

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 молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях: диоксид хлора

УДК 539.194:544.17:661.8'022-12:661.41

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Какаулин Алексей Николаевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Громова Ольга Васильевна	к.ф.-м.н., PhD		

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	Способностью 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	Какаулин Алексей Николаевич

Тема работы:

Исследование колебательно-вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях: диоксид хлора	
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 ClO_2 • Спектр высокого разрешения поглощения молекулы ClO_2 • Спин-колебательно-вращательный гамилтониан • Параметры (101) и (001) колебