.

Ключевые слова: молекула, изотополог этилена C_2H_3D , спектр высокого разрешения, сильно-взаимодействующие полосы, модель эффективного гамильтониана.

Объектом исследования данного исследования является энергетическая структура монодейтерированного этилена. Предметом исследования является спектр поглощения молекулы монодейтерированного этилена C_2H_3D в диапазоне $600-1300\text{ см}^{-1}$, где расположены сильно-взаимодействующие полосы ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 и ν_{10} .

Целью данного исследования является описание энергетической структуры молекулы C_2H_3D путем восстановления параметров модели эффективного гамильтониана.

Методом анализа спектра поглощения молекулы выступил метод комбинационных разностей. На основе полученной экспериментальной информации была решена обратная спектроскопическая задача, методом наименьших квадратов. В теоретическую модель были включены параметры взаимодействия типа кориолиса, рассчитанные на основании известных квадратичных параметров функции потенциальной поверхности. Учтен резонанс пяти исследуемых полос друг с другом и с дополнительным состоянием.

В результате анализа спектра к исследуемым полосам было отнесено 27950 экспериментальных линий с максимальными квантовыми числами J^{\max} и K_a^{\max} 50 и 26 соответственно. Улучшены параметры основного состояния молекулы и определены 4028 верхних уровней энергии. Последние были вовлечены в решение обратной спектроскопической задачи, в результате решения которой определены вращательные параметры и параметры центробежного искажения различных порядков в модели эффективного гамильтониана, восстанавливающие экспериментальные данные с точностью $d_{\text{rms}} = 1,7 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ для верхних уровней энергий и с точностью $d_{\text{rms}} = 2,1 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ для 24000 и более экспериментальных линий.

Область применения: физика атмосферы Земли и других планет, атмосферная оптика.

Оглавление

Введение	13
1 Обзор литературы	15
2 Объект и методы исследования	18
2.1 Описание молекулы C_2H_3D	18
2.2 Модель эффективного гамильтониана	21
2.3 Параметры кориолисовых взаимодействий	24
2.4 Экспериментальные методы регистрации спектра высокого разрешения	25
2.4.1 Принципиальная схема Фурье-спектрометра	26
2.4.2 Основы построения спектра	28
2.4.3 Способы сканирования	29
2.4.4 Оптические материалы Фурье-спектрометра	31
2.4.5 Источники и приемники излучения	32
2.5 Метод комбинационных разностей	35
3 Результаты проведенного исследования	37
3.1 Анализ экспериментальных данных	37
3.2 Улучшение параметров основного состояния	39
3.3 Определение параметров эффективного гамильтониана молекулы C_2H_3D	40
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	46
4.1 Предпроектный анализ	46
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	46
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	47
4.1.3 SWOT-анализ	49
4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	51
4.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	52

4.2	Инициация проекта	54
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом	54
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта	56
4.3.2	План проект	57
4.4	Бюджет научного исследования	59
4.5	Организационная структура проекта	65
4.6	План управления коммуникациями проекта	65
4.7	Реестр рисков проекта	65
4.8	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности	66
4.8.1	Оценка абсолютной эффективности исследования	66
4.8.2	Оценка сравнительной эффективности исследования	70
5	Социальная ответственность	74
	Введение	74
5.1	Производственная безопасность	74
5.1.1	Отклонение показателей микроклимата	74
5.1.2	Превышение уровня шума	76
5.1.3	Повышенный уровень электромагнитных излучений	77
5.1.4	Поражение электрическим током	78
5.1.5	Освещенность	80
5.1.6	Пожарная опасность	83
5.2	Экологическая безопасность	85
5.2.1	Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.	85
5.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	86
5.3.1	Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.	86
5.3.2	Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.	86
	Выводы по разделу социальная ответственность	87
6	Заключение	88
	Список использованных источников	89

Приложение А	Параметры резонансного взаимодействия	94
Приложение Б	Уровни верхних состояний	96
Приложение В	Раздел на иностранном языке	99

Введение

Колебательно-вращательная молекулярная спектроскопия – наука, позволяющая с высокой точностью определять некоторые внутренние параметры различных молекул, открывая дорогу к лучшему пониманию устройства микромира и решению многих прикладных задач. Основным экспериментальным инструментом колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии является изучение и анализ спектров поглощения молекул. Используя этот инструмент, данная наука способна получать информацию о магнитном и электрическом моментах, внутримолекулярном силовом поле, структурных постоянных молекул и межмолекулярном потенциале. Знания о вышеуказанных характеристиках находят свое применение в таких областях науки как молекулярная физика, химия, биология и астрофизика.

Одной из молекул, представляющих интерес в современной молекулярной спектроскопии, является молекула этилена, которая играет важную роль как в жизни растений, выступая в роли гормона, так и в метаболизме животных. Этилен представляет огромный интерес для проблем химии атмосферы Земли [1], так как он является одним из парниковых газов. Присутствие этилена отмечается в атмосферах других планет солнечной системы [2–5], как и в объектах за пределами солнечной системы. К примеру, энергетическая структура молекулы этилена, информация о которой получена на прямую из анализа колебательно-вращательных спектров поглощения, была необходима в работе [6], посвященной исследованию облака газа этой молекулы вокруг звездного объекта IRC+10216. Для ученых в области спектроскопии этилен был интересен ввиду сильного поглощения излучения в ИК (инфракрасной) области спектра и богатой колебательно-вращательной структуры самой молекулы. Такие особенности сделали возможным использование этилена в качестве прототипа для проверки различных техник в молекулярной спектроскопии, как, например, использование метода «темных» состояний. Последний будет использован и в настоящей работе.

Стоит отметить также и далеко идущую цель в изучении молекулы этилена и ее изотопологов. Ввиду широкого развития моделей в колебательно-вращательной спектроскопии, открыты возможности изучения сложнейших энергетических структур, с учетом резонансов. При этом погрешность в изучении

таких структур сопоставима с экспериментальной. После определения энергетической структуры молекулы, открывается возможность определения параметров эффективного гамильтониана – математической модели, описывающей общую энергию молекулы. Первое описание такого гамильтониана для изолированной системы было выполнено Уотсоном [7]. Точное определение параметров этой модели, в свою очередь, дает возможность определения функции потенциальной поверхности (ФПП), которая определяет внутреннюю колебательную динамику молекулы описывая взаимодействие ядер атомов в различных конфигурациях. Имея полную информацию о параметрах ФПП, можно найти точные величины собственных значений гамильтониана молекулы ввиду вклада потенциальной энергии V в полную энергию молекулы ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$). Однако, определение параметров ФПП возможно только при использовании наряду с высокоточной информацией о материнской молекуле соответствующей информации о различных ее изотопологах, таких как *cis*-C₂H₂D₂, *trans*-C₂H₂D₂, C₂HD₃, C₂H₃D. Этот факт диктует необходимость в наиболее полном исследовании всех перечисленных выше молекул, но даже исследование части спектра одного изотополога является сложной и масштабной задачей, требующей тщательного подхода.

Исходя из вышесказанного, был определен **объект исследования**: энергетическая структура монодейтерированного этилена.

Предметом исследования выступает спектр поглощения молекулы монодейтерированного этилена C₂H₃D в диапазоне 600-1300 см⁻¹, где расположены сильно-взаимодействующие полосы ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 и ν_{10} .

Цель работы – провести интерпретацию спектра высокого разрешения молекулы C₂H₃D и восстановить параметры эффективного гамильтониана.

Положение, выносимое на защиту: Было показано, что учет резонансов типа кориолиса позволяет описывать с точностью, близкой к экспериментальной погрешности, положения линий для нижних фундаментальных полос

1 Обзор литературы

Как уже было сказано, исследования молекулы этилена ведутся на протяжении нескольких лет. В том числе в литературе есть информация об изотопической модификации C_2H_3D . Так, в работе [8] авторы провели исследование фундаментальной полосы ν_{12} и комбинированной $\nu_2 + \nu_9$ в областях 1363-1469 cm^{-1} и 4530-4826 cm^{-1} используя два различных спектрометра. Однако, неудовлетворительное по современным меркам, разрешение 0,03 cm^{-1} и стандартное отклонение $5 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$, не говоря уже о количестве полученных параметров эффективного Гамильтониана основного состояния (8), делают результаты этой работы непригодными для современных исследований.

Работа [9] посвящена фундаментальной полосе ν_7 в области 728-907 cm^{-1} . Центр полосы определен как 806,470 cm^{-1} с точностью 0,003 cm^{-1} . Полоса изучена до максимальных квантовых чисел $J = 24$ и $K_a = 9$. Так же в анализ были включены некоторые параметры взаимодействия Кориолиса.

Авторы работы [10] исследовали спектр молекулы C_2H_3D в диапазоне 730-780 cm^{-1} и смогли, за счет разрешения около $1 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$ и большой длины пути поглощения определить K_a серию линий, принадлежащих фундаментальной полосе ν_{10} . Свою работу авторы продолжили через год в работе [11]. На этот раз исследуемый диапазон составил 725-1170 cm^{-1} , а разрешение и другие параметры позволили им впервые зафиксировать и исследовать фундаментальную колебательно-вращательную полосу ν_6 и улучшили данные по полосам ν_4 , ν_7 , ν_8 , и ν_{10} .

Работа [12] посвящена исследованию модели локальных мод и экспериментальной проверки этой модели. Модель локальных мод отлично воспроизводила волновые числа в положениях линий с учетом влияния резонанса Ферми. Определенные параметры гармоничности и ангармоничности молекулы сходятся друг с другом как для молекулы C_2H_3D , так и для других изотопических модификаций, которым в том числе посвящена работа.

Более современная статья [13] показывает новое исследование полосы ν_{12} с разрешением 0,004 cm^{-1} в диапазоне 1340-1460 cm^{-1} . В работе впервые определены три вращательные и пять квартичных констант центробежного искажения верхнего состояния. Для этого были определены и фитингованы с использованием модели гамильтониана Уотсона в A -редукции и Γ^r -представлении

870 инфракрасных переходов.

Как и в предыдущей статье, в работе [14] было проведено новое исследование, но на этот раз объектом исследования выступила фундаментальная полоса ν_6 . В диапазоне 1100-1250 см^{-1} был определен центр полосы: 1125,27674 см^{-1} . Спектр зарегистрирован с разрешением 0,0063 см^{-1} на инфракрасном Фурье-спектрометре. В результате, 947 переходов было отнесено к полосе и фитингованы с использованием модели гамильтониана Уотсона в A -редукции и G' -представлении к верхнему состоянию ($\nu_6=1$) вплоть до вкладов центробежного искажения восьмого порядка. Также впервые были исследованы переходы b -типа. В итоге среднеквадратичное отклонение при обработке линий составило 0,00062 см^{-1} . Как часть исследования, был проведен фитинг основного состояния вплоть до вкладов восьмого порядка с участием, одновременно, 617 комбинационных разностей из инфракрасного спектра и 21 микроволновых частот. Среднеквадратичное отклонение в этом случае составило 0,00055 см^{-1} .

Параллельно авторами проводилось исследование [15], посвященное верхнему и основному состояниям полосы ν_3 в диапазоне 1240-1340 см^{-1} с разрешением спектра 0,0063 см^{-1} . Используя ту же модель, авторами были получены колебательно-вращательные константы вплоть до вкладов шестого порядка за счет 1037 проинтерпретированных линий. Среднеквадратичное отклонение фитинга составило 0,00051 см^{-1} . Так же было уточнено основное состояние, используя 674 комбинационные разности инфракрасного спектра и 21 микроволновая частота со среднеквадратичным отклонением равным 0,0004 см^{-1} . Центр полосы ν_3 составил $1288,788826 \pm 0,000044 \text{ см}^{-1}$ и оказался в большой мере независимым от возмущений локальных частот.

Последнее исследование этих авторов [16] посвящено новому исследованию полосы ν_{12} . Были улучшены колебательно-вращательные константы включая три вращательных, пять квартичных и четыре шестиричных константы искажения. Для этого были определены и фитингованы 1444 инфракрасных переходов. Среднеквадратичное отклонение составило 0,00055 см^{-1} . Основное состояние же улучшено за счет 2026 комбинационных разностей с отклонением равным 0,00047 см^{-1} .

Наиболее значимые результаты предыдущих работ по интерпретации представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Результаты предыдущих исследований спектра поглощения молекулы C₂H₃D

Полоса	J^{\max} [11]	K_a^{\max} [11]
ν_4	35	14
ν_6	30/27 ^[14]	13/20 ^[14]
ν_7	35	14
ν_8	35	14
ν_{10}	28	3→14

2 Объект и методы исследования

2.1 Описание молекулы C_2H_3D

Часто при исследовании сложных объектов ученые пользуются вспомогательными теориями. Одной из таких междисциплинарных теорий является теория симметрии. Ее методы нашли широкое применение в кристаллографии и молекулярной динамике [17]. Симметрия молекул применяется как для классификации, так и для молекулярных процессов, влияющих в конечном счете на изучаемые спектры молекул. Наиболее полно и подробно информация о симметрии молекул отражена в работе Герцберга [18]. Теория симметрии в приложении к молекулярной спектроскопии получила свое развитие и далее, при возникновении техники получения спектров высокого разрешения. Добавлялись новые элементы, такие как типы групп и т.д. [19]. Таким образом, теория симметрии, позволяющая анализировать тонкие и сверхтонкие структуры спектров, находит широкое применение в современных исследованиях в области молекулярной спектроскопии и, в частности, в исследовании различных изотопологов этилена [20–23]. Методы теории симметрии применялись и в данной работе, поэтому далее представлена необходимая информация об изотопологе являющимся объектом исследования.

Молекула C_2H_3D является молекулой типа асимметричного волчка. Это значит что выполняется условие $A < B < C$, а параметр асимметрии $\kappa \simeq -0,894$ (рассчитывается как $(2B - A - C) / (A - C)$, где A , B и C – вращательные параметры, определяемые через главные моменты инерции молекулы в декартовой системе координат с началом в центре масс). Группа симметрии молекулы изоморфна точечной группе симметрии C_s . Это значит что использование исходной группы молекулярной симметрии для молекулы приводит к тому же результату, что и использование точечной группы C_s , более подробно о точечных и молекулярных группах симметрий рассказано в [24]. Рисунок 2.1 представляет схематичное изображение молекулы монодейтерированного этилена C_2H_3D . Следует отметить, что оси координатной системы совпадают с главными осями инерции. Для рассматриваемого несимметрично замещенного изотополога ось z не является ни осью симметрии, ни главной осью.

Более подробная информация о симметрии молекулы представлена в таблице 2.1. В столбцах 2, 3 приведены характеры неприводимых представлений

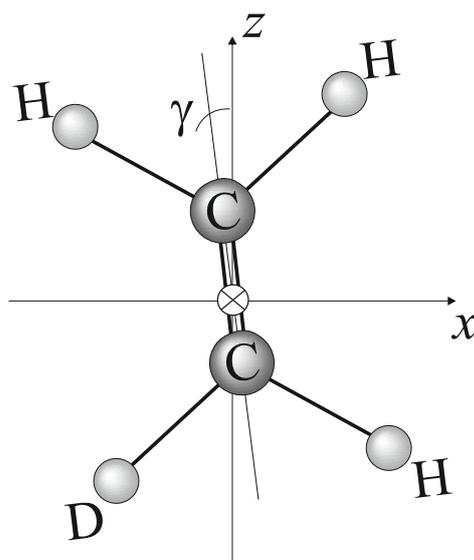


Рисунок 2.1 – Схематичное изображение молекулы C_2H_3D в Γ' -представлении

группы симметрии C_s . Столбцы 4 и 5 содержат информацию о симметрии безразмерных колебательных координат q_λ , компонент операторов углового момента J_α и компонент матрицы направляющих косинусов $k_{Z\alpha}$. Последний столбец содержит компоненты углового момента и направляющие косинусы, соответствующие Γ' -представлению асимметричного волчка.

Таблица 2.1 – Типы симметрии и характеры неприводимых представлений группы симметрии C_s (в приложении к молекуле C_2H_3D)

Представление	E	$\sigma(xy)$	Колебательные координаты	Вращательные параметры	Вращательные параметры
1	2	3	4	5	6
A'	1	1	$q_1, q_2, q_3, q_5, q_6, q_9, q_{10}, q_{11}, q_{12}$	J_z, k_{Zz}	J_y, k_{Zy}
A''	1	-1	q_4, q_7, q_8	J_x, k_{Zx}, J_y, k_{Zz}	J_x, k_{Zx}, J_z, k_{Zz}

Первое полезное заключение о молекуле C_2H_3D , а именно об ее спектре поглощения, которое можно сделать на основе вышеизложенной информации, это определение разрешенных типов переходов в полосах поглощения. Далее представлены эти типы переходов и правила отбора.

1. Гибридные полосы, в которых возможны переходы $a-$ и $b-$ типов. Поло-

сы, образованные переходами на возбужденные состояния симметрии A'' . Правила отбора для таких полос: $\Delta J = 0, \pm 1$; ΔK_a - любое; ΔK_c - нечетное.

2. Полосы c -типа образованы переходами из основного состояния на возбужденное симметрии A' с правилами отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$; ΔK_a - нечетное; ΔK_c - четное.
3. Помимо этого, в рассматриваемом изотопологе этилена встречаются и переходы так называемого d -типа. Они появляются ввиду сильного резонанса между верхними состояниями гибридных A'' полос и полос A' . Правила отбора для этого типа переходов следующие: $\Delta J = 0, \pm 1$; ΔK_a и ΔK_c четные.

Для определения правил отбора необходимо определить тип полосы. Последний определяется ненулевыми матричными элементами направляющих косинусов k_{Zz} , k_{Zx} и k_{Zy} соответственно для типов a , b или c . Определение же ненулевых элементов проводится с помощью прямого произведения (обозначено как \otimes) неприводимых представлений точечной группы симметрии C_s рассматриваемых состояний, дающего, как описано в уже упомянутой работе 2.1, результирующую симметрию элементов направляющих косинусов $\Gamma(k_{Z\alpha})$. В общем виде это можно записать следующим образом:

$$\Gamma(k_{Z\alpha}) = A'' \otimes \gamma^{v_1} \otimes \gamma^{v_2}, \quad (2.1)$$

где γ^{v_1} – симметрия нижнего возможного колебательного состояния, в рассматриваемом случае это основное колебательное состояние, для которого $\gamma^{v_1} = A'$; γ^{v_2} – симметрия верхнего колебательного состояния, т.е. рассматриваемой фундаментальной полосы.

Таким образом, можно показать, что переходы из основного состояния на состояния симметрии A' , а вместе с ними и соответствующие полосы, приведут к результирующей симметрии $\Gamma(k_{Z\alpha}) = A'$, что, согласно таблице 2.1, соответствует ненулевым матричным элементам k_{Zy} . Это позволяет заключить о c -типе таких полос и соответствующих правилах отбора. Полосы симметрии A'' оказываются гибридными, с переходами a - и b -типов.

2.2 Модель эффективного гамильтониана

Согласно заявленной цели данной работы, требуется определить параметры эффективного гамильтониана молекулы. В этом подразделе будет введено понятие эффективного гамильтониана и подробно описаны его параметры и роль в исследовании.

Любые квантовые системы описываются в общем случае известным уравнением Шредингера. Это основное уравнение квантовой механики, определяющее изменение квантовой системы с течением времени:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad (2.2)$$

где i – мнимая единица;

\hbar – приведенная постоянная Планка;

ψ – волновая функция системы;

t – время;

\hat{H} – оператор Гамильтона системы.

При этом, если \hat{H} не зависит от времени, то он совпадает с оператором полной энергии системы, в которую входят кинетическая и потенциальная энергии. Аналогично, оператор полной энергии, а в случае независимости его от времени, и оператор Гамильтона, состоит из операторов кинетической (\hat{T}) и потенциальной (\hat{V}) энергий:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.3)$$

Система, рассматриваемая в данной работе, является независимой от времени, а значит и описывающий энергию системы оператор будет тождественен гамильтониану. Как было указано ранее, рассматриваемый диапазон спектра молекулы C_2H_3D интересен сильно-взаимодействующими полосами ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 и ν_{10} , которые расположены в узком диапазоне волновых чисел. Схема резонансов между рассматриваемыми пятью энергетическими состояниями и с дополнительным состоянием ($\nu_3 = 1$) представлена на рисунке 2.2 для иллюстрации.

Как следствие, такая система требует подходящего энергетического описания, а значит подходящей модели гамильтониана. В общем случае при наличии резонансных взаимодействий эффективный гамильтониан имеет вид [25–

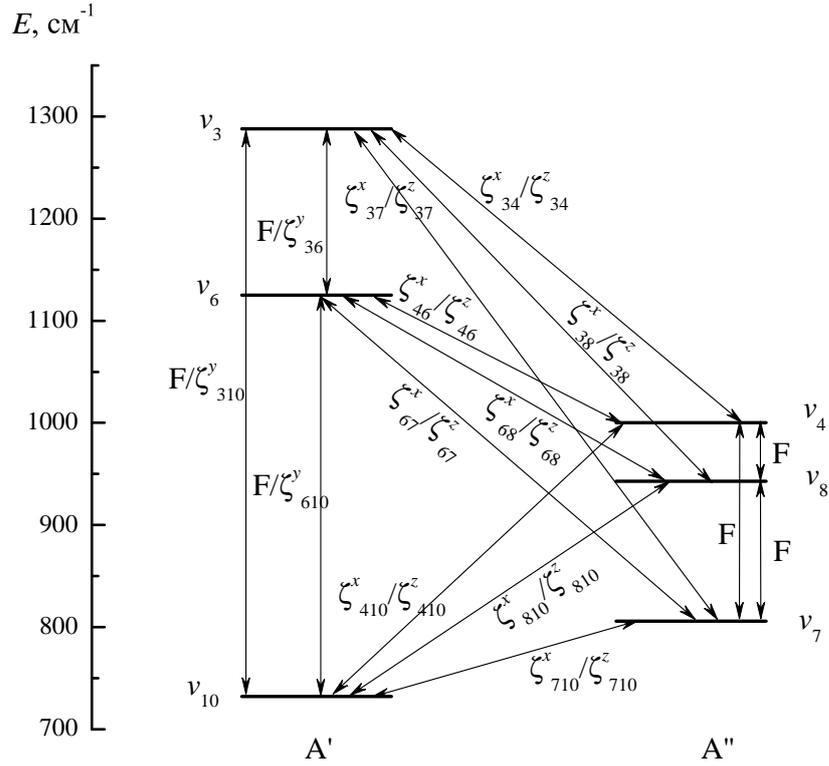


Рисунок 2.2 – Схема резонансов между энергетическими уровнями в диапазоне 700-1300 cm^{-1} молекулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$

28]:

$$H^{\text{кол.-вращ.}} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v\tilde{v}}, \quad (2.4)$$

где $H^{\text{кол.-вращ.}}$ – эффективный колебательно-вращательный гамильтониан;

v, \tilde{v} – взаимодействующие колебательные состояния;

$H^{v\tilde{v}}$ – матричные элементы гамильтониана.

Диагональные вклады в выражении (2.4) можно выразить в виде гамильтониана

Уотсона:

$$\begin{aligned} H^{vv} = E^v + & \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + \\ & + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + \\ & + h_J^v J^4]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + \\ & + L_J^v J^8 + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + \dots, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где E^v – центр полосы;

J – полный оператор углового момента определенный в молекулярно-фиксированной системе координат;

J_α – компоненты оператора углового момента определенного в молекулярно-фиксированной системе координат;

$$J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2;$$

$[\dots, \dots]_+$ – антикоммутирующие операторы;

A^v, B^v и C^v – эффективные вращательные постоянные колебательного состояния (v);

$\Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v, \delta_K^v, \delta_J^v, H_K^v, H_{KJ}^v, H_{JK}^v, H_J^v, h_K^v, h_{JK}^v, h_J^v, L_K^v, L_{KKJ}^v, L_{JK}^v, L_{KJJ}^v, L_J^v, l_K^v, l_{KJ}^v, l_{JK}^v, l_J^v$ – коэффициенты центробежного искажения различных порядков.

Недиагональные вклады, хорошо описанные в работе [29], будут разными в зависимости от симметрии взаимодействующих состояний. Для состояний одной симметрии

$$H^{v\tilde{v}} = H_F^{v\tilde{v}} + H_{C_y}^{v\tilde{v}} \quad (v \neq \tilde{v}), \quad (2.6)$$

где

$$\begin{aligned} H_F^{v\tilde{v}} = & v\tilde{v}F_0 + v\tilde{v}F_KJ^2 + v\tilde{v}F_JJ^2 + v\tilde{v}F_{KK}J_z^2 + v\tilde{v}F_{KJ}J_z^2J^2 + v\tilde{v}F_{JJ}J^4 + \dots \\ & + v\tilde{v}F_{xy}(J_x^2 - J_y^2) + v\tilde{v}F_{Kxy}[J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + v\tilde{v}F_{Jxy}J^2(J_x^2 - J_y^2) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

и

$$H_{C_y}^{v\tilde{v}} = iJ_yH_{(1y)}^{v\tilde{v}} + iH_{(1y)}^{v\tilde{v}}J_y + [J_x, J_z]_+ H_{(2y)}^{v\tilde{v}} + H_{(2y)}^{v\tilde{v}}[J_x, J_z]_+ + \dots \quad (2.8)$$

Для взаимодействующих состояний разной симметрии выражение для недиагональных вкладов имеет вид

$$H^{v\tilde{v}} = H_{C_z}^{v\tilde{v}} + H_{C_x}^{v\tilde{v}} \quad (v \neq \tilde{v}), \quad (2.9)$$

где

$$H_{C_z}^{v\tilde{v}} = iJ_zH_{(1y)}^{v\tilde{v}} + [J_x, J_y]_+ H_{(2z)}^{v\tilde{v}} + H_{(2z)}^{v\tilde{v}}[J_x, J_y]_+ + \dots \quad (2.10)$$

и

$$H_{C_x}^{v\tilde{v}} = iJ_xH_{(1x)}^{v\tilde{v}} + iH_{(1x)}^{v\tilde{v}}J_x + [J_y, J_z]_+ H_{(2x)}^{v\tilde{v}} + H_{(2x)}^{v\tilde{v}}[J_y, J_z]_+ + \dots \quad (2.11)$$

Стоит также отметить, что в выражениях (2.8), (2.10) и (2.11)

$$\begin{aligned}
 H_{(i\alpha)}^{v\tilde{v}} = & \frac{1}{2}v\tilde{v}C^{(i\alpha)} + v\tilde{v}C_K^{(i\alpha)}J_z^2 + \frac{1}{2}v\tilde{v}C_J^{(i\alpha)}J^2 + v\tilde{v}C_{KK}^{(i\alpha)}J_z^2 + v\tilde{v}C_{KJ}^{(i\alpha)}J_z^2J^2 + \\
 & + \frac{1}{2}v\tilde{v}C_{JJ}^{(i\alpha)}J^4 + v\tilde{v}C_{KKK}^{(i\alpha)}J_z^6 + v\tilde{v}C_{KKJ}^{(i\alpha)}J_z^4J^2 + v\tilde{v}C_{KJJ}^{(i\alpha)}J_z^2J^4 + \\
 & + \frac{1}{2}v\tilde{v}C_{JJJ}^{(i\alpha)}J^6 + \dots \quad (\alpha = x, y, z),
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

F – параметры резонансного взаимодействия типа Ферми между энергетическими состояниями;

$C = 2B\zeta$ параметры резонансного взаимодействия типа Кориолиса.

Таким образом, в данном подразделе полностью описана теоретическая модель описания энергетической структуры молекулы, улучшение параметров которой является целью данной работы.

2.3 Параметры кориолисовых взаимодействий

Предыдущий подраздел дает представление о всем многообразии параметров модели эффективного гамильтониана (2.4) – (2.12), учитывающей множество взаимодействий между колебательно-вращательными состояниями различных колебательных состояний. Все эти взаимодействия должны быть учтены в описанной модели, однако ввиду большого количества таких взаимодействий, в модели учитывается и большое количество соответствующих параметров. Последнее в свою очередь сильно затрудняет численное определение этих параметров. В таком случае обыденной практикой является фиксирование некоторых параметров модели известными значениями, чтобы исключить их из процедуры численного определения, тем самым облегчив задачу и улучшив определение других, не фиксированных параметров. Для фиксирования некоторых параметров, естественно, необходимо иметь достоверную информацию об их значениях. Здесь и проявится описанная во введении роль внутримолекулярной потенциальной функции: зная квадратичные параметры ФПП, полученные в [30] для молекулы, мы имеем возможность рассчитать параметры кориолисовых взаимодействий, входящих в (2.11). Тут стоит отметить, что ФПП является независимой от изотопических изменений молекулы, т.е. универсальной для всех изотопологов молекулы. Рассчитанные на этой основе параметры кориолисовых взаимодействий приведены в столбце 2 таблицы 2.2. Использование данных о ФПП, таким образом, само по себе позволило определить часть параметров и

снизить нагрузку на численные процедуры, что способствовало точному определению остальных параметров.

Таблица 2.2 – Параметры кориолисовых взаимодействий $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ молекулы C_2H_3D , рассчитанные на основе данных [30] о квадратичной части внутримолекулярной потенциальной функции

α	λ	μ	Значение, cm^{-1}	α	λ	μ	Значение, cm^{-1}
1			2	1			2
y	3	10	0,1855	x	10	8	2,1020
y	3	6	0,4512	z	10	8	-0,2945
x	3	7	0,6043	x	10	4	1,0975
z	3	7	1,7488	z	10	4	1,5605
x	3	8	-0,0983	x	6	7	-0,2227
z	3	8	-1,5643	z	6	7	1,7403
x	3	4	0,4269	x	6	8	0,1209
z	3	4	1,9100	z	6	8	-2,9855
x	10	7	-0,9359	x	6	4	-0,6790
z	10	7	2,6224	z	6	4	-1,1293
y	10	6	-0,0343				

2.4 Экспериментальные методы регистрации спектра высокого разрешения

Прибором, который позволяет получать зависимости плотности потока излучения по спектральным компонентам от энергетических характеристик излучения называют оптическим спектрометром. В случае спектрометрии в ИК области этой энергетической характеристикой является волновое число $\tilde{\nu}$, определяемое как обратная величина к длине волны излучения $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Такие зависимости называются спектрами из их общего определения.

Отдельным видом спектрометров являются Фурье-спектрометры – приборы, электрический сигнал с фотоприемника в которых подвергается Фурье-преобразованию для генерации спектра.

Фурье-спектрометры превосходят другие, называемые "классическими" (щелевые, дифракционные и призмные), спектрометры по следующим параметрам:

1. Скорость регистрации спектров. Фурье-спектрометры способны регистрировать спектр за время до 0,01 с.
2. Большое число спектральных элементов регистрируемых с высоким разрешением. К примеру, в задачах молекулярной спектроскопии часто необходима информация о больших диапазонах спектров поглощения (см., например, [31]). В таких случаях только с помощью Фурье-спектрометров можно провести необходимое исследование.
3. Возможность регистрации крайне малых сигналов. В случаях исследования, например, редкого изотополога молекулы, когда концентрация образца мала и ее увеличение не представляется возможным, сигнал от поглощения будет настолько мал, что "классические" спектрометры не смогли бы его зарегистрировать в обозримом времени. Тогда как Фурье-спектрометры способны зарегистрировать необходимый спектр за короткое время.

Так же одним из преимуществ Фурье-спектрометров называют широкий диапазон излучения, подходящего для работы: от 5 см^{-1} до 50000 см^{-1} . Хотя наиболее эффективно ими пользоваться можно в ИК области, которую условно разделяют на ближнюю, среднюю и дальнюю.

2.4.1 Принципиальная схема Фурье-спектрометра

Базовой частью Фурье-спектрометра, по обыкновению, является интерферометр Майкельсона, настроенный таким образом, чтобы получать интерференционные полосы равного наклона. В общем, в качестве основы Фурье-спектрометра можно использовать любую схему, при которой реализуется интерференция, однако устройство именно интерферометра Майкельсона представляется удобным ввиду возможности точно регулировать разницу в оптических путях пучков. Принципиальная оптическая схема Фурье-спектрометра представлена на рисунке 2.3.

Принцип работы можно описать следующей последовательностью: в идеальном случае источник излучения S является точечным (реальные источники будут описаны позже) и его излучение, фокусирующееся в K_1 (входной коллиматор) разделяется на два пучка, попадая на плоскопараллельную пластинку СД (светоделитель). Первый пучок (на рисунке 2.3 обозначен как 1) отражается

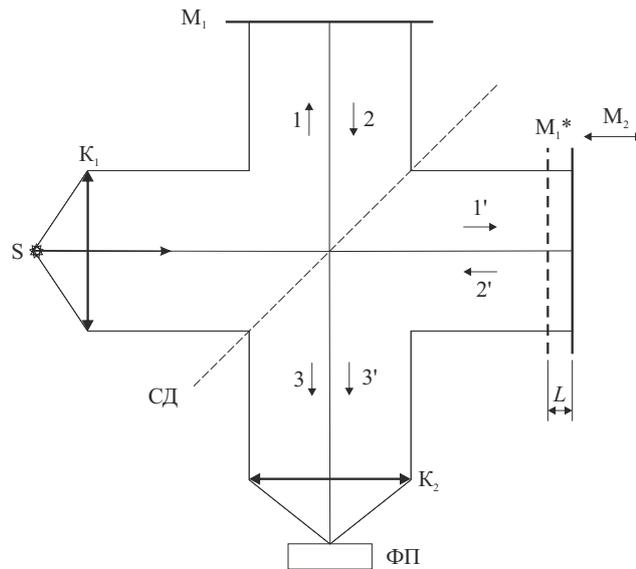


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема Фурье-спектрометра, в основе которого лежит интерферометр Майкельсона

от светоделителя и попадает на зеркало M_1 и отражается обратно. Второй пучок (на рисунке 2.3 обозначен как 2) проходит светоделитель насквозь и попадает на зеркало M_2 . После отражения от зеркал пучки снова попадают на светоделитель где опять делятся. Для рассмотрения механизма работы после этого деления нам будут интересны пучки, которые направились на фотоприемник (фотоприемник обозначен как ФП, пучки 3 и 3'). Главным же элементом, позволяющим получить интерферограмму, являются зеркала, а именно подвижность зеркала M_2 .

Возможность изменять расстояние L между зеркалом M_2 и изображением первого зеркала M_1^* (формируется светоделителем), позволяет контролировать оптическую разность хода Δ , что в совокупности с когерентностью волн 3 и 3' приводит к интерференции последних. Для наблюдения интерференционной картины в этом случае необходимо чтобы плоскости M_1^* и M_2 были строго параллельны друг другу. Тогда в фокальной плоскости объектива (обозначен как K_2) возможно эту картину зарегистрировать, там и устанавливают фотоприемник (обозначен как ФП).

Следует отметить ряд допущений и идеализаций сделанных при описании работы прибора. Во-первых, источник излучения рассматривался как точечный, во-вторых, излучение источника проходя через коллиматор становится

идеальным параллельным пучком, а разность хода всех лучей одинакова. Фокусировка излучения также происходит в точку на выходе. В реальном же случае протяженного источника света и расходящихся световых пучков в фокальной плоскости наблюдается интерференционная картина равного наклона в виде системы концентрических колец.

2.4.2 Основы построения спектра

Необходимо также описать процедуру формирования спектра излучения в идеальном случае, при возможности неограниченного перемещения зеркала M_2 с помощью Фурье-спектрометра. Имеем ввиду, что случай идеальный в том смысле, что источник излучения является точечным, монохроматическим, с соответствующим волновым числом ν . Также светоделитель в идеальном случае не поглощает падающее излучение, а преломляет и отражает излучение в равных долях. Таким образом, падающее излучение делится на две равные по амплитудам волны. Как итог, при попадании этих волн (3 и 3' на рисунке 2.3) на фотоприемник общее излучение может усилиться или ослабиться, в зависимости от разности хода, определяемого перемещающимся зеркалом. Соответственно, при перемещении подвижного зеркала (так, что его скорость постоянная и направлена по нормали к плоскости самого зеркала), пучок проходящий через точку с изображением источника можно описать следующим образом:

$$\Phi_{\text{ФП}}(\Delta) = \frac{\Phi_{\nu 0}}{2} + \frac{\Phi_{\nu 0}}{2} \cos 2\pi\nu\Delta = \frac{1}{2}\Phi_{\nu 0} + \frac{1}{2}A_{\nu}(\Delta), \quad (2.13)$$

где $\Phi_{\nu 0}$ – поток монохроматического излучения на входе;

$2\pi\nu\Delta$ – разность фаз колебаний волн 3 и 3' в фокальной точке на выходе прибора;

$\Delta = \Delta(t)$ – оптическая разность хода интерферирующих волн, линейно зависящая от времени.

Второе слагаемое в формуле (2.13) зависит от оптической разности хода, а, значит, и от времени:

$$A_{\nu}(\Delta) = A_0 \cos 2\pi\nu\Delta = A_0 \cos 2\pi\nu 2ut = A_0 \cos 2\pi ft = \hat{A}_{\nu}(t). \quad (2.14)$$

где A_0 – амплитуда модуляции (постоянная);

$f = \frac{\nu\Delta}{t}$ – частота модуляции на выходе, зависящая от скорости передвижения зеркала \vec{u} и волнового числа ν .

Таким образом, поток монохроматического излучения источника на выходе спектрометра оказывается промодулированным во времени и каждой спектральной компоненте, характеризующийся собственным волновым числом соответствует своя интерференционная косинусоида.

Естественно, когда излучение будет представлять собой не монохроматическое, что всегда и происходит на практике, то суммарный поток излучения для данного диапазона волновых чисел от ν_1 до ν_2 составит:

$$\Phi_{\text{ФП}}(\Delta) = \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_{\nu_0}(\nu) d\nu + \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_{\nu_0}(\nu) \cos 2\pi\nu\Delta d\nu = \frac{1}{2}\Phi_0 + \frac{1}{2}A(\Delta), \quad (2.15)$$

где $\Phi_{\nu_0}(\nu)$ – оптический спектр, спектральная плотность излучения.

В действительности же интерферограммой называют только второе слагаемое в выражении (2.15) ввиду достаточности информации для воссоздания оптического спектра. В итоге для регистрируемой на фотоприемнике интерферограммы записывают выражение:

$$A(\Delta) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_{\nu_0}(\nu) \cos 2\pi\nu\Delta d\nu. \quad (2.16)$$

2.4.3 Способы сканирования

В общем, функциональная схема Фурье-спектрометра напрямую зависит от способа сканирования оптической разности хода зеркалом, т.е. от способа перемещения зеркала.

В начале своей истории, в Фурье-спектрометрах зеркало перемещалось с помощью обычных винтовых приводов. Процесс проходил медленно и непрерывно, а интерферограмма определялась как:

$$\hat{A}(t) = \frac{1}{u} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(f) \cos(2\pi ft) df, \quad (2.17)$$

где f – низкая частота модуляции, как в (2.14).

В таких случаях низкочастотный шум начинает играть большую роль в полу-

чаемом спектре, что приводит к необходимости дополнительной амплитудной модуляции, что в итоге негативным образом сказывается на измерении в целом.

Для улучшения эффективности измерения, в попытках создания спектров высокого разрешения, используемых сейчас в исследованиях, применялся метод пошагового сканирования интерферограммы, или же дискретное сканирование. В этом случае подвижное зеркало крепится на каретке с микрометрическим винтом, который приводится в движение шаговым двигателем. Для подавления постоянной составляющей в регистрируемом фотоприемником сигнале в системах пошагового сканирования сигнал дополнительно модулируется за счет малых колебаний подвижного зеркала с частотой, наиболее подходящей для используемого фотоприемника (так называемая фазовая модуляция).

В используемых в настоящее время Фурье-спектрометрах высокого разрешения сканирование интерферограммы происходит непрерывно, как и было изначально, однако технологии позволяют сделать процесс достаточно быстрым, чтобы необходимость в модуляциях по амплитуде и фазе исчезла. Однако для полного контроля скорости движения перемещающегося зеркала и, в итоге, разности хода лучей используется дополнительный лазер, например, гелий-неоновый ($\lambda = 632,8$ нм). Чтобы контролировать движение зеркала с помощью этого лазера необходимо интегрировать его в схему так, чтобы его луч попадал на тот же интерферометр. Предварительно светоделитель в такой схеме необходимо дополнить специальным покрытием для работы с видимым излучением. В настоящее время такой способ контроля скорости перемещения зеркала применяется, например, в Фурье-спектрометрах компании Bruker. Принципиальная схема с контролем скорости перемещения зеркала в конкретной модели Bruker Optics IFS 66V представлена на рисунке 2.4.

В случае данной модели используются два различных фотоприемника ($\Phi\Pi_{Л1}$ и $\Phi\Pi_{Л2}$ на рисунке 2.4). На них падает излучение лазера, предварительно сдвинутое по фазе на $\pi/2$ за счет светоделителя СД. В таком случае получается даже отслеживать направление движения зеркала вместе с абсолютной величиной разности хода.

Естественно, это не единственный способ отследить направление движения зеркала. Можно также использовать поляризатор в купе с четвертьволновой пластинкой ($\lambda/4$), чтобы разделить пучок на выходе из интерферометра на два плоскополяризованных и регистрировать их на двух фотоприемниках. Такая

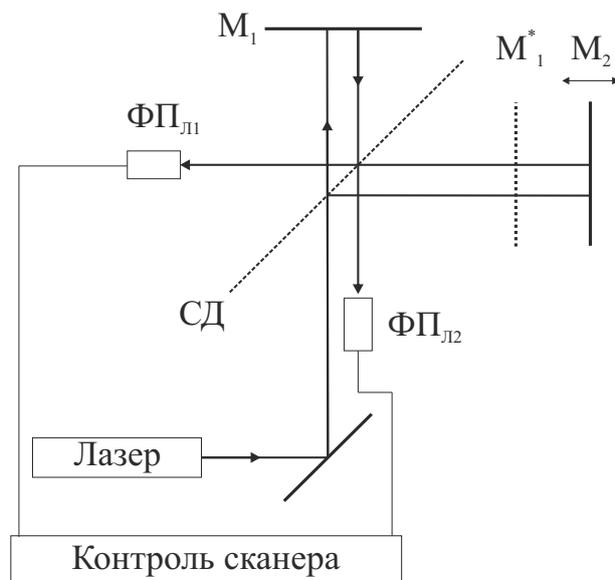


Рисунок 2.4 – Схема контроля положения подвижного зеркала в Фурье-спектрометре. Оптические пути к зеркалам и от них разнесены для наглядности.

схема применяется уже у производителей спектрометров PerkinElmer. Однако такая конструкция подвержена некоторым ошибкам в определении разности хода ввиду температурного дрейфа четвертьволновой пластинки.

Калибровка спектрометров, ввиду неидеальности их работы в действительности, так же проводится за счет регистрации интерферограммы. Калибровка шкалы волновых чисел проводится на одном из последних этапов производства. Для этого используются известные значения положений линий поглощения паров атмосферной воды. В случаях, когда требуется лучшее разрешение используют пары СО. Такие меры необходимы ввиду того, что лазерный луч расходится во время распространения и, в итоге, становится не параллельным оси интерферометра. Окончательно, на практике после калибровки получают значение ν_L – "реальное" значение волнового числа лазера в приборе. Это значение используется в дальнейшем при всей работе прибора.

2.4.4 Оптические материалы Фурье-спектрометра

Одним из главных элементов в устройстве спектрометра является светоделитель. Самыми популярными материалами, на основе которых создают светоделители, являются Si, SiO₂, KRS-5, NaCl и KBr. Важной характеристи-

кой материалов для светоделителя является диапазон прозрачности – диапазон длин волн (волновых чисел) в котором материал пропускает излучение. Помимо этого также учитывают гигроскопичность – способность поглощения водяных паров. Ввиду последнего свойства, не многие материалы могут служить как для создания светоделителей, так и для кювет и остальных частей спектрометра. Учитывается еще и устойчивость к температуре материалов, например, KBr устойчив к температурам до 300 °С, а NaCl – до 400 °С. Более подробные характеристики оптических материалов используемых в спектрометрах приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3 – Параметры основных оптических материалов

Материал	Диапазон прозрачности, см ⁻¹	Показатель преломления на 1000 см ⁻¹	Потери за счет однократного отражения, %	Твердость по Кнупу
SiO ₂	57000-2800	1,42	3,3	461
Si	10000-100	3,42	30	1150
NaCl	28000-700	1,49	4,5	15
KBr	33000-400	1,52	4,5	7
KRS-5	16000-200	2,37	17	40
CaF ₂	66000-1200	1,39	2,8	158

2.4.5 Источники и приемники излучения

Реальные эксперименты по регистрации спектров поглощения проводятся с использованием непрерывных источников. Излучение таких источников непрерывно в большом диапазоне волновых чисел, они близки к модели абсолютно черного тела.

В ближнем ИК-диапазоне используется лампа с вольфрамовой нитью, однако в среднем и дальнем активно применяется глобар. Глобар – это стержень с массовым содержанием карбида кремния (SiC) более 95%. Во время работы стержень разогревается до температур порядка 1200-1400 К, что приводит к необходимости создания системы охлаждения спектрометра.

Для дальнего ИК диапазона также иногда используют ртутную лампу низкого давления Hg-Arc. К этому прибегают, когда необходимо исследовать диапазон вплоть до единиц обратных сантиметров. Сравнение спектральных плотностей излучений источников приведено на рисунке 2.5.

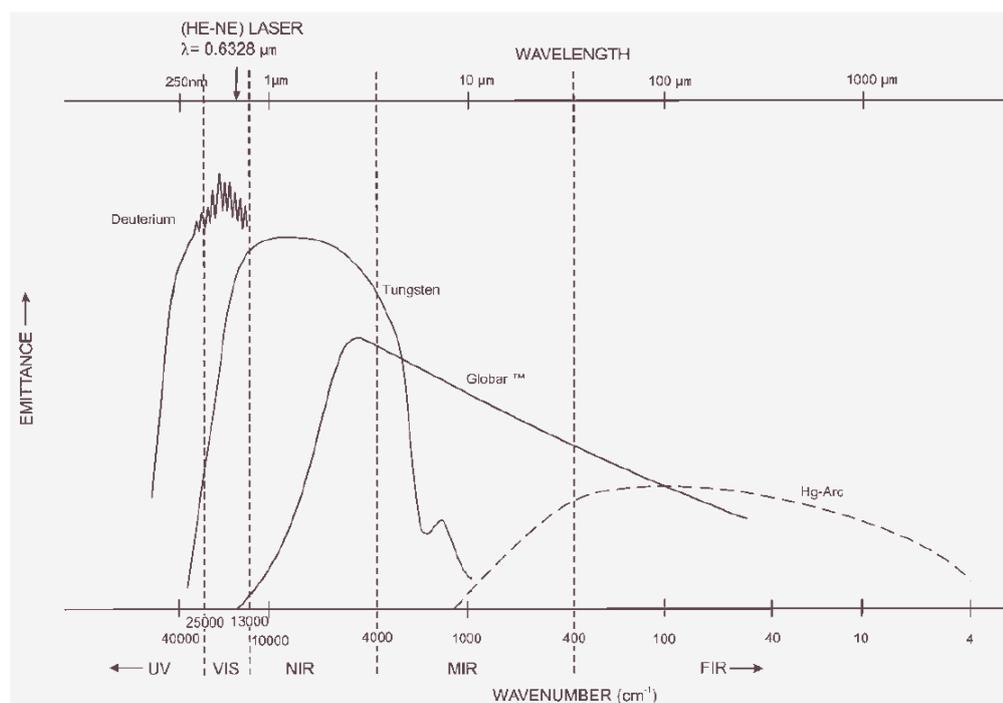


Рисунок 2.5 – Спектральные плотности потоков излучения некоторых источников [32].

Как и обычно, фотоприемниками называют устройства, способные преобразовать падающее на них ИК излучение в электрический сигнал для дальнейшей обработки. Чувствительность и диапазон – одни из главных характеристик таких устройств, влияющие на решение об их использовании. Однако в рамках Фурье-спектрометров приемники также должны обладать дополнительными характеристиками ввиду особенностей Фурье-спектрометров, а именно, попадания сразу всего излучения на фотоприемник и восстановление спектра через Фурье-преобразование.

Во-первых, приемник должен обладать большим динамическим диапазоном ввиду большого динамического диапазона интерферограмм (вплоть до 10^6).

Во-вторых, необходима достаточно высокая линейность приемника, даже при больших сигналах. Иначе, нелинейность отклика приведет к перераспределению энергии по спектру, что приведет к появлению различных артефактов в спектре.

В-третьих, для реализации мультиплексности учитывается спектральная широкополосность фотоприемника, иначе при регистрации спектра в широком диапазоне, придется проводить эксперимент несколько раз, каждый раз меняя

фотоприемник. Чтобы обеспечить широкополосность часто применяют комбинацию материалов при создании фотоприемников, например HgCdTe/InSb (диапазон 400-12000 см⁻¹). Также, ввиду отсутствия постоянной частоты модуляции, фотоприемник должен обладать быстродействием, иначе называемым широкополосностью по частотам модуляции ($f = \nu\Delta/t$).

Что же касается обычных характеристик фотоприемников, то их чувствительность U_v (в случае, когда выходной сигнал – напряжение) определяется как

$$U_v = \frac{U_c}{\Phi}, \quad (2.18)$$

где U_c – эффективное напряжение, снимаемое с нагрузки приемника; Φ – амплитуда синусоидально-модулированного потока излучения.

Среднеквадратичное значение шумового напряжения:

$$\sqrt{U_{ш}^2} \quad (2.19)$$

Само же шумовое напряжение является границей, при которой возможна регистрация сигнала приемником, отличного от шума. Через это напряжение можно определить минимальный поток излучения, который, падая на приемник, приведет к выходному сигналу, равному среднеквадратичному напряжению шума:

$$\Phi_{пор} = \frac{\sqrt{U_{ш}^2}}{U_v} \quad (2.20)$$

Так же производители Фурье-спектрометров вводят различные параметры по которым можно разделять и классифицировать фотоприемники. Среди них удельная обнаружительная способность, обратный ей порог чувствительности и т.п.

Подводя итог, стоит сказать, что Фурье-спектрометр – это мощный инструмент с богатой историей, позволяющий проводить высокоточные исследования, потребность в которых значительна. В настоящий момент, такие компании как, например, Bruker, активно ведут производство как лабораторных, так и промышленных Фурье-спектрометров, наряду с другими оптическими приборами, что приносит им прибыль. Одной из ведущих моделей лабораторного Фурье-спектрометра на данный момент является IFS 125HR компании Bruker.

На нем проводятся многие исследования молекулярной спектроскопии (например, [33–35]). Стоит сказать, что данная модель вышла в свет относительно недавно, в 2016 году, что свидетельствует об активных разработках в области создания Фурье-спектрометров. В дальнейшем ожидается техническое улучшение моделей, что откроет новые возможности для проведения исследований в молекулярной спектроскопии и других областях науки.

2.5 Метод комбинационных разностей

После регистрации спектра поглощения молекулы необходимо провести его анализ для идентификации линий и получения экспериментальной информации об их положениях. Методом, позволяющим провести анализ спектра поглощения и используемым в данной работе, является метод комбинационных разностей.

В основе метода лежит знание об уровнях основного колебательного состояния. Его структура, как правило, хорошо известна, ввиду анализа спектра поглощения молекулы в микроволновом диапазоне. Как можно было увидеть, правила отбора свидетельствуют о наличии нескольких переходов на один возбужденный колебательно-вращательный уровень с нескольких вращательных уровней основного колебательного состояния, что проиллюстрировано на рисунке 2.6.

Задачей стоит отыскание энергии возбужденного колебательного состояния (А на рисунке 2.6). Из результатов микроволновой спектроскопии и других исследований в этой области, энергии возбужденных уровней основного колебательного состояния (Б, В, Г на рисунке 2.6) хорошо известны, а из эксперимента должны быть с высокой точностью получены энергии переходов с уровней Б, В и Г на уровень А (переходы обозначены как 1, 2 и 3 на рисунке 2.6). Как хорошо иллюстрирует рисунок 2.6, относительное различие между энергиями переходов 1, 2 и 3 будет соответствовать таковому между уровнями Б, В и Г (4 и 5 на рисунке 2.6). Значения 4 и 5 известны в силу известности уровней Б, В и Г.

Из выше представленных рассуждений следует, что поиск в спектре трех линий (в описанном случае) с разницей в положении по энергетической шкале равной значениям 4 и 5 даст информацию об энергии переходов 1, 2 и 3, из чего можно будет рассчитать энергию верхнего уровня А. Понятно, что в действи-

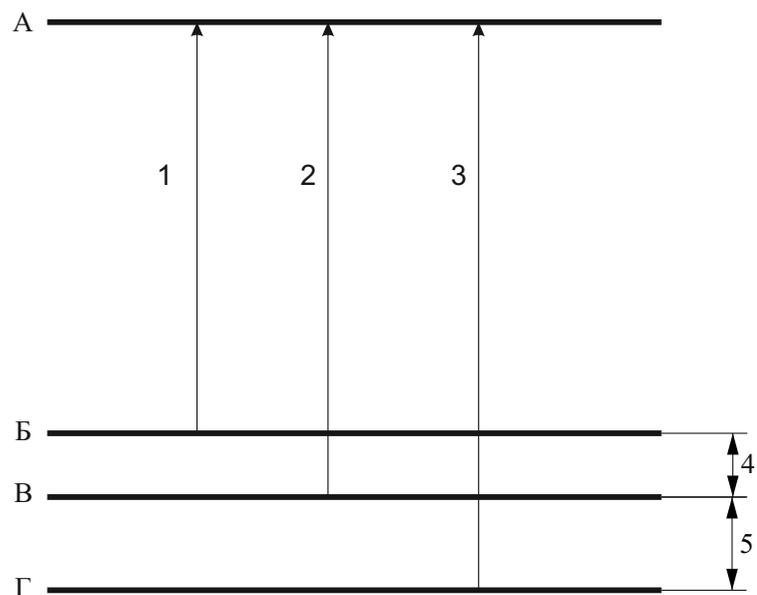


Рисунок 2.6 – Схематичный пример метода комбинационных разностей для случая трех переходов с вращательных уровней основного колебательного состояния на один уровень возбужденного колебательного состояния.

тельности эта задача многократно усложняется. Во-первых, поиск по спектру линий с такой разницей в положениях даст не один набор из трех подходящих переходов, из всего числа таких наборов необходимо будет обоснованно выбрать подходящий. Во-вторых, точное совпадение разницы в положениях линий со значениями 4 и 5 крайне маловероятно. Всегда необходимо задавать некоторую точность поиска d , выбор которой так же необходимо обосновать.

Тем не менее, общее описание метода комбинационных разностей дает представление о его реализации. Конечно, следует также отметить, что спектры высокого разрешения поглощения включают в себя десятки тысяч линий, что диктует необходимость реализации данного метода на ЭВМ.

3 Результаты проведенного исследования

3.1 Анализ экспериментальных данных

Экспериментальные спектры, используемые в данной работе были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга (Германия) на спектрометре Brucker IFS 125 HR. На рисунке 3.1 представлены обзорные спектры. Все спектры были сняты с оптической длиной пути 4 м. Обзорные спектры I и II (диапазон $590\text{-}1150\text{ см}^{-1}$), приведенные в верхней части рисунка, были зарегистрированы при температуре $21,9^\circ\text{C}$ и давлениях 4 и 30 Па соответственно. Инструментальное разрешение составило $0,0015\text{ см}^{-1}$. Спектр III (диапазон $1080\text{-}1350\text{ см}^{-1}$) в нижней части рисунка снят при $22,1^\circ\text{C}$ и давлении 230 Па с разрешением $0,0021\text{ см}^{-1}$. На спектре I отчетливо видны Q -, P - и R -ветви полос ν_7 и ν_8 – наиболее интенсивных, последняя из которых полностью накрывает полосу ν_4 . Также на рисунке отмечена P -ветвь полосы ν_{10} и полоса ν_3 .

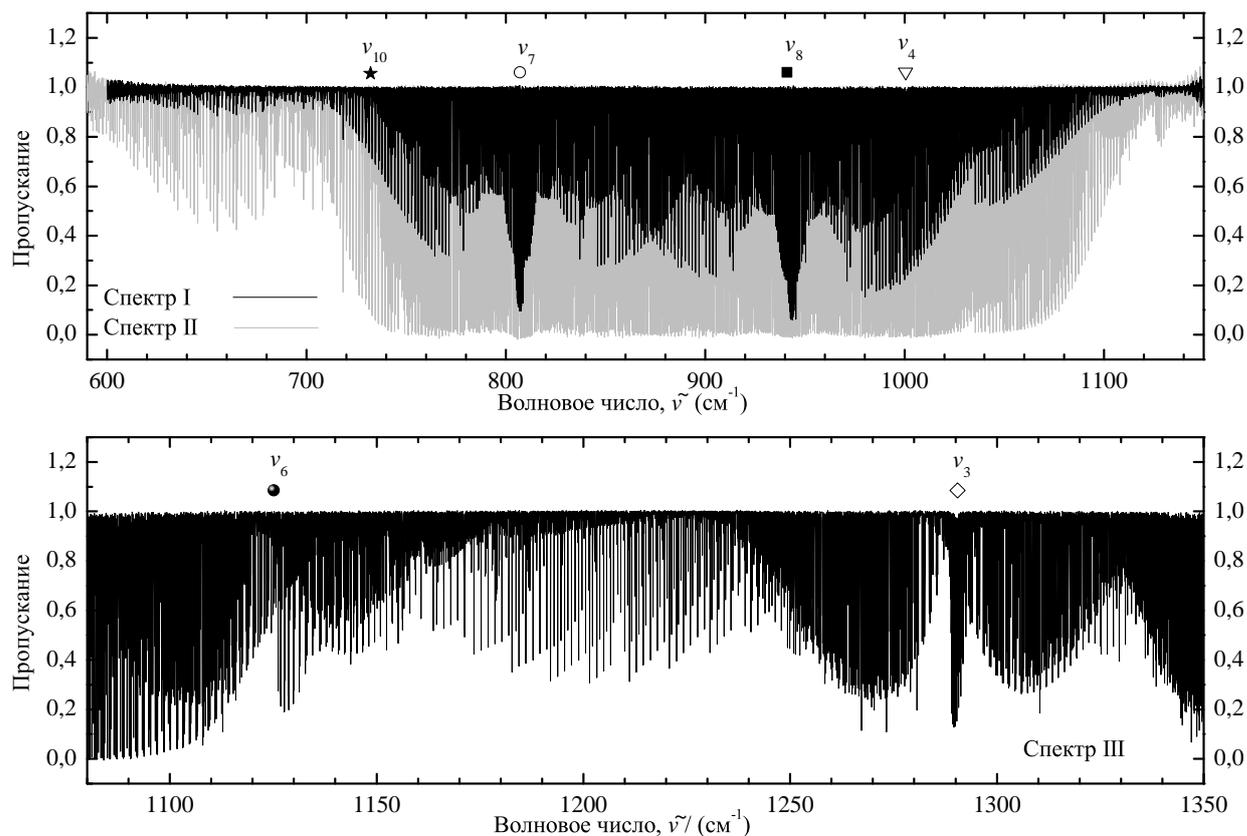


Рисунок 3.1 – Обзорный спектр молекулы C₂H₃D. Вверху спектры I и II в диапазоне $590\text{-}1150\text{ см}^{-1}$, внизу спектр III в диапазоне $1080\text{-}1350\text{ см}^{-1}$.

Для анализа спектра применялся описанный выше метод комбинационных разностей. Энергии вращательных уровней основного колебательного состояния были рассчитаны на основании данных из работы [16]. Полная статистическая информация по результатам анализа спектра поглощения молекулы монодейтерированного этилена C_2H_3D , вместе со сравнением с результатами работ [11, 14], представлена в таблице 3.1. В качестве важного итога анализа спектра необходимо отметить, что число переходов, отнесенных ко всем пяти исследуемым полосам ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 и ν_{10} составило 27950. Помимо этого, множество переходов d -типа были отнесены к полосам ν_4 , ν_7 и ν_8 .

Таблица 3.1 – Статистическая информация по результатам анализа спектра молекулы C_2H_3D

Полоса	Центр, cm^{-1}	J^{max}	K_a^{max}	$N_{\Pi}^{1)}$	$N_B^{2)}$	$m_1^{3)}$	$m_2^{3)}$	$m_3^{3)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\nu_{10}(A')$, данная работа	732,1426	31	20	4650	671	71,2	17,9	10,9
$\nu_{10}(A')$, [11]	732,1443	28	14					
$\nu_7(A'')$, данная работа	806,4722	46	18	8500	1220	62,3	30,1	7,6
$\nu_7(A'')$, [11]	806,4725	35	14					
$\nu_8(A'')$, данная работа	943,5032	50	26	6530	952	82,4	12,9	4,7
$\nu_8(A'')$, [11]	943,5033	35	14					
$\nu_4(A'')$, данная работа	1000,0395	33	11	5450	781	68,3	9,8	21,9
$\nu_4(A'')$, [11]	1000,0399	35	14					
$\nu_6(A')$, данная работа	1125,2769	42	21	2800	404	62,4	23,0	14,6
$\nu_6(A')$, [11]	1125,2769	30	13					
$\nu_6(A')$, [14]	1125,2769	27	20	947				
Всего, данная работа				27930	4028			
Всего, [11]				18000				
$d_{rms}^{4)}$, данная работа	$1,7 \cdot 10^{-4}$							

1) N_{Π} – число переходов.

2) N_B – число полученных энергий верхних состояний.

3) $m_i = n_i/N_B \cdot 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 , и n_3 число энергий верхних уровней для которых разность $\delta = E^{exp} - E^{calc}$ удовлетворяет условиям $\delta \leq 2 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4} cm^{-1} < \delta \leq 4 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$, $\delta > 4 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$.

4) в cm^{-1} .

3.2 Улучшение параметров основного состояния

Как было указано выше, в работе были использованы параметры основного состояния на основании работы [16]. Однако во время работы было замечено, что значения комбинационных разностей, определяемые из экспериментальных спектров стали значительно отклоняться от соответствующих значений в этой работе. Значительными эти отклонения стали, когда стали превосходить экспериментальную точность в несколько раз. Более того, эти отклонения имели место для уровней энергии, описываемых квантовыми числами J и K_a от 26 и от 8 соответственно, а как видно из таблицы 3.1, такие значения квантовых чисел далеки от пределов анализа экспериментальных спектров в рамках данной работы. Следовательно, для полного и точного описания энергетической структуры молекулы C_2H_3D становится необходимым улучшения параметров основного состояния молекулы на основании экспериментальных данных.

Таблица 3.2 – Спектроскопические параметры основного колебательного состояния молекулы C_2H_3D (в cm^{-1})

Параметр	[16]	Данная работа
1	2	3
A	4,038999	4,00588802(69)
B	0,9202228	0,916325131(93)
C	0,7425594	0,74377235(19)
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,8061	0,704840(38)
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0,04692	0,060440(22)
$\Delta_J \cdot 10^4$	0,013524	0,0129547(33)
$\delta_K \cdot 10^4$	0,0910	0,081080(88)
$\delta_J \cdot 10^4$	0,003131	0,00284258(76)
$H_K \cdot 10^8$	0,673	0,5332(40)
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,035	-0,0760(54)
$H_{JK} \cdot 10^8$	0,0034	0,0168(15)
$H_J \cdot 10^8$	0,00021	0,000320(25)
$h_K \cdot 10^8$		0,293(40)
$h_{JK} \cdot 10^8$		0,0118(10)
$h_J \cdot 10^8$		0,0001354(83)
$d_{rms} \cdot 10^4$	20,11	1,036

В основе метода определения параметров гамильтониана, описывающего основное колебательное состояние, лежит, по сути, обратный метод комбинационных разностей. Информация о комбинационных разностях основного состояния определяется на основании экспериментальных значений положений линий. В работе экспериментальный спектр позволил использовать более 3000 комбинационных разностей для уровней энергий с квантовыми числами J и K_a вплоть до 40 и 16 соответственно, для определения параметров основного состояния. Результат определения параметров основного состояния молекулы представлен в столбце 3 таблицы 3.2. В столбце 2 представлены параметры из работы [16] для сравнения. Из этого сравнения можно увидеть, корреляцию параметров основного состояния, при том, что новые параметры описывают экспериментальные данные с точностью $d_{\text{rms}} = 1,036 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Такая точность превосходит точность воспроизведения экспериментальных данных параметрами работы [16] в 20 раз. В итоге, новый набор параметров был использован для повторного анализа экспериментальных спектров и продолжения работы по определению энергетической структуры молекулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$.

3.3 Определение параметров эффективного гамильтониана молекулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$

В ходе анализа спектра высокого разрешения молекулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ к исследуемым колебательным состояниям ($\nu_4 = 1$), ($\nu_6 = 1$), ($\nu_7 = 1$), ($\nu_8 = 1$), ($\nu_{10} = 1$) было отнесено 27950 экспериментальных линий. Эти линии были использованы для определения энергий верхних колебательных состояний. В результате это позволило определить 4028 таких энергий. Далее, полученные энергии верхних колебательных состояний были вовлечены в обратную спектроскопическую задачу для определения параметров эффективного гамильтониана методом наименьших квадратов.

Необходимо отметить следующую особенность спектра поглощения молекулы в исследуемом диапазоне: плотную структуру полос, что можно увидеть на приведенном ранее рисунке 3.1. Близко к исследуемой пятерке полос расположена полоса ν_3 , с центром примерно в 1290 см^{-1} , в то время как центр крайней полосы пятерки ν_6 расположен примерно в 1125 см^{-1} . Далее, с увеличением волнового числа располагаются полосы ν_{12} , с центром примерно в 1400 см^{-1} , и $2\nu_{10}$, с центром примерно в 1460 см^{-1} . Таким образом, плотность

полос возрастает с увеличением волнового числа и задача описания пяти исследуемых полос с учетом их взаимодействия с соседними полосами должна представляться бесконечной ввиду необходимости учитывать взаимодействие каждого последующего состояния с каждым последующим и так далее, потенциально, до бесконечности. Следовательно, необходимо, как и во всех подобных задачах, для точного описания исследуемых полос, выбрать физически обоснованное упрощение. В данном случае необходимо выбрать конечное количество состояний, взаимодействующих с исследуемыми пятью состояниями.

Изначально в качестве дополнительного состояния из всего каскада было выбрано только состояние ($v_3 = 1$). Такой выбор был продиктован тем, что расстояние от крайней полосы ν_6 в исследуемой пятерке до соответствующей ближайшей полосы ν_3 составляет примерно 165 см^{-1} , расстояние от ν_6 до второй ближайшей полосы ν_{12} составляет уже 275 см^{-1} , что в 1,67 раз больше. Помимо этого, после проведения анализа колебательно-вращательной структуры состояний ($v_4 = 1$), ($v_6 = 1$), ($v_7 = 1$), ($v_8 = 1$), ($v_{10} = 1$) учитывая только одно дополнительное состояние ($v_3 = 1$), воспроизведение экспериментальных данных получилось удовлетворительным.

Таким образом, в данной работе был использован эффективный гамильтониан учитывающий пять исследуемых состояний и дополнительно состояние ($v_3 = 1$), так, что колебательно-вращательные энергии этого состояния вовлеченные в задачу были такие, для которых квантовое число J составляло 0, 1 и 2. Логическим продолжением данного исследования планируется такое, при котором в качестве дополнительного состояния будет учтено состояние ($v_6 = 1$) при анализе коротко-волнового диапазона.

Не стоит забывать и о взаимодействии пяти исследуемых состояний друг с другом, помимо их общего взаимодействия с «темным» состоянием ($v_3 = 1$). Этот факт делает необходимым использование в модели гамильтониана большого числа резонансных параметров. Однако, множество этих параметров сильно коррелирует с параметрами центробежного искажения, что в итоге приводит к не корректному определению последних.

Для разрешения данной проблемы было предпринято следующее: параметры центробежного искажения были фиксированы средним значениям среди множества вариантов, которое было результатом изначального расчета коррелирующих параметров. В итоге такой способ определения параметров центро-

бежного искажения привел к уточнению информации о центрах полос, вращательных параметрах и параметрах резонансного взаимодействия.

Таблица 3.3 – Спектроскопические параметры состояний ($v_7 = 1$), ($v_{10} = 1$) (в см^{-1})

Параметр	(000) ⁽¹⁾	($v_{10} = 1$) ⁽²⁾	($v_{10} = 1$) ⁽³⁾	($v_7 = 1$) ⁽²⁾	($v_7 = 1$) ⁽³⁾
1	2	3	4	5	6
E		732,142300(64)	732,1443	806,471982(31)	806,4725
A	4,00588802	3,9887196(63)	4,044842	4,0453017(37)	3,967143
B	0,916325131	0,9158925(16)	0,903365	0,9138023(11)	0,924494
C	0,743772350	0,7423493(45)	0,743922	0,7449286(16)	0,744876
$\Delta_K \cdot 10^5$	7,0484	6,878519(79)	3,106	6,878519	10,026
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	0,6044	0,60888(62)	0,820	0,60888	0,816
$\Delta_J \cdot 10^5$	0,129547	0,12978(67)	-0,0311	0,12978	0,2355
$\delta_K \cdot 10^5$	0,8108	0,8108	-0,366	0,8108	0,243
$\delta_J \cdot 10^5$	0,0284258	0,0284258	-0,1632	0,0284258	0,0731
$H_K \cdot 10^9$	-5,332	-5,332		-5,332	
$H_{KJ} \cdot 10^9$	-0,760	-0,760		-0,760	
$H_{JK} \cdot 10^9$	0,168	0,168		0,168	
$H_J \cdot 10^9$	0,0032	0,0032		0,0032	
$h_K \cdot 10^9$	2,930	2,930		2,930	
$h_{KJ} \cdot 10^9$	0,118	0,118		0,118	
$h_J \cdot 10^9$	0,001354	0,001354		0,001354	

¹ Воспроизведены из таблицы 3.2.

² Определены в данной работе.

³ Воспроизведены из [11].

⁴ Воспроизведены из [14].

В результате исследования, были определены параметры эффективного гамильтониана молекулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$. Параметры центробежного искажения приведены в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5 (в скобках – доверительные интервалы 1σ). Параметры без доверительных интервалов были фиксированы на значениях параметров основного состояния из столбца 2), а параметры резонансного взаимодействия приведены в таблице А.1 приложения А. Тут необходимо отметить, что большое количество резонансных параметров, учитывающихся в теоретической модели гамильтониана, обусловлено сложной структурой колебательно-

вращательных состояний. На рисунке 3.2 можно увидеть множество пересекающихся состояний, что приводит к их резонансному взаимодействию.

Таблица 3.4 – Спектроскопические параметры состояний ($v_4 = 1$), ($v_8 = 1$) (см^{-1})

Параметр	$(v_8 = 1)^{(2)}$	$(v_8 = 1)^{(3)}$	$(v_4 = 1)^{(2)}$	$(v_4 = 1)^{(3)}$
1	2	3	4	5
E	943,503080(32)	943,5033	1000,039364(30)	1000,0399
A	3,9659525(30)	4,007676	3,9579014(60)	3,944431
B	0,9111203(24)	0,911344	0,9138423(82)	0,908689
C	0,7445513(26)	0,744876	0,7445802(53)	0,744614
$\Delta_K \cdot 10^5$	6,878519	6,522	6,878519	5,258
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	0,60888	0,365	0,60888	0,570
$\Delta_J \cdot 10^5$	0,12978	0,1285	0,12978	0,1069
$\delta_K \cdot 10^5$	0,8108	0,327	0,8108	0,866
$\delta_J \cdot 10^5$	0,0284258	0,0263	0,0284258	0,0145
$H_K \cdot 10^9$	-5,332		-5,332	
$H_{KJ} \cdot 10^9$	-0,760		-0,760	
$H_{JK} \cdot 10^9$	0,168		0,168	
$H_J \cdot 10^9$	0,0032		0,0032	
$h_K \cdot 10^9$	2,930		2,930	
$h_{KJ} \cdot 10^9$	0,118		0,118	
$h_J \cdot 10^9$	0,001354		0,001354	

² Определены в данной работе.

³ Воспроизведены из [11].

⁴ Воспроизведены из [14].

Для сравнения в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5 дополнительно приведены значения соответствующих параметров из работ [14] и [11]. Из сравнения результатов данной работы и результатов работ [14] и [11] можно увидеть, что параметры в основном коррелируют, при этом результаты данной работы воспроизводят энергетическую структуру молекулы и экспериментальные положения линий с точностью $d_{\text{rms}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $d_{\text{rms}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ соответственно. В таблице Б.1 приложения Б для ознакомления приведена часть колебательно-вращательных уровней исследованных состояний до $J = 10$, а так же экспериментальные и расчетные погрешности определения в колонках 3 и 4. Помимо

этого, был проведен расчет не учитывающий параметры резонансного взаимодействия, определенные из параметров функции потенциальной поверхности. Было показано, что точность воспроизведения экспериментальных данных в этом случае находится в порядке 10^1 , что никак нельзя считать удовлетворительным и, как следствие, подтверждает защищаемое положение.

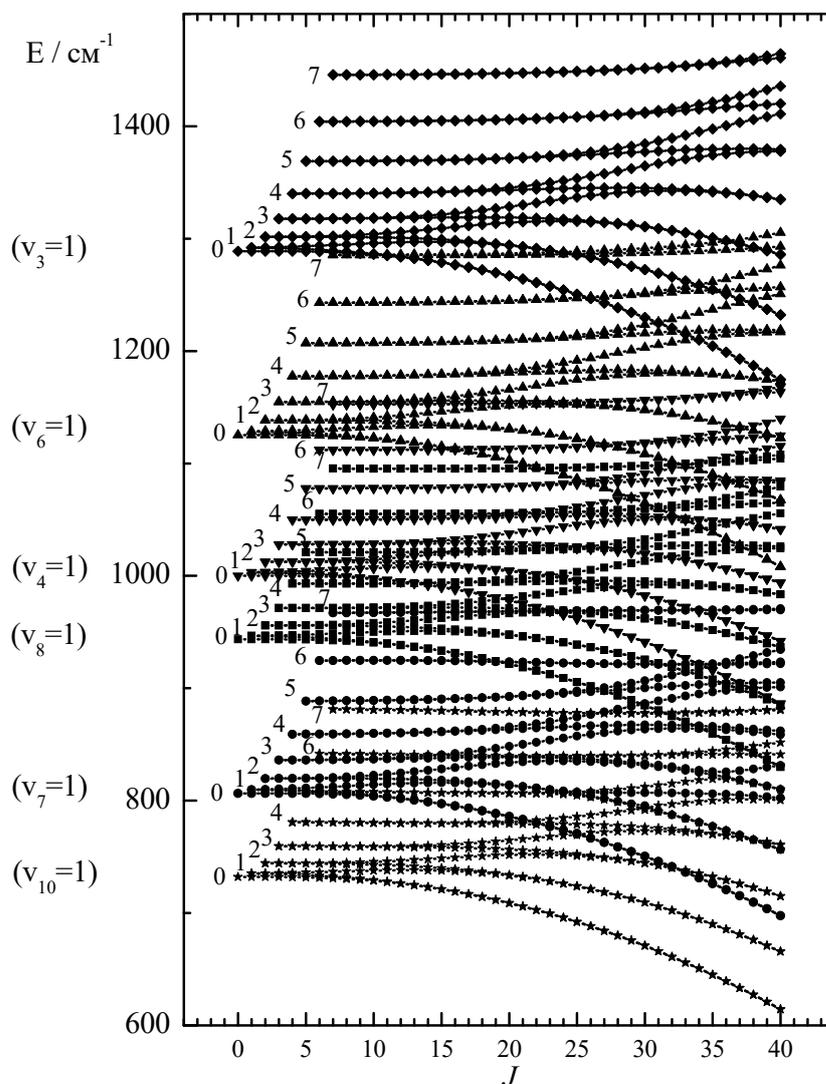


Рисунок 3.2 – Колебательные уровни ($v_4 = 1$), ($v_6 = 1$), ($v_7 = 1$), ($v_8 = 1$), ($v_{10} = 1$) и ($v_3 = 1$) (отмечены как нижний треугольник, верхний треугольник, круг, квадрат, звезда и ромб соответственно) молекулы C_2H_3D . Числа слева – квантовые числа K_a колебательно-вращательных уровней.

Таблица 3.5 – Спектроскопические параметры состояний ($v_6 = 1$) и ($v_3 = 1$) (в см^{-1})

Параметр	$(v_6 = 1)^{(2)}$	$(v_6 = 1)^{(3)}$	$(v_6 = 1)^{(4)}$	$(v_3 = 1)^{(2)}$
1	2	3	4	5
E	1125,276888(31)	1125,2769	1125,27674	1288,788159(90)
A	4,0346021(32)	4,002324	4,103782	4,0105827(49)
B	0,9180181(27)	0,922087	0,921948	0,9178315(77)
C	0,7426154(30)	0,740833	0,741003	0,7419887(86)
$\Delta_K \cdot 10^5$	6,878519	8,256	14,93	6,878519
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	0,60888	1,084	0,429	0,60888
$\Delta_J \cdot 10^5$	0,12978	0,1461	0,1551	0,12978
$\delta_K \cdot 10^5$	0,8108	1,000	1,819	0,8108
$\delta_J \cdot 10^5$	0,0284258	0,0371	0,0355	0,0284258
$H_K \cdot 10^9$	-5,332		253,	-5,332
$H_{KJ} \cdot 10^9$	-0,760		2,7	-0,760
$H_{JK} \cdot 10^9$	0,168		-2,7	0,168
$H_J \cdot 10^9$	0,0032		0,32	0,0032
$h_K \cdot 10^9$	2,930			2,930
$h_{KJ} \cdot 10^9$	0,118			0,118
$h_J \cdot 10^9$	0,001354			0,001354
$L_K \cdot 10^{11}$			-71,0	
$L_{KKJ} \cdot 10^{11}$			-49,3	
$L_{JK} \cdot 10^{11}$			16,2	
$L_{JJK} \cdot 10^{11}$			-1,93	
$L_J \cdot 10^{11}$			0,077	

² Определены в данной работе.

³ Воспроизведены из [11].

⁴ Воспроизведены из [14].

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности научно - технического исследования, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- организовать работы по научному исследованию;
- осуществить планирование этапов выполнения исследования;
- оценить коммерческий потенциал и перспективность проведения научного исследования;
- рассчитать бюджет проводимого научно-технического исследования;
- произвести оценку социальной и экономической эффективности исследования.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Результатом исследования является метод, программное обеспечение для расчета параметров потенциальной функции б-и атомной молекулы и сами параметры потенциальной функции молекулы C_2H_4 . Полученные данные будут использоваться для пополнения как российских, так и международных баз данных (HITRAN). Последние, в свою очередь, широко используются для решения

многочисленных как теоретических, так и прикладных задач астрофизики, планетологии, атмосферной оптики, и т.д. Сегментировать рынок услуг по анализу молекулярных спектров поглощения можно согласно таблице 4.1

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка услуг по анализу молекулярных спектров.

	Параметры потенциальной функции	Программное обеспечение
Исследовательские центры университетов		
Научные центры		

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

В данном научном исследовании создается и реализуется алгоритм определения функции потенциальной поверхности молекулы этилена на основе экспериментальных данных, полученных методами спектроскопии высокого разрешения.

С помощью теоретических расчетов (например используя *ab initio* методы) можно определить параметры потенциальной функции, однако для молекул с тремя и более атомами точность таких расчетов уступает экспериментальным на 4-5 порядков. В дополнение, подобные расчеты требуют больших объемов вычислительной мощности, для проведения расчетов параметров высших порядков. На данный момент необходимые мощности труднодостижимы.

В таблице 4.2 приведена оценка конкурентов, где Φ – разрабатываемый проект, к1 – исследование, проведенное с применением *ab initio* методов, к2 – исследование, проведенное организацией, которая занимается исследованием атмосферы.

Критерии оценки подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Таблица 4.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Потребность в ресурсах памяти	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
2. Точность	0,2	5	4	4	1,0	0,8	0,8
3. Скорость	0,15	4	5	4	0,6	0,75	0,6
4. Технологичность	0,15	5	5	4	0,75	0,6	0,6
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,14	5	4	4	0,7	0,56	0,56
2. Цена	0,12	5	5	3	0,6	0,6	0,36
3. Время	0,14	5	3	4	0,7	0,42	0,56
Итого	1	34	28	27	4,85	4,03	3,88

Вес показателей в сумме должны составлять 1. Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (4.1)$$

где: K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Основываясь на проведенном анализе конкурентов, можно сказать что проект превосходит конкурентные исследования, что связано с потребностью в ресурсах памяти, точностью, а также технологичностью разрабатываемого проекта. Однако уязвимость разрабатываемого проекта в скорости его работы.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – представляет собой комплексный анализ научно - исследовательского проекта (таблица 4.3). Применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Анализ проводится в 3 этапа.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 4.3 – Матрица SWOT-анализа

Сильные стороны С1. Моделирование с помощью МНК. С2. Экологичность технологии. С3. Уникальная, но широко распространенная модель. С4. Наличие бюджетного финансирования.	Слабые стороны Сл1. Длительный период при некоторых видах исследований. Сл2. Длительный период обучения персонала. Сл3. Отсутствие доступа к коллективным исследованиям. Сл4. Большой срок поставки эксперим. данных.
Возможности В1. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров. В2. Использование научно - исследовательских достижений ТПУ. В3. Ценовая стабильность на рынке	Угрозы У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. У2. Ограничения на экспорт технологии. У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды.

Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 4.4. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта

	Сильные стороны проекта				
		С1	С2	С3	С4
Возможности проекта	В1	+	+	+	0
	В2	+	+	+	0
	В3	-	-	+	+

	Слабые стороны проекта				
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Возможности проекта	В1	-	+	+	+
	В2	+	-	+	0
	В3	-	0	+	+

	Сильные стороны проекта				
		С1	С2	С3	С4
Угрозы	У1	+	0	+	+
	У2	-	0	+	-
	У3	+	+	+	+

	Слабые стороны проекта				
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Угрозы	У1	+	+	+	-
	У2	0	-	+	-
	У3	-	+	0	+

В рамках *третьего этапа* должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны</p> <p>С1. Моделирование с помощью МНК.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Уникальная, но широко распространенная модель.</p> <p>С4. Наличие бюджетного финансирования.</p>	<p>Слабые стороны</p> <p>Сл1. Длительный период при некоторых видах исследований.</p> <p>Сл2. Длительный период обучения персонала.</p> <p>Сл3. Отсутствие доступа к коллективным исследованиям.</p> <p>Сл4. Большой срок поставки эксперим. данных.</p>
<p>Возможности</p> <p>В1. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров.</p> <p>В2. Использование научно - исследовательских достижений ТПУ.</p> <p>В3. Ценовая стабильность на рынке</p>	<p>Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров можно поддержать проводя моделирование с помощью широко известных методов и моделей а ценовая стабильность на рынке товаров- конкурентов обуславливается уникальностью модели.</p>	<p>Научно-исследовательские достижения ТПУ могут быть использованы при отсутствии необходимых экспериментальных данных и недостатке финансирования. Интерес зарубежных партнеров предоставляет доступ к коллективным исследования и доп. финансированию.</p>
<p>Угрозы</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.</p>	<p>Бюджетное финансирование может быть прервано отсутствием спроса на новые технологии, ограничениями на экспорт и несвоевременным финансированием научного исследования.</p>	<p>Отсутствие необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые технологии.</p>

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого заполнена специальная форма, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (таблица 4.6).

При проведении анализа по таблице, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого экс-

перта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad (4.2)$$

где: $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;
 B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. В итоге получилось, что разработка является перспективной, а уровень имеющихся знаний у разработчика выше среднего.

По результатам оценки выделяются слабые стороны исследования, дальнейшего улучшения необходимо провести маркетинговые исследования рынков сбыта, разработать бизнес-план коммерциализации научной разработки и проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок.

4.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для коммерциализации результатов, проведенного исследования будут использоваться следующие методы: инжиниринг и передача интеллектуальной собственности.

Инжиниринг будет предполагать предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика.

Передача интеллектуальной собственности будет производиться в уставной капитал предприятия или государства.

Таблица 4.6 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно - технического задела	3	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	3
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	5
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	5	5
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	4
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
15	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	61	59

Данные методы коммерциализации будут наиболее продуктивными в отношении данного проекта.

4.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов»	Идентификация переходов в спектре молекулы этилена и ее изотопологов
HITRAN; GEISA	Определение спектроскопических параметров эффективного гамильтониана, моделирующего переходы в спектрах поглощения.

В таблице 4.8 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

В таблице 4.9 представлена организационная структура проекта (роль каждого участника, их функции, трудозатраты).

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» – параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованы в рамках данного проекта (таблица 4.10).

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы:

Таблица 4.8 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Определение параметров эффективного гамильтониана молекулы.
Ожидаемые результаты проекта:	Набор параметров модели эффективного гамильтониана; Интеграция экспериментальных данных в модель; Реализация метода получения параметров эффективного гамильтониана молекулы молекулы монодейтерированного этилена.
Критерии приемки результата проекта:	Получение параметров восстанавливающих экспериментальные данные с погрешностью, не превышающей экспериментальную.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Реализация метода получения параметров эффективного гамильтониана молекулы монодейтерированного этилена.
	Возможность восстановления экспериментального спектра с помощью полученных параметров.

Таблица 4.9 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Бехтерева Елена Сергеевна, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов ТПУ, Профессор	Руководитель	Постановка задачи, контроль выполнения работ	114
2	Глушков Петр Алексеевич, студент гр. ОБМ01 ТПУ	Исполнитель по проекту	Реализация метода получения параметров эффективного гамильтониана молекулы монодейтерированного этилена	492
ИТОГО				606

Таблица 4.10 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	116125
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	01.09.2021-31.05.2022
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2021
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.2022

- иерархическая структура работ проекта;
- контрольные события проекта;
- план проекта;
- бюджет научного исследования.

4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Иерархическая структура работ

4.3.2 План проект

В рамках планирования научного проекта построены календарный график проекта (таблицы 4.11, 4.12).

Таблица 4.11 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Утверждение темы магистерской диссертации	7	01.09.20	07.09.20	Бехтерева Е.С.; Глушков П.А.
Согласование плана работ	7	08.09.20	15.09.20	Бехтерева Е.С.; Глушков П.А.
Литературный обзор	138	16.09.20	31.01.21	Глушков П.А.
Обработка полученных данных и обсуждение результатов	292	01.02.21	31.12.21	Бехтерева Е.С.; Глушков П.А.
Написание отчета	162	01.01.22	31.05.22	Глушков П.А.
Итого:	606			

Таблица 4.12 – Календарный план график проведения НИОКР по теме

Наименование этапа	Т, дней	2020				2021												2022					
		Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	
Утверждение темы магистерской диссертации	7	■																					
Согласование плана работ	7	■																					
Литературный обзор	138		■	■	■	■																	
Проведение экспериментов, обработка и обсуждение результатов	292						■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■					
Написание отчета	162																	■	■	■	■	■	■

■ – Глушков П.А.

■ – Глушков П.А., Бехтерева Е.С.

4.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты сгруппированы по статьям. В данном исследовании выделены следующие статьи:

1. Сырье, материалы;
2. Специальное оборудование для научных работ;
3. Заработная плата;
4. Отчисления на социальные нужды;
5. Научные и производственные командировки;
6. Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями;
7. Накладные расходы.

Сырье и материалы. Расчёт материальных затрат включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Расчет затрат по статье «Сырье и материалы»

Наименование	Единица измерения	Количество, шт	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Бумага	Упаковка	1	200	200
Ручка шариковая	Шт.	5	40	200
Печать	Шт.	150	2	300
Энергия	кВт·час	3525	3,85	13571,25
Всего за материалы	14271,25			
Транспортно-заготовительные расходы (3%)				428,14
Итого по статье				14699,39

Специальное оборудование для научных работ. В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме НИР (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Расчет затрат по статье «Специальное оборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Компьютер (НР)	1	100000,0	100000,0
2	Программное обеспечение Microsoft Office	1	5990,0	5990,0
3	Программное обеспечение OriginLab	1	20000,0	20000,0
Итого, руб.:				125990,0

Расчет основной заработной платы. В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 4.15.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.3)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (4.4)$$

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

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.5)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 2-х человек – научного руководителя и исполнителя. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	99	99
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	14	14
Действительный годовой фонд рабочего времени	212	212

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.6)$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент (определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	Т _{раб} раб.дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	39000	1	0,02	1,3	51714	2732	212	579197
Магистрант	5786	-	-	1,3	7523	397,44	212	84257

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала. В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = Z_{осн} \cdot k_{доп}, \quad (4.7)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.17 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.17 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	579197	84257
Дополнительная зарплата	86879,52	12638,55
Итого по статье С _{зп}	666076,32	96895,55

Отчисления на социальные нужды. Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (4.8)$$

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

На 2022 г. в соответствии с Федеральным законом №212-ФЗ установлен

размер страховых взносов равный 30%.

Отчисления на социальные нужды со стороны руководителя составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 666076,32 = 199822,90 \text{ рублей.}$$

Отчисления на социальные нужды со стороны магистранта составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 96895,55 = 29068,67 \text{ рублей.}$$

Тогда общие отчисления составят 228891,57 рублей.

Научные и производственные командировки. В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы. Затраты на научные и производственные командировки составляют 76297,13 руб.

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями. Контрагентные расходы в данной работе отсутствовали.

Накладные расходы. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{рук}} + Z_{\text{маг}}) = 0,8 \cdot (666076,32 + 96895,55) = 762971,32 \text{ рублей,}$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов принят 0,8.

Общие затраты проекта приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Затраты научно-исследовательской работы

Вид исследования	Затраты по статьям									
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Доп-ая заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
Данное исследование	14699,39	125990,0	663454	99518,07	228891,57	76297,13	-	-	762971,32	1971830,5
Аналог	124516	10000000	5271101	790665.2	1818529.8	-	-	-	4849412.8	22854225

4.5 Организационная структура проекта

Данный проект представлен в виде проектной организационной структуры. Проектная организационная структура проекта представлена на рисунке 4.2.

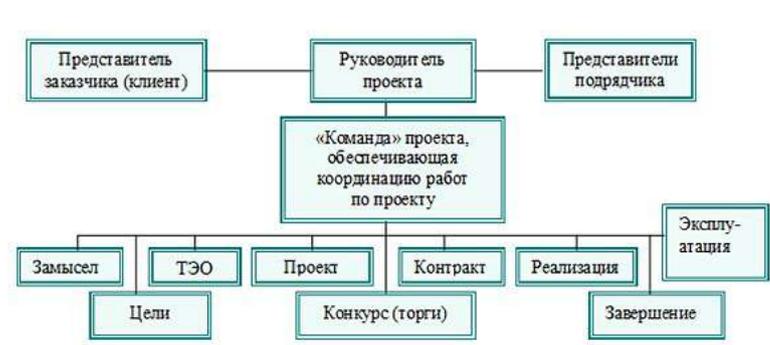


Рисунок 4.2 – Проектная структура проекта

4.6 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (таблица 4.19).

Таблица 4.19 – План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Исполнитель	Руководителю	Еженедельно (понедельник)
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель	Руководителю	Ежемесячно (конец месяца)
3.	Документы и информация по проекту	Исполнитель	Руководителю	Не позже сроков графиков и к. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель	Руководителю	Не позже дня контрольного события по плану управления

4.7 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия,

которые повлекут за собой нежелательные эффекты.

Информация по возможным рискам сведена в таблицу 4.20.

Таблица 4.20 – Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления	Влияние риска	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Отсутствие спроса на новые технологии производства	4	5	Высокий	Поиск новых рынков сбыта	Политические
2	Ограничения на экспорт технологии	3	5	Высокий	Получение особого разрешения от университета	Политика экспорта технологий университета
3	Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	4	5	Высокий	Участие в научных конференциях и публикация научных статей	Политика внутреннего финансирования науки

4.8 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности

4.8.1 Оценка абсолютной эффективности исследования

В основе проектного подхода к инвестиционной деятельности предприятия лежит принцип денежных потоков. Особенностью является его прогнозный и долгосрочный характер, поэтому в применяемом подходе к анализу учитываются фактор времени и фактор риска. Для оценки общей экономической эффективности используются следующие основные показатели:

- чистая текущая стоимость (*NPV*);
- индекс доходности (*PI*);
- внутренняя ставка доходности (*IRR*);
- срок окупаемости (*DPP*).

Чистая текущая стоимость (NPV) – это показатель экономической эффективности инвестиционного проекта, который рассчитывается путём дисконтирования (приведения к текущей стоимости, т.е. на момент инвестирования) ожидаемых денежных потоков (как доходов, так и расходов).

Расчёт *NPV* осуществляется по следующей формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0, \quad (4.9)$$

где: $ЧДП_{опt}$ – чистые денежные поступления от операционной деятельности;

I_0 – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году;

t – номер шага расчета ($t = 0, 1, 2 \dots n$);

n – горизонт расчета;

i – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Расчёт *NPV* позволяет судить о целесообразности инвестирования денежных средств. Если $NPV > 0$, то проект оказывается эффективным.

Расчет чистой текущей стоимости представлен в таблице 4.21. При расчете рентабельность проекта составляла 20-25%, норма амортизации 10%.

Таблица 4.21 – Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Выручка от реализации, руб.	0	2464787,5	2464787,5	2464787,5	2464787,5
2	Итого приток, руб.	0	2464787,5	2464787,5	2464787,5	2464787,5
3	Инвестиционные издержки, руб.	1971830	0	0	0	0
4	Операционные затраты, руб. (35% от бюджета)	0	690140,5	690140,5	690140,5	690140,5
5	Налогооблагаемая прибыль(1–4)	0	1774647	1774647	1774647	1774647
6	Налоги 20%, руб.(5·20%)	0	354929,4	354929,4	354929,4	354929,4
7	Чистая прибыль, руб.(5–6)	0	1419717,6	1419717,6	1419717,6	1419717,6
8	Чистый денежный поток (ЧДП), руб.(чистая прибыль+амортизация)	–1971830	1432317,6	1432317,6	1432317,6	1432317,6
9	Коэффициент дисконтирования при $i=10\%$ (КД)	1	0,909	0,826	0,751	0,683
10	Чистый дисконтированный денежный поток (ЧДД), руб.(8·9)	–1971830	1301976,7	1183094,3	1075670,5	978272,9
11	\sum ЧДД	2567184,5 руб.				
12	Итого <i>NPV</i> , руб.	595354,5 руб.				

Коэффициент дисконтирования рассчитан по формуле:

$$КД = \frac{1}{(1 + i)^t}, \quad (4.10)$$

где: i – ставка дисконтирования, 10%;

t – шаг расчета.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 595354,5 рублей, что позволяет судить об его эффективности.

Индекс доходности (PI) – показатель эффективности инвестиции, представляющий собой отношение дисконтированных доходов к размеру инвестиционного капитала. Данный показатель позволяет определить инвестиционную эффективность вложений в данный проект. Индекс доходности рассчитывается по формуле:

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_t}{(1 + i)^t} / I_0 > 1, \quad (4.11)$$

где: ЧДП – чистый денежный поток, руб.;

I_0 – начальный инвестиционный капитал, руб.

Таким образом PI для данного проекта составляет:

$$PI = \frac{2567184,5}{1971830} = 1,302.$$

Так как $PI > 1$, то проект является эффективным.

Внутренняя ставка доходности (IRR). Значение ставки, при которой обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или IRR . Формальное определение «внутренней ставки доходности» заключается в том, что это та ставка дисконтирования, при которой суммы дисконтированных притоков денежных средств равны сумме дисконтированных оттоков или = 0. По разности между IRR и ставкой дисконтирования i можно судить о запасе экономической прочности инвестиционного проекта. Чем ближе IRR к ставке дисконтирования i , тем больше риск от инвестирования в данный проект.

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость. Эта зависимость представлена в таблице 4.22 и на рисунке 4.3.

Таблица 4.22 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV, руб.
1	Чистые денежные потоки, руб.	-1971830	1432317,6	1432317,6	1432317,6	1432317,6	
2	Коэффициент дисконтирования						
	0,1	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	0,2	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	0,3	1	0,769	0,592	0,455	0,350	
	0,4	1	0,714	0,510	0,364	0,260	
	0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	0,6	1	0,625	0,390	0,244	0,153	
	0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,112	
	0,8	1	0,556	0,309	0,171	0,095	
	0,9	1	0,526	0,277	0,146	0,077	
	1,0	1	0,500	0,250	0,125	0,062	
3	Дисконтированный денежный поток, руб.						
	0,1	-1971830	1301976,7	1183094,3	1075670,5	978272,9	2567184,5
	0,2	-1971830	1193120,6	994028,4	827879,6	690377,1	1733575,6
	0,3	-1971830	1101452,2	847932,0	651704,5	501311,2	1130569,9
	0,4	-1971830	1022674,8	730482,0	521363,6	372402,6	675092,9
	0,5	-1971830	955355,8	635949,0	422533,7	283598,9	325607,4
	0,6	-1971830	895198,5	558603,9	349485,5	219144,6	50602,4
	0,7	-1971830	842202,8	479826,4	290760,5	160419,6	-198620,8
	0,8	-1971830	796368,6	442586,1	244926,3	136070,2	-351878,8
	0,9	-1971830	753399,1	396752,0	209118,4	110288,5	-502272,1
	1,0	-1971830	716158,8	358079,4	179039,7	88803,7	-629748,4

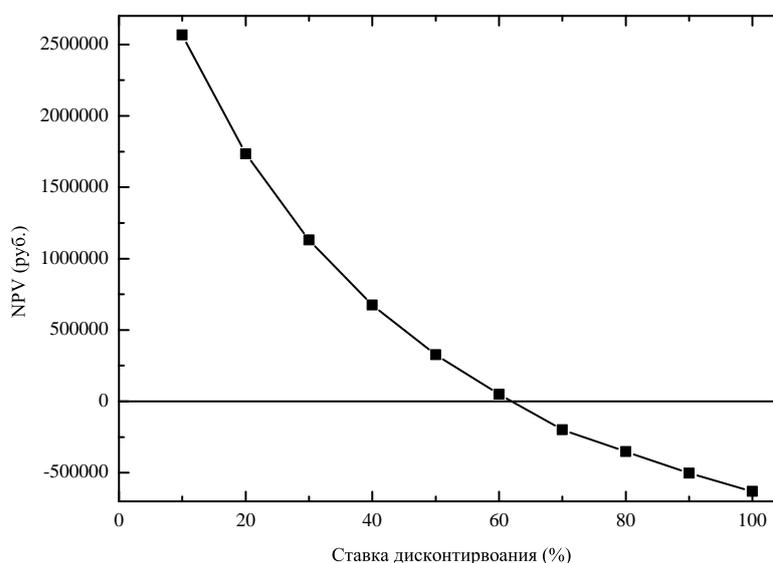


Рисунок 4.3 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из таблицы и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней

ставки доходности» или «внутренней нормой прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0,62.

$IRR > i$, проект эффективен.

Запас экономической прочности проекта: $62\% - 10\% = 52\%$.

Дисконтированный срок окупаемости. Как отмечалось ранее, одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени.

Этот недостаток устраняется путем определения дисконтированного срока окупаемости. То есть это время, за которое денежные средства должны совершить оборот.

Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (таблица 4.23).

Таблица 4.23 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Дисконтированный чистый денежный поток ($i=0,1$), руб.	-1971830	1301976,7	1183094,3	1075670,5	978272,9
2	То же нарастающим итогом, руб	-1971830	-669863,3	514241	1588911,5	2567184,4
3	Дисконтированный срок окупаемости	$PP_{диск} = 1 + \left(\frac{669863,3}{1183094,3} \right) = 1,57$ года				

Социальная эффективность научного проекта учитывает социально-экономические последствия осуществления научного проекта для общества в целом или отдельных категорий населения или групп лиц, в том числе как непосредственные результаты проекта, так и «внешние» результаты в смежных секторах экономики: социальные, экологические и иные внеэкономические эффекты (таблица 4.24).

4.8.2 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Таблица 4.24 – Критерии социальной эффективности

ДО	ПОСЛЕ
Недостаток информации для обработки экспериментальных данных включающих в себя спектроскопические исследования этилен-содержащих продуктов	Впервые получены квартичные параметры потенциальной функции молекулы этилен, что позволяет с высокой точностью предсказывать макро- и микро-параметры различных объектов

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по следующей формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.12)$$

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).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum_n a_i \cdot b_i, \quad (4.13)$$

где: I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается

экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в форме таблицы (таблице 4.25).

Таблица 4.25 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Выход продукта	0,20	5	5	4
2. Удобство в эксплуатации	0,15	5	3	3
3. Надежность	0,15	4	4	4
4. Безопасность	0,15	4	3	4
5. Простота эксплуатации	0,15	5	4	5
6. Возможность автоматизации данных	0,20	5	4	5
Итого	1	28	23	25

$$I_m^P = 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 = 4,7$$

$$I_1^A = 5 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 = 3,9$$

$$I_2^A = 4 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 = 4,2$$

Интегральный показатель эффективности разработки $I_{финр}^P$ и аналога $I_{финр}^A$ определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^P = \frac{I_m^P}{I_{ф}^P}; \quad I_{финр}^A = \frac{I_m^A}{I_{ф}^A} \quad (4.14)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Срав-

нительная эффективность проекта определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^{\text{Р}}}{I_{\text{финр}}^{\text{а}}}, \quad (4.15)$$

где: $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта;

$I_{\text{финр}}^{\text{Р}}$ – интегральный показатель разработки;

$I_{\text{финр}}^{\text{а}}$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Сравнительная эффективность разработки по сравнению с аналогами представлена в таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,18	0,16	0,16
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,50	3,85	4,00
3	Интегральный показатель эффективности	23,12	22,83	23,03
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,02	1,01	1,0

Выводы: Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что разработанный вариант проведения проекта является наиболее эффективным при решении поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

В ходе выполнения раздела финансового менеджмента определена чистая текущая стоимость, (NPV), равная 595354,5 руб.; индекс доходности $PI = 1.302$, внутренняя ставка доходности $IRR = 62\%$, срок окупаемости $PP_{\text{дск}} = 1,57$ года.

Таким образом мы имеем ресурсоэффективный проект с высоким запасом финансовой прочности и коротким сроком окупаемости.

5 Социальная ответственность

Введение

Данная работа представляет собой исследование спектра поглощения молекулы монодейтерированного этилена C_2H_3D . Результаты работы буду использоваться, в первую очередь, для пополнения спектроскопических баз данных, например, HITRAN. Определение параметров эффективного гамильтониана этого изотополога этилена является своевременной задачей, поскольку технические улучшения приборов позволяют регистрировать спектр поглощения с высокой точностью.

В силу теоретического характера работы для ее исполнения применялся письменный труд и так же активная работа с применением ЭВМ. Как следствие, в лаборатории, где расположены рабочие места за персональными компьютерами могут быть следующие вредные факторы: наличие – а) недопустимых микроклиматических условий; б) шума; в) недостаточной освещенности; г) электромагнитных полей. Лаборатория располагается на территории города Томска, по адресу Проспект Ленина 2, кабинет 337.

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Отклонение показателей микроклимата

Проанализируем микроклимат в помещении, где находится рабочее место. Микроклимат производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Эти факторы влияют на организм человека, определяя его самочувствие.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата приведены в таблицах 5.1 и 5.2

Таблица 5.1 – Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	19-23	40-60	0,1
Теплый	23-25		0,2

Таблица 5.2 – Допустимые нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
	Нижняя допустимая граница	Верхняя допустимая граница		
Холодный	15	24	20-80	< 0,5
Теплый	22	28	20-80	< 0,5

Температура в теплый период года 23-25°С, в холодный период года 19-23°С, относительная влажность воздуха 40-60%, скорость движения воздуха 0,1 м/с.

Общая площадь рабочего помещения составляет 25 м², объем составляет 75 м³. По СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 санитарные нормы составляют 6,5 м² и 20 м³ объема на одного человека. Исходя из приведенных выше данных, можно сказать, что количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

После анализа габаритных размеров рассмотрим микроклимат в этой комнате. В качестве параметров микроклимата рассмотрим температуру, влажность воздуха, скорость ветра.

В помещении осуществляется естественная вентиляция посредством наличия легко открываемого оконного проема (форточки), а также дверного проема. По зоне действия такая вентиляция является общеобменной. Основной недостаток - приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания. Согласно нормам СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 объем воздуха необходимый на одного человека в помещении без дополнительной вентиляции должен быть более 40 м³. В нашем случае объем воздуха на одного человека составляет 42 м³, из этого следует, что дополнительная вентиляция не требуется. Параметры микроклимата поддерживаются в холодное время года за счет систем водяного отопления с нагревом воды до 100°С, а в теплое время года – за счет кондиционирования, с параметрами по документам. Нормируемые параметры микроклимата, ионного состава воздуха, содержания вредных веществ должны соответствовать требованиям.

Для обеспечения оптимальных и допустимых показателей микроклимата в холодный период года следует применять средства защиты рабочих мест от остекленных поверхностей оконных проемов, чтобы не было охлаждения,

а также необходимо установить отопительную систему. В теплый период года необходимо предусмотреть защиту от попадания прямых солнечных лучей. К средствам коллективной защиты можно отнести установки кондиционирования воздуха, основная задача которых поддерживать параметры воздуха в установленных пределах, для обеспечения надежной работы и комфортных условий для работников.

5.1.2 Превышение уровня шума

Источниками шума в лаборатории, в которой проводилось исследование, могут быть неисправные компьютера, а именно их системы охлаждения. Помимо этого, система вентиляции при ошибке в конструкции или повреждении так же может создавать шум. Лаборатория расположена среди учебных комнат, что означает, что в соседних комнатах отсутствует производственное оборудование и, как следствие, источники шума.

Повышенный шум на рабочем месте оказывает вредное влияние на организм работника в целом, вызывая неблагоприятные изменения в его органах и системах. Длительное воздействие такого шума способно привести к развитию у работника потери слуха, увеличению риска артериальной гипертензии, болезни сердечно-сосудистой, нервной системы и др. При этом специфическим клиническим проявлением вредного действия шума является стойкое нарушение слуха (тугоухость), рассматриваемое как профессиональное заболевание.

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения, рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи. Шум вызывает головную боль, усталость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, память ухудшается, реакция уменьшается. Основным источником шума в комнате являются компьютерные охлаждающие вентиляторы и система вентиляции. Уровень шума варьируется от 35 до 42 дБА.

Для определения допустимого уровня шума на рабочих местах используется ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. «Шум. Общие требования безопасности.» [41], СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки» [42]. При выполнении основных работ на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 82 дБА

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть

средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ) от шума.

Средства коллективной защиты:

1. устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
2. изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов);
3. применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

Средства индивидуальной защиты:

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

5.1.3 Повышенный уровень электромагнитных излучений

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи ПЭВМ. Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 [43] напряженность электромагнитного поля по электрической составляющей на расстоянии 50 см вокруг ВДТ не должна превышать 25В/м в диапазоне от 5Гц до 2кГц, 2,5В/м в диапазоне от 2 до 400кГц [44]. Плотность магнитного потока не должна превышать в диапазоне от 5 Гц до 2 кГц 250нТл, и 25нТл в диапазоне от 2 до 400кГц. Поверхностный электростатический потенциал не должен превышать 500В [44]. В ходе работы использовалась ПЭВМ типа Lenovo 330S со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В.

При длительном постоянном воздействии электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона при работе на ПЭВМ у человеческого организма сердечно-сосудистые, респираторные и нервные расстройства, головные боли, усталость, ухудшение состояния здоровья, гипотония, изменения сердечной мышцы проводимости. Тепловой эффект ЭМП характеризуется увеличением температуры тела, локальным селективным нагревом тканей, органов, клеток

за счет перехода ЭМП на теплую энергию. Предельно допустимые уровни облучения (по ГОСТ 54 30013-83):

- 1) до 10 мкВт/см² , время работы (8 часов);
- 2) от 10 до 100 мкВт/см² , время работы не более 2 часов;
- 3) от 100 до 1000 мкВт/см² , время работы не более 20 мин. при условии пользования защитными очками;
- 4) для населения в целом ППМ не должен превышать 1 мкВт/см².

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

1. СКЗ

- 1.1 защита временем;
- 1.2 защита расстоянием;
- 1.3 снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике излучения;
- 1.4 экранирование источника с заземлением;
- 1.5 защита рабочего места от излучения;

2. СИЗ

- 2.1 Очки и специальная одежда, выполненная из металлизированной ткани (кольчуга). При этом следует отметить, что использование СИЗ возможно при кратковременных работах и является мерой аварийного характера. Ежедневная защита обслуживающего персонала должна обеспечиваться другими средствами.
- 2.2 Вместо обычных стекол используют стекла, покрытые тонким слоем золота или диоксида олова (SnO₂).

5.1.4 Поражение электрическим током

Строгое выполнение организационных и технических мероприятий при проведении работ с электроустановками, очень важно в целях предупреждения электротравматизма, кроме этого используют средства защиты, к которым относятся: электрическая изоляция токоведущих частей, защитное заземление и отключение, электрическое разделение сети.

Преднамеренное соединение с землей металлических нетоковедущих частей, которые могут оказываться под напряжением, называют защитным заземлением (ГОСТ 12.1.019 – 2017 [47]). Чтобы защитить человека от поражения электрическим током, защитное заземление должно удовлетворять ряду требований, изложенных в ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 81 «ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление» [48]. Эти требования зависят от напряжения электроустановок и мощности источника питания. К средствам защиты относятся: электрическая изоляция токоведущих частей, защитное заземление и отключение, электрическое разделение сети.

К электрзащитным средствам относятся:

СКЗ от поражения электротоком:

изолирующие штанги всех видов (оперативные, измерительные, для наложения заземления); указатели напряжения всех видов (высокого, низкого) и классов напряжений (с газоразрядной лампой, бесконтактные, импульсного типа, с лампой накаливания и др.); бесконтактные сигнализаторы наличия напряжения; защитные ограждения (щиты, ширмы, изолирующие накладки, колпаки); изолированный инструмент;

СИЗ от поражения электротоком: изолирующие и электроизмерительные клещи; переносные заземления; диэлектрические галоши, изолирующие боты и перчатки, каски защитные диэлектрические, изолирующие подставки, ковры.

Лаборатория относится к помещению без повешенной опасности поражения электрическим током (в которой отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность), поскольку – это помещение сухое, хорошо отапливаемое, с токонепроводящими полами, с температурой 18-20°, с влажностью 40-50%. Заземление металлических нетоковедущих частей обеспечивается присоединением вилки прибора к специальной розетке с заземляющим контактом. Имеется устройство защитного отключения. Защита от прямого прикосновения не требуется, поскольку отсутствуют электроустановки, а электрооборудование находится в зоне системы уравнивания потенциалов, и наибольшее рабочее напряжение не превышает 25 В переменного или 60 В постоянного тока.

Безопасные номиналы характеристик тока: Сила тока $I = 0,1$ А, Напряжение $U = 36$ В, Сопротивление заземления $R_{\text{зазем}} = 4$ Ом.

Каждому необходимо знать меры медицинской помощи при поражении электрическим током. В любом рабочем помещении необходимо иметь меди-

цинскую аптечку для оказания первой медицинской помощи.

Поражение электрическим током чаще всего наступает при небрежном обращении с приборами, при неисправности электроустановок или при их повреждении.

Для освобождения пострадавшего от токоведущих частей необходимо использовать не проводящие материалы. Если после освобождения пострадавшего из-под напряжения он не дышит, или дыхание слабое, необходимо вызвать бригаду скорой медицинской помощи и оказать пострадавшему доврачебную медицинскую помощь.

5.1.5 Освещенность

Согласно СНиП 23-05-95 [46] в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 300 Лк.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

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.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором) применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки на должны ограничивать поле зрения, должны быть легкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 5,3$ м, ширина $B = 4,7$ м, высота $H = 3,5$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1$ м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B = 5,3 \cdot 4,7 = 24,91 \text{ м}^2.$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_C = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{\Pi} = 70\%$. Коэффициент запаса, соответствующий помещению с малым выделением пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{\text{ЛБ}} = 2600$ Лм. Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы ЛБ 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 ОДОР лежит в диапазоне 1,1-1,3. Возьмем минимальное значение $\lambda = 1,1$ и расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_C = 0,5$ м.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОДОР: $H = 3,5$ м. Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_p - h_C = 3,5 - 1,0 - 0,5 = 2,0 \text{ м.}$$

Из формулы

$$\Phi_{\text{ЛБ}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \eta}$$

находим число ламп:

$$N = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{ЛБ}} \eta}.$$

η определяем через индекс помещения по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h(A + B)} = \frac{5,3 \cdot 4,7}{2,0 \cdot (5,3 + 4,7)} = 1,25.$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_{\Pi} = 70\%$, $\rho_C = 50\%$ и

индексе помещения $i = 1,25$ равен $\eta = 0,57$. Тогда

$$N = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{ЛБ}} \eta} = \frac{300 \cdot 5,3 \cdot 4,7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{2600 \cdot 0,57} = 8,32 \approx 8 \text{ ламп.}$$

При этом получается 4 светильника.

Из условий равномерности освещения определяем расстояния L_1 и $L_1/3$ и L_2 и $L_2/3$ по следующим уравнениям:

$$4700 = L_1 + \frac{2}{3}L_1 + 2 \cdot 265; \Rightarrow L_1 = 2502 \text{ мм}; \quad L_1/3 = 834 \text{ мм};$$

$$5300 = L_2 + \frac{2}{3}L_2 + 2 \cdot 1227; \Rightarrow L_2 = 1708 \text{ мм}; \quad L_2/3 = 569 \text{ мм};$$

На рисунке 5.1 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

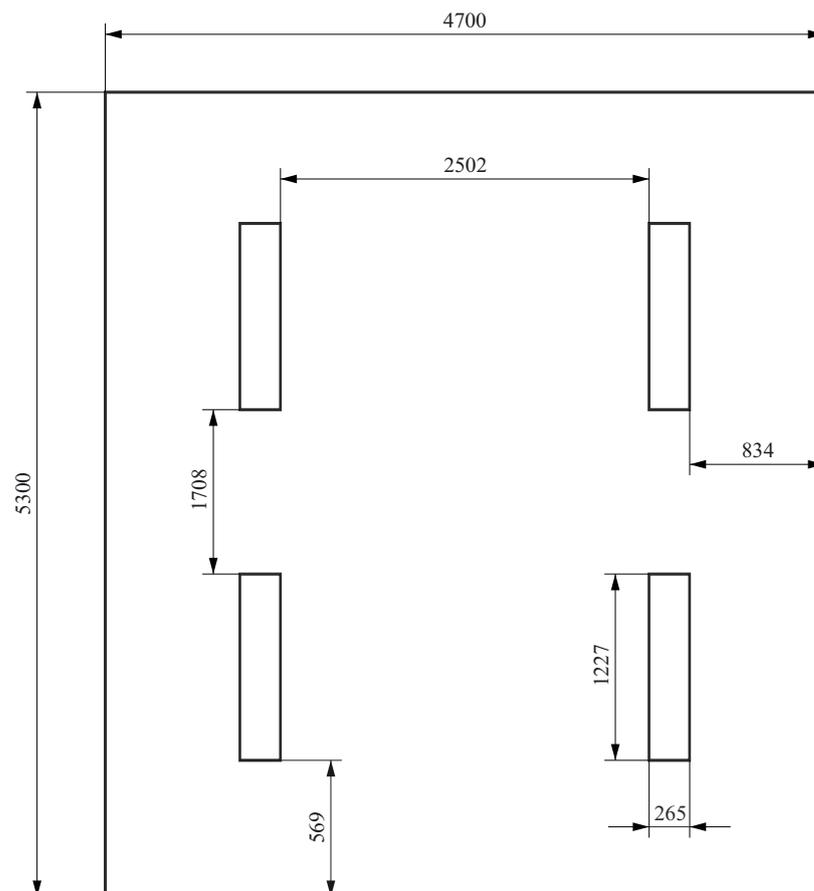


Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Потребный световой поток люминесцентной лампы определяется по

формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N\eta} = \frac{300 \cdot 5,3 \cdot 4,7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,57} = 2704,05 \text{ лм.}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛБ}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{ЛБ}}} \cdot 100\% \leq 20\%,$$
$$\frac{\Phi_{\text{ЛБ}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{ЛБ}}} \cdot 100\% = \frac{2600 - 2704,05}{2600} \cdot 100\% = -3,71\%.$$

Таким образом необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = 8 \cdot 40 = 320 \text{ Вт.}$$

5.1.6 Пожарная опасность

Источниками пожаровзрывоопасности в лаборатории могут быть любые электроприборы. При работе с электроприборами не исключено оплавление изоляционных проводов, их оголение, что влечет за собой короткое замыкание, перегрузку электронных схем, которые, перегреваясь, сгорают с разбрызгиванием искр.

По пожарной опасности помещения подразделяют на категории А, Б, В, Г, Д. Данная лаборатория согласно НПБ 105-03 относится к категории В, поскольку в помещении есть деревянные столы.

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

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в поме-

5.2), порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к выходу.

5.2 Экологическая безопасность

5.2.1 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.

В компьютерах огромное количество компонентов, которые содержат токсичные вещества и представляют угрозу, как для человека, так и для окружающей среды.

К таким веществам относятся:

- свинец (накапливается в организме, поражая почки, нервную систему);
- ртуть (поражает мозг и нервную систему);
- никель и цинк (могут вызывать дерматит);
- щелочи (прожигают слизистые оболочки и кожу);

Поэтому компьютер требует специальных комплексных методов утилизации. В этот комплекс мероприятий входят:

- отделение металлических частей от неметаллических;
- металлические части переплавляются для последующего производства;
- неметаллические части компьютера подвергаются специальной переработке;

Исходя из сказанного выше перед планированием покупки компьютера необходимо:

- Побеспокоится заранее о том, каким образом будет утилизирована имеющаяся техника, перед покупкой новой;
- Узнать насколько новая техника соответствует современным эко-стандартам и примут ее на утилизацию после окончания срока службы;

Таким образом утилизацию компьютера можно провести следующим образом:

- отделить металлические детали от неметаллов;
- разделить углеродистые металлы от цветмета;
- пластмассовые изделия (крупногабаритные) измельчить для уменьшения объема;
- копир-порошок упаковать в отдельную упаковку, точно также, как и все проклассифицированные и измельченные компоненты оргтехники, и после накопления на складе транспортных количеств отправить предприятиям и фирмам, специализирующимся по переработке отдельных видов материалов.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.

Лаборатория расположена в городе Томск с континентальноциклоническим климатом и природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и несанкционированное проникновение на рабочее место.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы и метели. В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения под землей. Низкие температуры могут привести к авариям систем теплоснабжения.

5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.

В случае переморозки труб должны быть предусмотрены запасные газовые обогреватели с катализатором. Их количества и мощности должно хватать

для того, чтобы работа на производстве не прекратилась. Необходимо иметь суточный запас воды на складе из расчета 30 литров на человека, чтобы избежать обезвоживания персонала и обеспечить нужды. В случае перебоев в расписании движения общественного транспорта должен быть предоставлен транспорт служебный.

Возможно несанкционированное проникновение на рабочее место. Угрозы могут быть как ложными, так и действительными, поэтому необходимы меры предосторожности по этому поводу. В качестве мер безопасности приняты следующие действия – установка системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны, сохранение конфиденциальной информации о охранной системе. Для защиты от несанкционированного проникновения также должна быть введена пропускная система. Необходимо так же проводить информирование должностных лиц и тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации. Помещение лаборатории закрывается на замок, ведется охрана вахтовым методом. В помещении установлена сигнализация.

Выводы по разделу социальная ответственность

В разделе ВКР социальная ответственность был проведен анализ возможных опасных и вредных факторов на рабочем месте исследователя. Были предложены превентивные меры и меры безопасности. Так же проведен анализ безопасности предприятия по отношению к экологии и безопасности в случае чрезвычайных ситуаций. В результате анализа было подтверждено, что все необходимые меры для обеспечения безопасности сотрудников в лаборатории приняты, например, все элементы, порождающие шум изолированы. Так же в лаборатории установлены широкие пластиковые окна, которые обеспечивают необходимый уровень освещения и вентиляции воздуха. Установлена оптимальная система освещения для обеспечения искусственного белого света. В случае ЧС в лаборатории присутствует план эвакуации, огнетушитель. Лаборатория закрывается на сигнализацию и корпус находится под вахтовой охраной.

6 Заключение

В результате выполнения данной работы был проведен анализ спектра высокого разрешения поглощения молекулы C_2H_3D в диапазоне $600-1300\text{ см}^{-1}$ где локализованы сильно-взаимодействующие полосы ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 и ν_{10} . После анализа спектра к исследуемым полосам было отнесено 27950 экспериментальных линий с максимальными квантовыми числами J^{\max} и K_a^{\max} 50 и 26 соответственно. В работе использовалась теоретическая модель эффективно-го гамильтониана, включающая в себя как взаимодействие пяти исследуемых полос друг с другом, так и их взаимодействие с дополнительным состоянием ($\nu_3 = 1$). В теоретической модели учитывались параметры взаимодействий типа Кориолиса, главные вклады которых были рассчитаны на основании известных значений квадратичных параметров функции потенциальной поверхности этилена. Было показано, что учет этих параметров в теоретической модели гамильтониана позволяет восстанавливать экспериментальные данные с точностью $d_{\text{rms}} = 1,7 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ для 4028 определенных в работе верхних уровней энергий и с точностью $d_{\text{rms}} = 2,1 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ для 24000 и более экспериментальных линий. Было показано, что учет резонансов типа кориолиса позволяет описывать с точностью, близкой к экспериментальной погрешности, положения линий для нижних фундаментальных полос. Расчет без учета этих параметров оказался неудовлетворительным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Abeles F. B., Heggestad H. E. Ethylene: an urban air pollutant //Journal of the air pollution control association. – 1973. – Т. 23. – №. 6. – С. 517-521.
- [2] Kostiuk T. et al. Temperature and abundances in the Jovian auroral stratosphere: 2. Ethylene as a probe of the microbar region //Journal of Geophysical Research: Planets. – 1993. – Т. 98. – №. E10. – С. 18823-18830.
- [3] Bézard, B. et al. Detection of Ethylene (C₂H₄) on Jupiter and Saturn in Non-Auroral Regions //AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts 33. – 2001. – Т. 33. – С. 22.07.
- [4] Vervack Jr R. J., Sandel B. R., Strobel D. F. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations //Icarus. – 2004. – Т. 170. – №. 1. – С. 91-112.
- [5] Coustenis A. et al. The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra //Icarus. – 2007. – Т. 189. – №. 1. – С. 35-62.
- [6] Fonfría J. P. et al. The Abundance of C₂H₄ in the Circumstellar Envelope of IRC+ 10216 //The Astrophysical Journal. – 2017. – Т. 835. – №. 2. – С. 196
- [7] Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules //The Journal of Chemical Physics. – 1967. – Т. 46. – №. 5. – С. 1935-1949.
- [8] Verbist-Scieur Y. et al. High resolution infrared study of ν_{12} and $\nu_2 + \nu_9$ absorption bands of C₂H₃D molecule //Molecular Physics. – 1977. – Т. 33. – №. 2. – С. 351-367.
- [9] Herbin P. et al. Infrared spectra of C₂H₃D in the region between 728 and 907 cm⁻¹ //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1982. – Т. 93. – №. 2. – С. 389-394.
- [10] Herbin P. et al. Tunable diode-laser spectra of the very weak ν_{10} absorption band of C₂H₃D //Journal of molecular spectroscopy. – 1987. – Т. 122. – №. 1. – С. 94-102.

- [11] Herbin P., Blanquet G., Valentin A. Vibration-rotation analysis of C_2H_3D from 725 to 1170 cm^{-1} //Journal of molecular spectroscopy. – 1988. – Т. 127. – №. 2. – С. 390-398.
- [12] 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 //Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1993. – Т. 49. – №. 2. – С. 149-160.
- [13] Tan T. L., Goh K. L., Teo H. H. High-resolution FTIR spectrum of the ν_{12} band of ethylene-d (C_2H_3D) //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2004. – Т. 228. – №. 1. – С. 105-109.
- [14] Tan T. L., Lebron G. B. The high-resolution FTIR spectrum of the ν_6 band of C_2H_3D //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2010. – Т. 263. – №. 2. – С. 160-165.
- [15] Lebron G. B., Tan T. L. High-resolution FTIR measurement and analysis of the ν_3 band of C_2H_3D //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2010. – Т. 261. – №. 2. – С. 119-123.
- [16] Lebron G. B., Tan T. L. Improved rovibrational constants for the ν_{12} band of C_2H_3D //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2011. – Т. 265. – №. 1. – С. 55-57.
- [17] Ladd M. F. C. Symmetry in molecules and crystals. – Ellis Horwood, 1989.
- [18] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – Рипол Классик, 2013.
- [19] Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. – 2004.
- [20] Ulenikov O. N. et al. Extended analysis of the ν_{12} band of $^{12}C_2H_4$ for astrophysical applications: Line strengths, widths, and shifts //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Т. 233. – С. 57-66.
- [21] Ulenikov O. N. et al. Extended analysis of the lowest bands of $^{12}C_2H_4$: Line strengths, widths, and shifts in the ν_7 , ν_{10} , and ν_4 bands //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Т. 239. – С. 106657.

- [22] Ulenikov O. N. et al. Study of resonance interactions in polyatomic molecules on the basis of highly accurate experimental data: Set of strongly interacting Bands ν_{10} (B1), ν_7 (B2), ν_4 (A2), ν_8 (B2), ν_3 (A1) and ν_6 (B1) of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. – Т. 180. – С. 14-28.
- [23] Ulenikov O. N. et al. First high-resolution analysis of the $\nu_2+\nu_6$ band of the $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ isotopologue of ethylene //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Т. 233. – С. 99-109.
- [24] Макушкин, Ю. С., Улеников, О. Н., Чеглоков, А. Е., Смирнов, В.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: В 2 ч. – 1990.
- [25] Ulenikov O. N. et al. High resolution analysis of the SO_2 spectrum in the 2600-2900 cm^{-1} region: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2$ bands //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2012. – Т. 113. – №. 7. – С. 500-517.
- [26] Ulenikov O. N. et al. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO_2 //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2009. – Т. 257. – №. 2. – С. 137-156.
- [27] Ulenikov O. N. et al. Joint rotational analysis of 24 bands of the H_2Se molecule //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1998. – Т. 189. – №. 1. – С. 29-39.
- [28] Lafferty W. J. et al. High resolution analysis of the rotational levels of the (0 0 0),(0 1 0),(1 0 0),(0 0 1),(0 2 0),(1 1 0) and (0 1 1) vibrational states of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2008. – Т. 252. – №. 1. – С. 72-76.
- [29] Ulenikov O. N. et al. High-resolution Fourier transform spectra of CH_2D_2 : pentade of the lowest interacting vibrational bands ν_4 (A1), ν_7 (B1), ν_9 (B2), ν_5 (A2), and ν_3 (A1) //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1994. – Т. 167. – №. 1. – С. 109-130.
- [30] Martin J. M. L. et al. The anharmonic force field of ethylene, C_2H_4 , by means of accurate *ab initio* calculations //The Journal of chemical physics. – 1995. – Т. 103. – №. 7. – С. 2589-2602.

- [31] Albert S. et al. Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane $^{12}\text{CH}_4$ in the region from 0 to 4800 cm^{-1} //Chemical Physics. – 2009. – Т. 356. – №. 1-3. – С. 131-146.
- [32] Ефимова А. И. и др. Инфракрасная фурье-спектрометрия //М.: Физический факультет МГУ. – 2008. – С. 42-58.
- [33] Wu Q. Y., Tan T. L. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of formaldoxime (CH_2NOH) in the $450\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ region and its ν_9 band //Journal of Molecular Spectroscopy. – 2021. – Т. 376. – С. 111417.
- [34] Liu C. et al. Observation of Greenhouse gases by ground-based FTIR at Hefei site and comparison with satellite data //2021 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium IGARSS. – IEEE, 2021. – С. 1677-1680.
- [35] Liang Y. et al. High-resolution FTIR spectroscopy of benzaldehyde in the far-infrared region: probing the rotational barrier //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – №. 14. – С. 8549-8556.
- [36] Соколов, Арсений Александрович. Квантовая механика / А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, И. М. Тернов. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Просвещение, 1965. – 638 с.: ил.. – Предм. указ. с. 622-632.
- [37] Pulay P., Meyer W. Ab initio calculation of the force field of ethylene //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1971. – Т. 40. – №. 1. – С. 59-70.
- [38] Shimanouchi T. et al. Tables of molecular vibrational frequencies. – US Government Printing Office, 1973.
- [39] ГОСТ 12.2.032-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.»
- [40] ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация
- [41] ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. «Шум. Общие требования безопасности.»
- [42] СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки»

- [43] СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ)».
- [44] ГОСТ 54 30013-83 Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности.
- [45] СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий»
- [46] СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*»
- [47] ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
- [48] ГОСТ 12.1.030 – 81 «ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление»
- [49] СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.

Приложение А

(обязательное)

Параметры резонансного взаимодействия

Таблица А.1 – Параметры резонансного взаимодействия между колебательными состояниями ($v_4=1$), ($v_6=1$), ($v_7=1$), ($v_8=1$) и ($v_{10}=1$) молекулы C_2H_3D (в $см^{-1}$)

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
1	2	1	2	1	2	1	2
${}^{1,2}C^{1y} \equiv (2C\zeta^y)^{1,2}$	0,1855						
${}^{1,3}F_{Kxy} \cdot 10^4$	-0,130(13)	${}^{1,3}F_{KKxy} \cdot 10^6$	-0,237(19)	${}^{1,3}F_{KKKxy} \cdot 10^8$	0,1083(72)		
${}^{1,3}C^{1y} \equiv (2C\zeta^y)^{1,3}$	0,4512	${}^{1,3}C_{KK}^{1y} \cdot 10^5$	-0,750(26)	${}^{1,3}C_{KJ}^{1y} \cdot 10^6$	-0,439(20)	${}^{1,3}C_{KKK}^{1y} \cdot 10^7$	0,2606(62)
${}^{1,3}C_{KKJ}^{1y} \cdot 10^9$	0,572(96)	${}^{1,3}C^{2y} \cdot 10^2$	0,311(40)	${}^{1,3}C_K^{2y} \cdot 10^4$	-0,203(21)	${}^{1,3}C_{KK}^{2y} \cdot 10^6$	0,403(17)
${}^{1,3}C_{KKK}^{2y} \cdot 10^9$	-0,913(33)						
${}^{2,3}F_{KJ} \cdot 10^4$	-0,253(31)	${}^{1,3}F_{JJxy} \cdot 10^9$	0,1485(18)				
${}^{2,3}C^{1y} \equiv (2C\zeta^y)^{2,3}$	-0,34	${}^{2,3}C_K^{2y} \cdot 10^2$	0,2009(77)				
${}^{2,3}C_{KK}^{2y} \cdot 10^5$	0,748(57)	${}^{2,3}C_{KKK}^{2y} \cdot 10^7$	-0,3141(97)				
${}^{2,3}C_{KKJ}^{2y} \cdot 10^8$	0,138(14)	${}^{2,3}C_{KKK}^{2y} \cdot 10^7$	-0,3141(97)				
${}^{1,3}C^2 \cdot 10^3$	0,8410(77)	${}^{1,3}C_J^2 \cdot 10^5$	0,2999(83)	${}^{1,3}C_{KJ}^2 \cdot 10^8$	0,101(10)	${}^{1,3}C_{JJ}^2 \cdot 10^9$	-0,487(31)
${}^{1,3}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{11}$	-0,1118(73)						
${}^{2,3}F_J \cdot 10^2$	0,1948(88)	${}^{2,3}F_{xy} \cdot 10^2$	0,3148(44)	${}^{2,3}F_{Kxy} \cdot 10^5$	-0,2213(84)	${}^{2,3}F_{Jxy} \cdot 10^5$	-0,1121(71)
${}^{2,3}F_{KJxy} \cdot 10^8$	0,401(20)	${}^{2,3}F_{JJxy} \cdot 10^9$	0,338(23)	${}^{2,3}F_{KKJxy} \cdot 10^{11}$	-0,823(27)	${}^{2,3}F_{KKJJxy} \cdot 10^{12}$	-0,964(52)
${}^{1,4}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{1,4}$	-1,6	${}^{1,4}C_K^1 \cdot 10^3$	0,19252(72)	${}^{1,4}C_J^1 \cdot 10^4$	-0,892(19)	${}^{1,4}C_{KKK}^1 \cdot 10^{10}$	-0,831(72)
${}^{1,4}C_{KKJ}^1 \cdot 10^{10}$	0,917(68)	${}^{1,4}C^2 \cdot 10^3$	0,7636(95)	${}^{1,4}C_K^2 \cdot 10^5$	-0,1365(85)		
${}^{2,4}C_{KK}^1 \cdot 10^6$	0,7249(87)	${}^{2,4}C_{JJ}^1 \cdot 10^7$	0,1863(54)	${}^{2,4}C_{KKJ}^1 \cdot 10^9$	-0,464(22)	${}^{2,4}C_{KJJ}^1 \cdot 10^{10}$	0,639(49)
${}^{2,4}C^2 \cdot 10^2$	1,2517(59)	${}^{2,4}C_{KJ}^2 \cdot 10^8$	-0,534(32)	${}^{2,4}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{11}$	0,227(18)	${}^{2,4}C_{JJJ}^2 \cdot 10^{12}$	0,782(44)
${}^{3,4}C_K^1 \cdot 10^4$	0,379(31)	${}^{3,4}C_J^1 \cdot 10^4$	-0,1850(84)	${}^{3,4}C_{KK}^1 \cdot 10^6$	-0,1145(86)	${}^{3,4}C_{KJ}^1 \cdot 10^7$	-0,346(29)
${}^{3,4}C_{JJ}^1 \cdot 10^8$	-0,125(25)	${}^{3,4}C_{KKK}^1 \cdot 10^9$	-0,334(26)	${}^{3,4}C^2 \cdot 10^3$	-0,276(22)	${}^{3,4}C_{KKK}^2 \cdot 10^{11}$	-0,353(20)
${}^{3,4}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{12}$	0,755(43)						
${}^{1,5}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{1,5}$	-0,2						
${}^{2,5}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{2,5}$	2,4	${}^{2,5}C_J^1 \cdot 10^3$	-0,11402(99)	${}^{2,5}C_{KK}^1 \cdot 10^7$	-0,2016(94)	${}^{2,5}C_{KJ}^1 \cdot 10^7$	0,2151(94)
${}^{2,5}C_{JJ}^1 \cdot 10^7$	0,1095(70)	${}^{2,5}C_{JJJ}^1 \cdot 10^{11}$	-0,947(52)	${}^{2,5}C^2 \cdot 10^2$	0,7069(81)	${}^{2,5}C_K^2 \cdot 10^5$	0,5279(85)
${}^{2,5}C_J^2 \cdot 10^6$	0,6654(84)	${}^{2,5}C_{KK}^2 \cdot 10^7$	-0,196(11)	${}^{2,5}C_{KJ}^2 \cdot 10^8$	-0,765(18)	${}^{2,5}C_{KKK}^2 \cdot 10^{10}$	0,244(49)
${}^{2,5}C_{KKJ}^2 \cdot 10^{10}$	0,349(13)	${}^{2,5}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{11}$	0,1008(37)				
${}^{3,5}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{3,5}$	1,4						
${}^{4,5}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{4,5}$	-1,4	${}^{4,5}C_K^1 \cdot 10^3$	0,2105(35)	${}^{4,5}C_{KK}^1 \cdot 10^6$	0,1656(81)	${}^{4,5}C_{KJ}^1 \cdot 10^8$	-0,1526(44)
${}^{4,5}C_{JJ}^1 \cdot 10^7$	0,367(38)	${}^{4,5}C_{KKK}^1 \cdot 10^9$	0,312(18)	${}^{4,5}C_{KKJ}^1 \cdot 10^9$	0,305(17)	${}^{4,5}C^2 \cdot 10^1$	-0,3925(15)
${}^{4,5}C_J^2 \cdot 10^5$	0,8650(89)	${}^{4,5}C_{KJ}^2 \cdot 10^7$	-0,1161(27)	${}^{4,5}C_{JJ}^2 \cdot 10^9$	0,316(94)	${}^{4,5}C_{KKK}^2 \cdot 10^{10}$	0,1493(62)
${}^{4,5}C_{JJJ}^2 \cdot 10^{12}$	0,647(54)						
${}^{1,6}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{1,6}$	-0,4	${}^{1,6}C_J^1 \cdot 10^5$	-0,592(31)	${}^{1,6}C_{KK}^1 \cdot 10^7$	-0,780(67)	${}^{1,6}C_{KJ}^1 \cdot 10^7$	-0,942(27)
${}^{1,6}C_{JJ}^1 \cdot 10^8$	0,309(14)	${}^{1,6}C^2 \cdot 10^2$	-0,3089(51)	${}^{1,6}C_K^2 \cdot 10^5$	-0,2170(89)	${}^{1,6}C_J^2 \cdot 10^5$	0,2931(80)
${}^{2,6}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{2,6}$	1,6	${}^{2,6}C_{KJ}^1 \cdot 10^7$	0,258(12)	${}^{2,6}C_{JJ}^1 \cdot 10^7$	-0,786(26)	${}^{2,6}C_J^2 \cdot 10^6$	-0,933(59)
${}^{2,6}C_{KJ}^2 \cdot 10^7$	0,1458(36)	${}^{2,6}C_{KKJ}^2 \cdot 10^{10}$	-0,159(10)				

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы А.1

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
1	2	1	2	1	2	1	2
${}^{3,6}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{3,6}$	-2,7	${}^{3,6}C_K^1 \cdot 10^3$	0,158232(99)	${}^{3,6}C_{JJ}^1 \cdot 10^8$	-0,517(36)	${}^{3,6}C^2 \cdot 10^3$	0,496(10)
${}^{3,6}C_J^2 \cdot 10^6$	0,583(25)	${}^{3,6}C_{KJJ}^2 \cdot 10^{12}$	-0,343(22)				
${}^{4,6}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{4,6}$	0,6						
${}^{5,6}F_J \cdot 10^2$	0,5426(95)	${}^{5,6}F_{KJ} \cdot 10^5$	0,2473(93)	${}^{5,6}F_{xy} \cdot 10^3$	0,895(84)	${}^{5,6}F_{Jxy} \cdot 10^6$	-0,951(71)

Приложение Б
(справочное)
Уровни верхних состояний

Таблица Б.1 – Колебательно-вращательные уровни энергий состояний ($v_4=1$), ($v_6=1$), ($v_7=1$), ($v_8=1$) и ($v_{10}=1$) молекулы C_2H_3D (в cm^{-1})

Полоса			ν_{10}			ν_7			ν_8			ν_4			ν_6		
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1			2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
0	0	0				806,47216	-	18				1000,03951	-	14	1125,27692	-	3
1	0	1				808,14163	4	12	945,15908	1	3	1001,69771	5	8	1126,93980	-	-1
1	1	1				811,33938	2	10	948,17848	2	2	1004,72813	7	3	1130,12136	-	-6
1	1	0				811,51753	3	12	948,34517	4	4	1004,89784	4	4	1130,30231	2	1
2	0	2				811,47341	4	12	948,46426	1	0	1005,00728	6	7	1130,25819	3	5
2	1	2				814,50012	1	12	951,32372	3	4	1007,87492	4	5	1133,26636	4	1
2	1	1				815,03446	3	12	951,82369	4	0	1008,38403	4	5	1133,80900	3	4
2	2	1				824,62339	3	3	960,88203	3	2	1017,47470	3	3	1143,35207	5	0
2	2	0				824,63061	3	4	960,88873	3	1	1017,48164	7	4	1143,35944	10	-12
3	0	3				816,45301	3	12	953,40533	2	4	1009,95428	5	2	1135,21695	2	4
3	1	3				819,23671	5	7	956,03731	9	-5	1012,59077	4	6	1137,97917	3	8
3	1	2				820,30513	2	11	957,03717	2	1	1013,60880	5	4	1139,06416	3	7
3	2	2				829,63080	4	4	965,84971	2	1	1022,44921	4	2	1148,34060	1	0
3	2	1				829,66679	2	6	965,88319	3	2	1022,48377	4	4	1148,37795	3	1
3	3	1	769,41886	12	-2	846,04838	5	-4	981,36807	2	-1	1038,02651	2	-1	1164,69685	17	-16
3	3	0	769,41886	12	13	846,04856	3	-4	981,36822	2	-2	1038,02667	3	1	1164,69685	17	3
4	0	4				823,05921	1	11	959,96249	5	5	1016,51848	4	3	1141,79422	2	7
4	1	4				825,54420	4	9	962,31475	4	4	1018,87076	5	6	1144,25441	2	5
4	1	3				827,32360	3	8	963,98006	3	0	1020,56650	5	1	1146,06157	1	3
4	2	3				836,30168	3	4	972,46794	3	2	1029,07634	4	2	1154,98594	5	5
4	2	2				836,40900	2	4	972,56785	3	1	1029,17953	3	3	1155,09751	2	-6
4	3	2	775,99825	11	-3	852,73688	2	-4	988,00425	2	0	1044,67205	4	1	1171,36208	-	2
4	3	1	775,99940	13	11	852,73813	2	-5	988,00542	3	-1	1044,67333	4	-2	1171,36357	-	-11
4	4	1	797,33382	12	3	875,67530	11	-10	1009,71317	10	-1	1066,45739	11	0	1194,22943	4	-7
4	4	0	797,33382	12	3	875,67530	11	-10	1009,71317	10	-2	1066,45739	11	0	1194,22943	4	-7
5	0	5				831,26512	3	7	968,11077	2	5	1024,67409	4	5	1149,96216	1	4
5	1	5				833,41613	2	7	970,14982	3	6	1026,70879	4	6	1152,08557	-	8
5	1	4				836,08158	4	-6	972,64468	4	0	1029,24918	5	1	1154,79275	1	2
5	2	4				844,63119	1	3	980,73214	3	3	1037,35138	4	5	1163,28323	3	3
5	2	3				844,87913	3	4	980,96299	3	1	1037,58983	3	1	1163,54063	4	2
5	3	3	784,22720	18	9	861,10303	1	-5	996,30441	3	-1	1052,98415	4	-1	1179,69942	3	-3
5	3	2	784,23122	8	6	861,10811	2	-3	996,30913	3	0	1052,98911	5	-2	1179,70482	3	-3
5	4	2	805,55873	5	11	884,03146	21	-6	1018,00657	5	-1	1074,76232	4	-4	1202,55917	2	-4
5	4	1	805,55873	5	8	884,03146	21	-9	1018,00657	5	-4	1074,76232	4	0	1202,55917	2	0
5	5	1	833,01067	11	7	913,48064	6	-15	1045,92059	5	-4	1102,76525	5	3	1231,94143	3	-6
5	5	0	833,01067	11	8	913,48064	6	-15	1045,92059	5	-4	1102,76525	5	3	1231,94143	3	-6
6	0	6				841,04053	1	6	977,82198	3	7	1034,39203	5	0	1159,68968	1	4
6	1	6				842,84432	2	4	979,53573	4	10	1036,09774	8	10	1161,46502	1	4
6	1	5				846,56799	2	6	983,02077	5	4	1039,64625	5	2	1165,24604	6	2
6	2	5				854,61333	2	1	990,63657	4	1	1047,26848	4	2	1173,22590	2	3

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Б.1

Полоса			ν_{10}			ν_7			ν_8			ν_4			ν_6			
<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i>	Δ	δ													
1	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
6	2	4				855,10105	2	1	991,09090	2	2	1047,73750	2	0	1173,73199	2	1	
6	3	4	794,10742	16	1	871,14961	4	-4	1006,27105	3	2	1062,96526	3	2	1189,71115	13	0	
6	3	3	794,11961	9	7	871,16476	3	-3	1006,28513	2	0	1062,98011	3	-4	1189,72743	2	-12	
6	4	3	815,43241	8	7	894,06429	4	-6	1027,96320	4	-1	1084,73295	3	-4	1212,56001	18	-9	
6	4	2	815,43252	7	5	894,06443	4	-9	1027,96335	3	-2	1084,73310	2	-2	1212,56001	18	10	
6	5	2	842,88175	29	38	923,50227	3	-11	1055,87067	3	-6	1112,72887	9	0	1241,93481	3	-4	
6	5	1	842,88175	29	-48	923,50227	3	-11	1055,87067	3	-6	1112,72887	9	0	1241,93481	3	-4	
6	6	1	876,46072	7	4	959,43296	3	-15	1089,99059	4	-10	1146,94344	4	0	1277,81780	5	-4	
6	6	0	876,46072	7	4	959,43296	3	-15	1089,99059	4	-10	1146,94344	4	0	1277,81780	5	-4	
7	0	7				852,35509	2	4	989,06773	3	9	1045,64341	5	2	1170,94578	4	10	
7	1	7				853,82327	3	5	990,46493	3	9	1047,02990	5	8	1172,38451	6	14	
7	1	6				858,76850	2	3	995,09499	6	5	1051,74390	3	0	1177,40677	5	-1	
7	2	6				866,24094	3	0	1002,17450	2	2	1058,82063	4	1	1184,80653	1	2	
7	2	5				867,09743	2	1	1002,97277	3	1	1059,64428	4	1	1185,69460	3	2	
7	3	5	805,64118	8	5	882,87900	5	-4	1017,90619	2	0	1074,61761	7	2	1201,40003	10	-1	
7	3	4	805,67139	10	7	882,91667	2	-3	1017,94128	3	2	1074,65445	4	-2	1201,44015	3	6	
7	4	4	826,95706	11	3	905,77670	3	-6	1039,58548	5	-1	1096,37184	3	-4	1224,23477	31	-34	
7	4	3	826,95755	9	3	905,77727	4	-10	1039,58604	3	-3	1096,37243	3	-1	1224,23477	31	34	
7	5	3	854,40036	15	11	935,20044	10	-9	1067,48298	3	1	1124,35712	20	3	1253,59800	2	-7	
7	5	2	854,40036	15	-17	935,20044	10	-9	1067,48298	3	0	1124,35712	20	4	1253,59800	2	-6	
7	6	2	887,97789	8	1	971,11795	3	-10	1101,59714	6	-4	1158,56529	3	-1	1289,47440	3	-4	
7	6	1	887,97789	8	1	971,11795	3	-10	1101,59714	6	-4	1158,56529	3	-1	1289,47440	3	-4	
7	7	1	927,69390	5	3	1013,49711	2	-11	1141,92322	7	-7	1198,98404	5	5	1331,84063	2	0	
7	7	0	927,69390	5	3	1013,49711	2	-11	1141,92322	7	-7	1198,98404	5	5	1331,84063	2	0	
8	0	8				865,18216	1	2	1001,82291	3	7	1058,40262	7	-3	1183,70323	5	-2	
8	1	8				866,34252	2	0	1002,92986	4	-1	1059,49746	3	8	1184,83570	2	12	
8	1	7				872,66516	2	0	1008,85061	3	11	1065,52488	3	-1	1191,25592	2	1	
8	2	7				879,50571	3	8	1015,33804	4	-2	1071,99972	4	5	1198,01640	5	9	
8	2	6				880,88580	2	-9	1016,62519	3	1	1073,32694	4	1	1199,44612	2	2	
8	3	6	818,82974	6	9	896,29290	3	-4	1031,21134	2	0	1087,94260	3	0	1214,76707	1	2	
8	3	5	818,89572	6	8	896,37514	3	0	1031,28791	2	0	1088,02294	3	-2	1214,85479	3	-1	
8	4	5	840,13507	7	-1	919,17192	2	-6	1052,87616	5	0	1109,68174	3	-5	1237,58572	10	8	
8	4	4	840,13660	4	5	919,17378	2	-4	1052,87790	5	-1	1109,68359	3	-5	1237,58791	14	-7	
8	5	4	867,56865	28	0	948,57778	10	-7	1080,75910	15	-3	1137,65160	19	-12	1266,93304	2	-9	
8	5	3	867,56909	31	-3	948,57778	10	-9	1080,75910	15	-1	1137,65160	19	-10	1266,93304	2	-6	
8	6	3	901,14236	8	2	984,46481	2	-7	1114,86495	3	-7	1171,85083	4	-1	1302,79994	2	-2	
8	6	2	901,14236	8	2	984,46481	2	-7	1114,86495	3	-7	1171,85083	4	-1	1302,79994	2	-2	
8	7	2	940,85559	6	0	1026,84312	2	-6	1155,18553	3	-8	1212,26346	2	2	1345,15984	1	0	
8	7	1	940,85559	6	0	1026,84312	2	-6	1155,18553	3	-8	1212,26346	2	2	1345,15984	1	0	
8	8	1	986,73512	3	-1	1075,63545	2	-1	1201,71789	4	-11	1258,87742	2	3	1393,98926	2	3	
8	8	0	986,73512	3	-1	1075,63545	2	-1	1201,71789	4	-11	1258,87742	2	3	1393,98926	2	3	
9	0	9				879,50164	1	0	1016,06852	4	9	1072,65054	7	-8	1197,94224	2	1	
9	1	9				880,39488	2	3	1016,92290	4	0	1073,49268	2	7	1198,81023	3	11	
9	1	8				888,23596	2	-2	1024,26721	6	12	1080,96788	3	-1	1206,77056	7	-4	
9	2	8				894,39839	3	-2	1030,11847	4	-2	1086,79668	3	4	1212,84578	4	14	
9	2	7				896,47565	4	0	1032,05739	4	3	1088,79439	3	-1	1214,99552	2	2	
9	3	7	833,67355	7	7	911,39194	5	-3	1046,18693	2	-1	1102,94066	4	0	1229,81300	5	-3	
9	3	6	833,80431	10	8	911,55445	2	-2	1046,33837	2	0	1103,09953	3	-1	1229,98627	4	1	
9	4	6	854,96912	2	2	934,25343	3	-3	1067,83816	3	2	1124,66585	3	-6	1252,61736	7	-5	

Продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы Б.1

Полоса			ν_{10}			ν_7			ν_8			ν_4			ν_6		
J	K_a	K_c	E	Δ	δ												
1			2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
9	4	5	854,97294	5	4	934,25820	4	-4	1067,84270	5	-4	1124,67061	2	-2	1252,62255	7	4
9	5	5	882,38815	27	0	963,63710	5	-6	1095,70107	9	-7	1152,61474	21	-13	1281,94225	7	-7
9	5	4	882,38887	26	-17	963,63716	4	-7	1095,70113	8	-6	1152,61474	21	-6	1281,94225	7	1
9	6	4	915,95488	5	-4	999,46768	5	-7	1129,79549	5	-2	1186,80138	4	-4	1317,79585	2	-3
9	6	3	915,95488	5	-5	999,46768	5	-7	1129,79549	5	-2	1186,80138	4	-4	1317,79585	2	-2
9	7	3	955,66199	7	-1	1041,85751	3	-2	1170,10853	2	-3	1227,20578	3	-2	1360,14720	4	3
9	7	2	955,66199	7	-1	1041,85751	3	-2	1170,10853	2	-3	1227,20578	3	-2	1360,14720	4	3
9	8	2	1001,57994	6	-1	1090,63999	1	-1	1216,63545	4	-5	1273,81401	3	0	1408,97030	2	4
9	8	1	1001,57994	6	-1	1090,63999	1	-1	1216,63545	4	-5	1273,81401	3	0	1408,97030	2	4
9	9	1	1053,55499	11	-7	1145,80840	3	1	1269,37358	6	-1	1326,61276	2	-2	1464,24059	-	7
9	9	0	1053,55499	11	-7	1145,80840	3	1	1269,37358	6	-1	1326,61276	2	-2	1464,24059	-	7
10	0	10				895,30098	2	-1	1031,79235	5	10	1088,37527	2	-3	1213,65027	3	0
10	1	10				895,97268	8	0	1032,43693	4	-1	1089,00832	5	9	1214,30050	2	14
10	1	9				905,45466	4	-1	1041,32018	2	12	1098,04751	4	4	1223,92323	4	-2
10	2	9	834,18754	6	5	910,90877	3	-3	1046,50613	5	1	1103,20163	5	7	1229,28402	3	14
10	2	8	836,69156	10	-7	913,86725	3	0	1049,27004	5	6	1106,04687	4	0	1232,34233	10	0
10	3	8	850,17207	7	2	928,17532	2	-3	1062,83212	1	-2	1119,61086	5	-1	1246,53662	1	1
10	3	7	850,41173	10	9	928,47230	3	-1	1063,10902	2	1	1119,90124	4	0	1246,85319	4	1
10	4	7	871,46168	5	-14	951,02474	2	-2	1084,47464	2	-2	1141,32722	3	-3	1269,33239	4	-5
10	4	6	871,47068	8	2	951,03585	3	-1	1084,48504	2	-3	1141,33838	2	-6	1269,34465	3	-6
10	5	6	898,86054	6	-4	980,38135	5	-3	1112,31125	4	-6	1169,24870	9	-7	1298,62814	9	-10
10	5	5	898,86213	6	-7	980,38155	6	-4	1112,31144	5	-4	1169,24888	7	-4	1298,62814	9	13
10	6	5	932,41669	9	-1	1016,11776	5	-6	1146,39012	7	-1	1203,41851	5	-7	1334,46383	2	-2
10	6	4	932,41669	9	-4	1016,11776	5	-7	1146,39012	7	-1	1203,41851	5	-7	1334,46383	2	-2
10	7	4	972,11342	6	-3	1058,54023	6	-1	1186,69318	8	3	1243,81209	7	-3	1376,80378	3	1
10	7	3	972,11342	6	-3	1058,54023	6	-1	1186,69318	8	3	1243,81209	7	-3	1376,80378	3	1
10	8	3	1018,10156	6	-3	1107,31223	2	0	1233,21300	4	-2	1290,41281	2	-1	1425,61869	19	2
10	8	2	1018,10156	6	-3	1107,31223	2	0	1233,21300	4	-2	1290,41281	2	-1	1425,61869	19	2
10	9	2	1070,02718	5	1	1162,46899	3	3	1285,94526	2	4	1343,20140	2	4	1480,88249	4	6
10	9	1	1070,02718	5	1	1162,46899	3	3	1285,94526	2	4	1343,20140	2	4	1480,88249	4	6
10	10	1	1128,18521	4	-3	1223,97525	4	5	1344,89328	1	1	1402,17781	2	-3	1542,56909	-	3
10	10	0	1128,18521	4	-3	1223,97525	4	5	1344,89328	1	1	1402,17781	2	-3	1542,56909	-	3

Δ – значение экспериментальной погрешности в единицах 10^{-5} см^{-1} (Δ отсутствует в случаях когда верхние уровни энергии были определены из одного перехода);

δ – разность $E^{\text{exp}} - E^{\text{calc}}$ также в единицах 10^{-5} см^{-1} .

Приложение В
(обязательное)
Раздел на иностранном языке

Раздел 2
Объект и методы исследования

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Глушков Петр Алексеевич		

Консультант школы отделения (НОЦ): Отделение экспериментальной физики

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Лаптев Роман Сергеевич	К.Т.Н.		

Консультант – лингвист отделения ОИЯ школы: ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Лахотюк Любовь Андреевна	-		

2 Object and methods of research

2.1 Description of C₂H₃D molecule

Often scientists use auxiliary theories when studying complex objects. One such interdisciplinary theory is symmetry theory. Its methods have found wide application in crystallography and molecular dynamics [17]. Symmetry of molecules is used for both classification and molecular processes that ultimately affect the spectra of molecules under study. The most comprehensive and detailed information on molecular symmetry is reflected in Hertzberg's [18]. Symmetry theory as applied to molecular spectroscopy was further developed when high-resolution spectra techniques appeared. New elements were added, such as group types, etc. [19]. Thus, symmetry theory, which allows the analysis of fine and superfine structures of spectra, finds wide application in modern research in molecular spectroscopy and, in particular, in the study of various ethylene isotopologues [20–23]. Symmetry theory methods were also applied in this work, the necessary information about the isotopologue is presented which is the object of the study.

The C₂H₃D molecule is an asymmetric top molecule. This means that the condition $A < B < C$ is fulfilled and the asymmetry parameter $\kappa \simeq -0.894$ (calculated as $(2B - A - C) / (A - C)$, where A , B and C are rotational parameters defined by the principal moments of inertia of the molecule in the Cartesian coordinate system with its origin in the center of mass). The symmetry group of the molecule is isomorphic to the point symmetry group C_s . This means that using initial molecular symmetry group for the molecule leads to the same result as using point symmetry group C_s . More details about point and molecular symmetry groups are given in [24]. Figure 2.1 presents a schematic representation of the monodethered ethylene molecule C₂H₃D. It should be noted that the axes of the coordinate system coincide with the principal axes of inertia. For the asymmetrically substituted isotopologue under consideration, the z -axis is neither the axis of symmetry nor the principal axis.

More details about the symmetry of the molecule are given in the table 2.1. Columns 2, 3 contain characters of irreducible representations of the symmetry group C_s . Columns 4 and 5 contain the symmetries of the dimensionless vibrational coordinates q_λ , the components of the angular momentum operators J_α and the components of the matrix of the directional cosines $k_{Z\alpha}$. The last column contains the components of the angular momentum and directional cosines corresponding to the

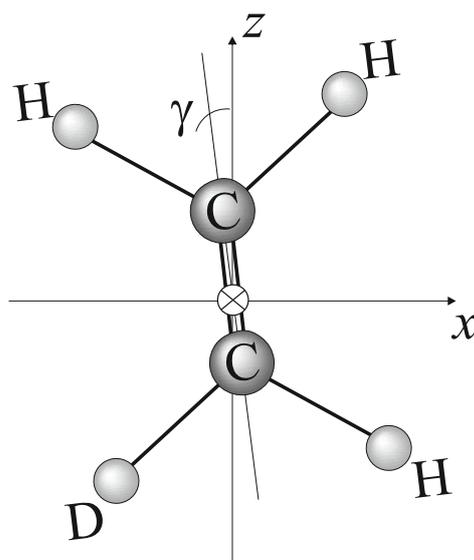


Figure 2.1 – Schematic representation of the C_2H_3D molecule in the I^r -representation

I^r -representation of the asymmetric top.

Table 2.1 – Symmetry types and characters of irreducible representations of the symmetry group C_s (as applied to the molecule C_2H_3D)

Representation	E	$\sigma(xy)$	Vibrational coordinates	Rotational parameters	Rotational parameters
1	2	3	4	5	6
A'	1	1	$q_1, q_2, q_3, q_5, q_6, q_9, q_{10}, q_{11}, q_{12}$	J_z, k_{Zz}	J_y, k_{Zy}
A''	1	-1	q_4, q_7, q_8	J_x, k_{Zx}, J_y, k_{Zz}	J_x, k_{Zx}, J_z, k_{Zz}

1. Hybrid bands in which transitions of a - and b -types are possible. Bands formed by transitions to excited states of symmetry A'' . Selection rules for such bands: $\Delta J = 0, \pm 1$; ΔK_a - any; ΔK_c - odd.
2. The c -type bands are formed by transitions from the ground state to the excited symmetry A' with selection rules: $\Delta J = 0, \pm 1$; ΔK_a - odd; ΔK_c - even.
3. In addition, transitions of the so-called d -type also occur in the ethylene

isotopologue under consideration. These appear because of the strong resonance between the upper states of the hybrid A'' bands and the A' bands. The selection rules for this type of transitions are as follows: $\Delta J = 0, \pm 1$; ΔK_a and ΔK_c are even.

To determine the selection rules it is necessary to determine the band type. The latter is determined by the nonzero matrix elements of the directional cosines k_{Zz} , k_{Zx} and k_{Zy} for types a , b or c , respectively. The nonzero elements are defined by means of the direct product (denoted as \otimes) of the irreducible representations of the point symmetry group C_s of the states in consideration, which gives, as described in the already mentioned paper 2.1, the resulting symmetry of the directional cosine elements $\Gamma(k_{Z\alpha})$. In general, this can be written down as follows:

$$\Gamma(k_{Z\alpha}) = A'' \otimes \gamma^{v_1} \otimes \gamma^{v_2}, \quad (2.1)$$

where γ^{v_1} is the symmetry of the lower possible vibrational state, in this case it is the main vibrational state for which $\gamma^{v_1} = A'$;

γ^{v_2} is the symmetry of the upper vibrational state, i.e. the considered fundamental band.

Thus, it can be shown that transitions from the ground state to symmetry states A' , and with them the corresponding bands, will lead to the resulting symmetry $\Gamma(k_{Z\alpha}) = A'$, which, according to the table 2.1, correspond to nonzero matrix elements k_{Zy} . This allows us to conclude about the c -type of such bands and the corresponding selection rules. The symmetry bands A'' turn out to be hybrid, with transitions of a — and b -types.

2.2 The effective Hamiltonian model

According to the stated objective of this work, it is required to determine the parameters of the effective Hamiltonian of the molecule. In this subsection the concept of the effective Hamiltonian will be introduced and its parameters and role in the research will be described in detail.

Any quantum systems are generally described by the well-known Schrödinger equation. This is a basic equation of quantum mechanics, defining the change of a quantum system with time:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad (2.2)$$

where i – imaginary unit;

\hbar – reduced Planck's constant;

ψ – wave-function of a system;

t – time;

\hat{H} – Hamilton operator of the system.

Moreover, if \hat{H} does not depend on time, it coincides with the total energy operator of the system, which includes the kinetic and potential energies. Similarly, the total energy operator, as well as Hamiltonian operator when it does not depend on time, consists of operators of kinetic (\hat{T}) and potential (\hat{V}) energies:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.3)$$

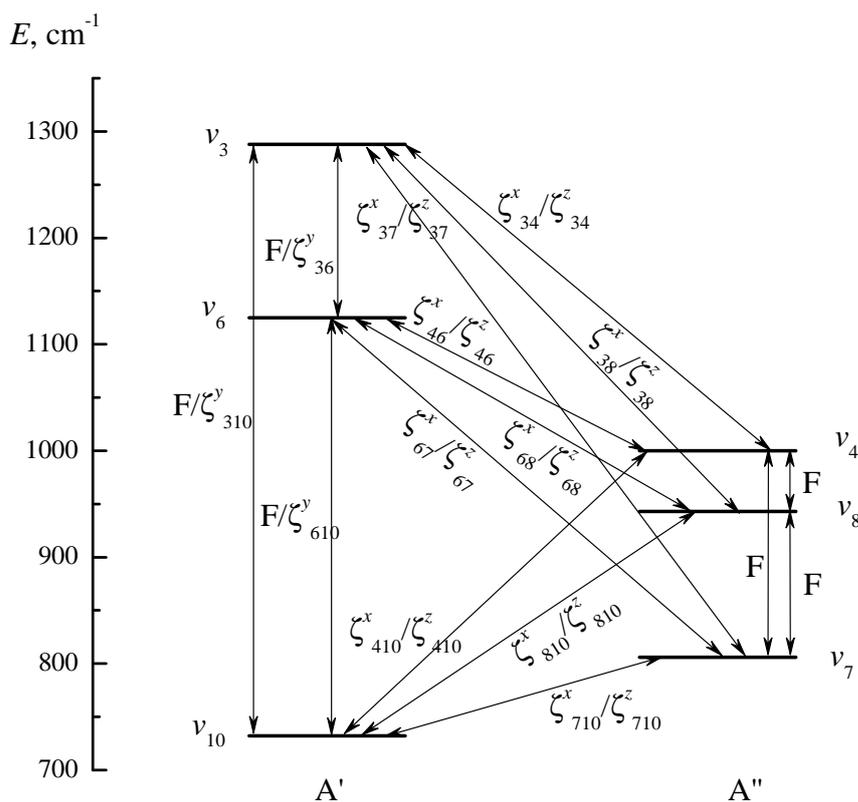


Figure 2.2 – Schematic of resonances between energy levels in the 700-1300 cm^{-1} range of the $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ molecule

The system considered in the present paper is time independent, hence the operator describing the energy of the system will be identical to the Hamiltonian. As

indicated earlier, the considered spectrum range of the molecule C₂H₃D is interesting for the strongly interacting bands ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10} , which are located in a narrow range of wave numbers. A scheme of resonances between the five energy states under consideration and with an additional state ($v_3 = 1$) is shown in figure 2.2 for illustration.

As a consequence, such a system requires a suitable energy description and hence a suitable Hamiltonian model. In the general case, in the presence of resonant interactions, the effective Hamiltonian has the form [25–28]:

$$H^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v} | H^{v\tilde{v}}, \quad (2.4)$$

where $H^{\text{vib.-rot.}}$ – effective vibrational-rotational Hamiltonian;

v, \tilde{v} – interacting vibrational states;

$H^{v\tilde{v}}$ – Hamiltonian matrix elements.

The diagonal contributions in the expression (2.4) can be expressed as the Watson Hamiltonian:

$$\begin{aligned} H^{vv} = E^v + & \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + \\ & + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + \\ & + h_J^v J^4]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + \\ & + L_J^v J^8 + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + \dots, \end{aligned} \quad (2.5)$$

where E^v – band center;

J – full angular momentum operator defined in the molecularly fixed coordinate system;

J_α – components of the angular momentum operator defined in the molecularly fixed coordinate system;

$$J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2;$$

$[\dots, \dots]_+$ – anticommutators;

A^v, B^v and C^v – effective rotational constants of the vibrational state (v);

$\Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v, \delta_K^v, \delta_J^v, H_K^v, H_{KJ}^v, H_{JK}^v, H_J^v, h_K^v, h_{JK}^v, h_J^v, L_K^v, L_{KKJ}^v, L_{JK}^v, L_{KJJ}^v, L_J^v, l_K^v, l_{KJ}^v, l_{JK}^v, l_J^v$ – centrifugal distortion coefficients of various orders.

The non-diagonal contributions, well described in [29], will be different depending on the symmetry of the interacting states. For states of the same symmetry

$$H^{v\tilde{v}} = H_F^{v\tilde{v}} + H_{C_y}^{v\tilde{v}} \quad (v \neq \tilde{v}), \quad (2.6)$$

where

$$\begin{aligned} H_F^{v\tilde{v}} = & v\tilde{v} F_0 + v\tilde{v} F_K J^2 + v\tilde{v} F_J J^2 + v\tilde{v} F_{KK} J_z^2 + v\tilde{v} F_{KJ} J_z^2 J^2 + v\tilde{v} F_{JJ} J^4 + \dots \\ & + v\tilde{v} F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + v\tilde{v} F_{Kxy} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + v\tilde{v} F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

and

$$H_{C_y}^{v\tilde{v}} = iJ_y H_{(1y)}^{v\tilde{v}} + iH_{(1y)}^{v\tilde{v}} J_y + [J_x, J_z]_+ H_{(2y)}^{v\tilde{v}} + H_{(2y)}^{v\tilde{v}} [J_x, J_z]_+ + \dots \quad (2.8)$$

For interacting states of different symmetries, the expression for the non-diagonal contributions is

$$H^{v\tilde{v}} = H_{C_z}^{v\tilde{v}} + H_{C_x}^{v\tilde{v}} \quad (v \neq \tilde{v}), \quad (2.9)$$

where

$$H_{C_z}^{v\tilde{v}} = iJ_z H_{(1y)}^{v\tilde{v}} + [J_x, J_y]_+ H_{(2z)}^{v\tilde{v}} + H_{(2z)}^{v\tilde{v}} [J_x, J_y]_+ + \dots \quad (2.10)$$

and

$$H_{C_x}^{v\tilde{v}} = iJ_x H_{(1x)}^{v\tilde{v}} + iH_{(1x)}^{v\tilde{v}} J_x + [J_y, J_z]_+ H_{(2x)}^{v\tilde{v}} + H_{(2x)}^{v\tilde{v}} [J_y, J_z]_+ + \dots \quad (2.11)$$

It is also worth noting that in the expressions (2.8), (2.10) and (2.11)

$$\begin{aligned} H_{(i\alpha)}^{v\tilde{v}} = & \frac{1}{2} v\tilde{v} C^{(i\alpha)} + v\tilde{v} C_K^{(i\alpha)} J_z^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_J^{(i\alpha)} J^2 + v\tilde{v} C_{KK}^{(i\alpha)} J_z^2 + v\tilde{v} C_{KJ}^{(i\alpha)} J_z^2 J^2 + \\ & + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJ}^{(i\alpha)} J^4 + v\tilde{v} C_{KKK}^{(i\alpha)} J_z^6 + v\tilde{v} C_{KKJ}^{(i\alpha)} J_z^4 J^2 + v\tilde{v} C_{KJJ}^{(i\alpha)} J_z^2 J^4 + \\ & + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJJ}^{(i\alpha)} J^6 + \dots \quad (\alpha = x, y, z), \end{aligned} \quad (2.12)$$

F – Fermi type resonance interaction parameters between energy states;

$C = 2B\zeta$ Coriolis-type resonant interaction parameters.

Thus, this subsection fully describes the theoretical model for describing the energy structure of a molecule, the improvement of the parameters of which is the

objective of this work.

2.3 Parameters of Coriolis interactions

The previous subsection gives an idea of the variety of parameters of the effective Hamiltonian model (2.4) – (2.12), which takes into account the set of interactions between vibrational-rotational states of different vibrational states. All these interactions should be taken into account in the described model, however, due to a large number of such interactions, the model takes into account a large number of corresponding parameters as well. The latter in turn makes it very difficult to determine these parameters numerically. In this case it is common practice to fix some model parameters with known values in order to exclude them from the procedure of numerical determination, thus making the task easier and improving the determination of other, not fixed parameters. For fixing some parameters, of course, it is necessary to have reliable information about their values. This is where the role of the intramolecular potential function described in the introduction comes into play: knowing the quadratic intramolecular potential function parameters obtained in [30] for the molecule, we are able to calculate the parameters of the Coriolis interactions included in (2.11). It is worth noting here that the intramolecular potential function is independent of the isotopic changes of the molecule, i.e., it is universal for all isotopologues of the molecule. The coriolis interaction parameters calculated on this basis are given in column 2 of the table 2.2. The use of intramolecular potential function data thus by itself made it possible to determine some of the parameters and reduce the burden on numerical procedures, which facilitated the accurate determination of the remaining parameters.

2.4 Experimental methods for high-resolution spectrum registration

The device that allows to obtain the dependence of the radiation flux density on the spectral components on the energy characteristics of the radiation is called an optical spectrometer. In the case of spectrometry in the infrared region, this energy characteristic is the wave number $\tilde{\nu}$, defined as the inverse value to the wavelength of radiation $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Such dependencies are called spectra from their general definition.

A separate type of spectrometer is Fourier spectrometers, where the electrical signal from the photodetector undergoes a Fourier transform to generate a spectrum.

Fourier spectrometers are superior to other so-called "classical" (slit, diffrac-

Table 2.2 – Parameters of Coriolis interactions $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ of the C_2H_3D molecule, calculated from [30] data on the quadratic part of the intramolecular potential function

α	λ	μ	Value, cm^{-1}	α	λ	μ	Value, cm^{-1}
	1		2		1		2
y	3	10	0.1855	x	10	8	2.1020
y	3	6	0.4512	z	10	8	-0.2945
x	3	7	0.6043	x	10	4	1.0975
z	3	7	1.7488	z	10	4	1.5605
x	3	8	-0.0983	x	6	7	-0.2227
z	3	8	-1.5643	z	6	7	1.7403
x	3	4	0.4269	x	6	8	0.1209
z	3	4	1.9100	z	6	8	-2.9855
x	10	7	-0.9359	x	6	4	-0.6790
z	10	7	2.6224	z	6	4	-1.1293
y	10	6	-0.0343				

tion, and prism) spectrometers in the following respects:

1. Spectra registration speed. Fourier spectrometers are capable of registering a spectrum in a time of up to 0.01 s.
2. A large number of spectral elements recorded with high resolution. For example, in molecular spectroscopy problems, information on large ranges of absorption spectra is often needed (see, e.g., [31]). In such cases, only with the help of Fourier spectrometers the necessary study can be carried out.
3. The possibility of recording extremely small signals. In cases of studying, for example, a rare isotopologue of a molecule, when the concentration of the sample is small and its increase is not possible, the absorption signal will be so small that "classical" spectrometers would not be able to register it in foreseeable time. Fourier spectrometers are then able to register the necessary spectrum in a short time.

Also one of the advantages of Fourier spectrometers is a wide range of radiation suitable for work: from 5 cm^{-1} to 50000 cm^{-1} . Although they can be used most

effectively in the IR region, which is conventionally divided into near, middle, and far fields.

2.4.1 Schematic diagram of the Fourier spectrometer

The basic part of the Fourier spectrometer, as usual, is the Michelson interferometer, set up in such a way as to obtain interference bands of equal slope. In general, any scheme in which interference is realized can be used as the basis of the Fourier spectrometer, but it is the Michelson interferometer device that seems convenient due to the possibility of fine adjustment of the difference in the optical beams of the beams. Principle optical scheme of the Fourier spectrometer is shown in Figure 2.3.

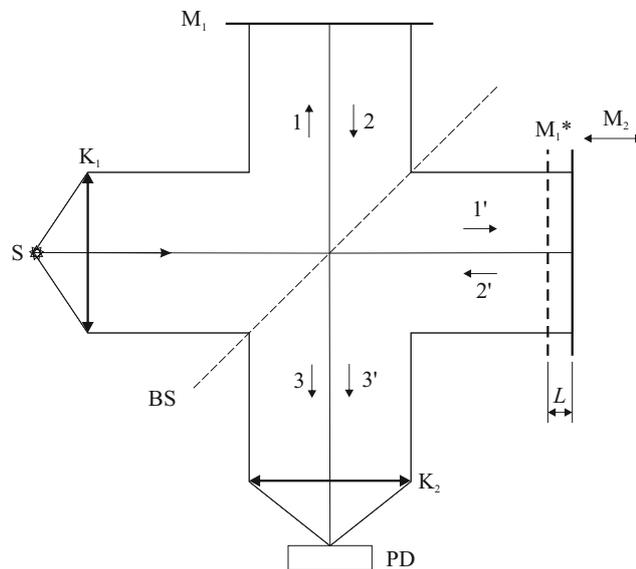


Figure 2.3 – Schematic diagram of a Fourier spectrometer based on a Michelson interferometer

The principle of operation can be described as follows: in the ideal case the radiation source S is a point source (real sources will be described later) and its radiation focused in K_1 (input collimator) is divided into two beams, hitting a plane-parallel plate BS (beamsplitter). The first beam (in the figure 2.3 is marked as 1) is reflected from the beam splitter and hits the mirror M_1 and is reflected back. The second beam (in figure 2.3 denoted as 2) passes through the beamsplitter and hits mirror M_2 . After reflection from mirrors the beams again get on a beam splitter where again they are divided. For consideration of the mechanism of work after this division we will

be interested in beams which have gone to the photodetector (the photodetector is designated as PD, beams 3 and 3'). The main element which allows us to obtain the interferogram is the mirrors, namely the mobility of the mirror M_2 .

The possibility to change the distance L between the mirror M_2 and the image of the first mirror M_1^* (formed by the beam splitter), allows to control the optical difference Δ , which together with the coherence of waves 3 and 3' leads to interference of the latter. To observe the interference pattern in this case, the planes M_1^* and M_2 must be strictly parallel to each other. Then in the focal plane of the lens (designated as K_2) it is possible to register this picture – that is where photodetector is installed.

We should note a number of assumptions and idealizations made when describing the operation of the device. Firstly, the source of radiation was considered as a point, and secondly, the radiation of the source passing through the collimator becomes an ideal parallel beam, and the difference of path of all beams is the same. The focus of the radiation also occurs at the exit point. In the real case of an extended light source and divergent light beams in the focal plane there is an interference pattern of equal inclination in the form of a system of concentric rings.

2.4.2 Basics of Spectrum Construction

It is also necessary to describe the procedure for forming the spectrum of radiation in the ideal case, with the possibility of unlimited movement of the mirror M_2 with the Fourier spectrometer. We mean that the case is ideal in the sense that the radiation source is point, monochromatic, and the corresponding wave number ν . Also, the beam splitter in the ideal case does not absorb the incident radiation, but refracts and reflects the radiation in equal proportions. Thus, the incident radiation is divided into two waves equal in amplitude. As a result, when these waves (3 and 3' in figure 2.3) hit the photodetector, the total radiation may increase or decrease, depending on the difference in path determined by the moving mirror. Accordingly, as the moving mirror moves (so that its velocity is constant and directed along the normal to the plane of the mirror itself), the beam passing through the source point can be described as follows:

$$\Phi_{PD}(\Delta) = \frac{\Phi_{\nu 0}}{2} + \frac{\Phi_{\nu 0}}{2} \cos 2\pi\nu\Delta = \frac{1}{2}\Phi_{\nu 0} + \frac{1}{2}A_{\nu}(\Delta), \quad (2.13)$$

where $\Phi_{\nu 0}$ – monochromatic radiation flux at the input;

$2\pi\nu\Delta$ – phase difference of waves 3 and 3' at the focal point at the device output;

$\Delta = \Delta(t)$ – optical path difference of interfering waves, linearly dependent on time.

The second term in the formula (2.13) depends on the optical path difference and, therefore, on time:

$$A_\nu(\Delta) = A_0 \cos 2\pi\nu\Delta = A_0 \cos 2\pi\nu 2ut = A_0 \cos 2\pi ft = \hat{A}_\nu(t). \quad (2.14)$$

where A_0 – modulation amplitude (constant);

$f = \frac{\nu\Delta}{t}$ – modulation frequency at the output, depending on the speed of movement of the mirror \vec{u} and the wave number ν .

Thus, the flux of monochromatic source radiation at the output of the spectrometer is modulated in time, and each spectral component, characterized by its own wave number corresponds to its own interference cosine.

Of course, when the radiation will be non-monochromatic, which is always the case in practice, the total radiation flux for a given range of wave numbers from ν_1 to ν_2 will be:

$$\Phi_{\text{PD}}(\Delta) = \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_{\nu 0}(\nu) d\nu + \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_{\nu 0}(\nu) \cos 2\pi\nu\Delta d\nu = \frac{1}{2}\Phi_0 + \frac{1}{2}A(\Delta), \quad (2.15)$$

where $\Phi_{\nu 0}(\nu)$ – optical spectrum, spectral density of radiation.

In fact, only the second term in the expression (2.15) is called an interferogram due to sufficient information to reconstruct the optical spectrum. As a result, for the interferogram registered on the photodetector the expression is written:

$$A(\Delta) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_{\nu 0}(\nu) \cos 2\pi\nu\Delta d\nu. \quad (2.16)$$

2.4.3 Scanning methods

In general, the functional scheme of the Fourier spectrometer directly depends on the way of scanning the optical difference by the mirror, i.e. the way of moving the mirror.

At the beginning of its history, Fourier spectrometers moved the mirror using conventional screw drives. The process was slow and continuous, and the interfero-

gram was defined as:

$$\hat{A}(t) = \frac{1}{u} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(t) \cos(2\pi ft) df, \quad (2.17)$$

where f – low modulation frequency, as in (2.14).

In such cases, low-frequency noise begins to play a large role in the obtained spectrum, which leads to the need for additional amplitude modulation, which ultimately has a negative impact on the measurement as a whole.

In order to improve the efficiency of measurement, in attempts to create high-resolution spectra currently used in research, the method of step scanning of the interferogram, or discrete scanning, was used. In this case the moving mirror is mounted on a carriage with a micrometer screw, which is driven by a stepping motor. In order to suppress a constant component in the signal registered by the photodetector in step-scanning systems the signal is additionally modulated by small oscillations of the moving mirror with the frequency most suitable for the used photodetector (so called phase modulation).

In the high-resolution Fourier spectrometers currently in use, the interferogram scanning is continuous, as it was originally, but technology allows the process to be made fast enough so that amplitude and phase modulations are no longer necessary. However, an additional laser, such as a helium-neon laser ($\lambda = 632.8$ nm), is used to fully control the speed of the moving mirror and the resulting beam difference. In order to control the motion of the mirror with this laser it is necessary to integrate it into the circuit so that its beam hits the same interferometer. Preliminarily the beam splitter in such circuit should be supplemented with a special coating to work with visible radiation. At present this method of controlling the speed of mirror movement is used, for example, in Bruker Fourier spectrometers. A schematic diagram with control of the mirror velocity in a specific model of Bruker Optics IFS 66V is presented in figure 2.4.

In the case of this model, two different photodetectors (PD_{L1} and PD_{L2} in Figure 2.4) are used. The laser radiation falling on them is pre-shifted in phase by $\pi/2$ due to the beam splitter BS. In this case it is even possible to trace the direction of motion of the mirror together with the absolute value of the path difference.

Of course, this is not the only way to trace the direction of the mirror. You

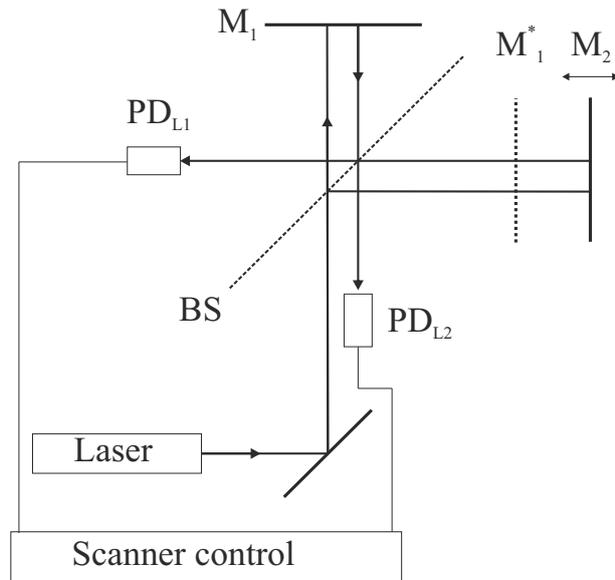


Figure 2.4 – Schematic of the control of the position of the moving mirror in the Fourier spectrometer. The optical paths to and from the mirrors are separated for clarity.

can also use a polarizer in conjunction with a quarter-wave plate ($\lambda/4$) to split the beam at the exit of the interferometer into two flat-polarized and record them on two photodetectors. Such a scheme is already used by the manufacturers of PerkinElmer spectrometers. However, this design is subject to some errors in determining the difference in travel due to the temperature drift of the quarter-wave plate.

Calibration of spectrometers, due to the nonideality of their work in reality, is also carried out at the expense of interferogram registration. Calibration of the wave number scale is carried out at one of the last stages of production. For this purpose known values of positions of atmospheric water vapor absorption lines are used. In cases where better resolution is required, CO vapor is used. Such measures are necessary due to the fact that the laser beam diverges during propagation and eventually becomes not parallel to the interferometer axis. Finally, in practice, after calibration, the value ν_r is the "real" value of the laser wave number in the instrument. This value is used further in all the operation of the device.

2.4.4 Optical materials of the Fourier spectrometer

One of the main elements in the spectrometer device is the beamsplitter. The most popular materials used to create beam splitters are Si, SiO₂, KRS-5, NaCl and

KBr. An important characteristic of the materials for the beamsplitter is the range of transparency, the range of wavelengths (wave numbers) in which the material transmits radiation. In addition, hygroscopicity - the ability to absorb water vapor - is also taken into account. Because of the latter property, not many materials can be used for beam splitters as well as for cuvettes and other parts of the spectrometer. The temperature resistance of the materials is also taken into account, for example, KBr is resistant to temperatures up to 300°C and NaCl up to 400°C. For more detailed characteristics of the optical materials used in the spectrometers, see Table 2.3

Table 2.3 – Parameters of basic optical materials

Material	Range of transparency, cm^{-1}	Refractive index at 1000 cm^{-1}	Losses due to single reflection, %	Knoop hardness
SiO_2	57000-2800	1.42	3.3	461
Si	10000-100	3.42	30	1150
NaCl	28000-700	1.49	4.5	15
KBr	33000-400	1.52	4.5	7
KRS-5	16000-200	2.37	17	40
CaF_2	66000-1200	1.39	2.8	158

2.4.5 Radiation sources and detectors

Real experiments to record absorption spectra are carried out using continuous sources. The radiation of such sources is continuous over a large range of wave numbers, they are close to the model of an absolute black body.

A tungsten string lamp is used in the near-infrared range, but a globalar is used extensively in the mid- and far-field ranges. A globalar is a rod with a silicon carbide (SiC) mass content of over 95%. During operation, the rod heats up to temperatures of the order of 1200-1400 K, which necessitates a cooling system for the spectrometer.

A low-pressure Hg-Arc mercury lamp is also sometimes used for the far infrared range. This is used when it is necessary to investigate the range up to inverse centimeters. A comparison of the spectral densities of the sources is shown in Figure 2.5.

As usual, photodetectors are devices capable of converting infrared radiation incident on them into an electrical signal for further processing. Sensitivity and range are among the main characteristics of such devices that influence the decision on their

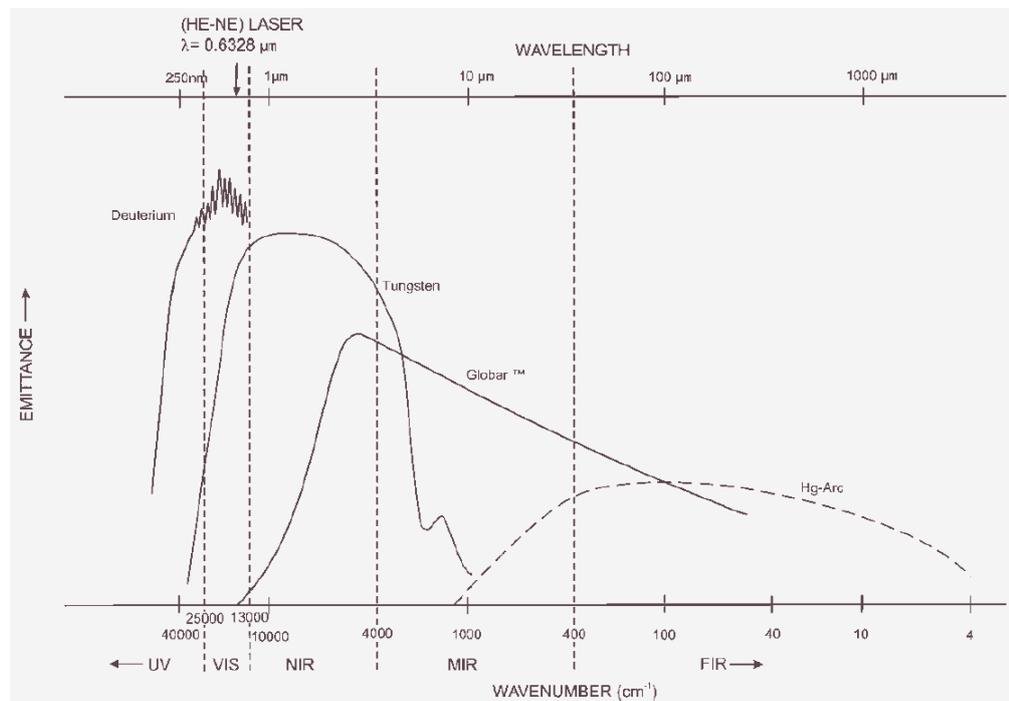


Figure 2.5 – Spectral flux densities of some sources [32].

use. However, within the framework of Fourier spectrometers, receivers should also have additional characteristics due to the features of Fourier spectrometers, namely, hitting all the radiation at once to the photodetector and recovery of the spectrum through the Fourier transform.

Firstly, the receiver must have a large dynamic range due to the large dynamic range of interferograms (up to 10^6).

Secondly, you need a sufficiently high linearity of the receiver, even with large signals. Otherwise, the nonlinearity of the response will lead to a redistribution of energy across the spectrum, which will lead to the appearance of various artifacts in the spectrum.

Thirdly, to realize multiplexing, the spectral broadening of the photodetector is taken into account; otherwise, when recording the spectrum in a wide range, it will be necessary to conduct the experiment several times, each time changing the photodetector. To ensure broadening, a combination of materials is often used when creating photodetectors, such as HgCdTe/InSb (range $400\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$). Also, due to the lack of a constant modulation frequency, the photodetector must have a fast response, otherwise known as modulation frequency broadband ($f = \nu\Delta/t$).

As for the usual characteristics of photodetectors, their sensitivity U_v (in the case when the output signal is a voltage) is defined as

$$U_v = \frac{U_c}{\Phi}, \quad (2.18)$$

where U_c – effective voltage drawn from the detector load;
 Φ – amplitude of the sine-modulated radiation flux.

RMS value of the noise voltage:

$$\sqrt{U_N^2} \quad (2.19)$$

Also manufacturers of Fourier spectrometers introduce various parameters on which it is possible to divide and classify photodetectors. Among them are the specific detectability, its inverse threshold of sensitivity, etc.

To summarize, a Fourier spectrometer is a powerful instrument with a rich history that enables high-precision research, the need for which is significant. At the moment, companies such as Bruker, for example, are actively manufacturing both laboratory and industrial Fourier spectrometers, along with other optical instruments, which brings them profit. One of the leading models of laboratory Fourier spectrometer at the moment is Bruker's IFS 125HR. Many molecular spectroscopy studies (e.g. [33–35]) are performed on it. It is worth saying that this model was released relatively recently, in 2016, which indicates active developments in the field of Fourier spectrometers. In the future, technical improvements of the models are expected, which will open up new opportunities for research in molecular spectroscopy and other fields of science.

2.5 Combination differences method

After recording the absorption spectrum of a molecule, it is necessary to analyze it in order to identify the lines and obtain experimental information about their positions. The method that allows the analysis of the absorption spectrum and is used in this work is the method of combination differences.

The method is based on knowledge of the levels of the ground vibrational state. Its structure is usually well known, in view of the analysis of the absorption spectrum of the molecule in the microwave range. As one could see, the selection rules indicate the presence of several transitions to a single excited vibrational-rotational level from several rotational levels of the ground vibrational state, which is illustrated in figure 2.6.

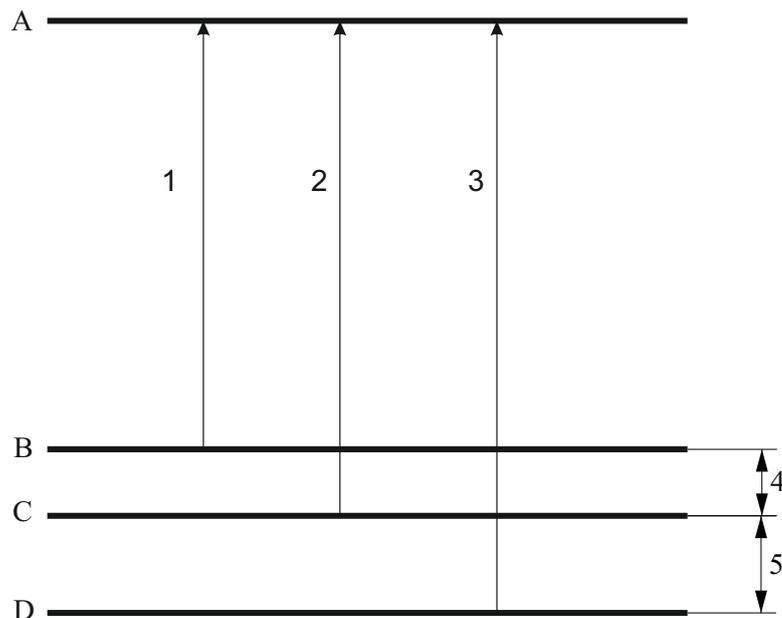


Figure 2.6 – Schematic example of the combination difference method for the case of three transitions from the rotational levels of the ground vibrational state to one level of the excited vibrational state.

The task is to find the energy of the excited vibrational state (A in figure 2.6). From the results of microwave spectroscopy and other studies in this field, the energies of excited levels of the ground vibrational state (B, C, D in figure 2.6) are well known, and the energies of transitions from levels B, C and D to level A (transitions marked as 1, 2 and 3 in figure 2.6) should be obtained with high accuracy from experiment. As Figure 2.6 well illustrates, the relative difference between the energies of transitions 1, 2, and 3 will correspond to that between levels B, C, and D (4 and 5 in Figure 2.6). Values 4 and 5 are known due to fame of levels B, C, and D.

It follows from the above reasoning that a search in the spectrum of three lines (in the described case) with a difference in position on the energy scale equal to values 4 and 5 will give information about the energies of transitions 1, 2, and 3, from which the energy of the upper level A can be calculated. It is clear that in reality this problem is many times more complicated. Firstly, a search through the spectrum of lines with such a difference in positions will yield not just one set of three suitable transitions, but a reasonable selection of them among which one should choose the most suitable ones. Secondly, an exact match of the line position difference with values 4 and 5 is extremely unlikely. It is always necessary to set some search accuracy d , the choice

of which also needs to be justified.

Nevertheless, the general description of the combination difference method gives an idea of its implementation. Of course, it should also be noted that high-resolution absorption spectra include tens of thousands of lines, which dictates the need to implement this method on a computer.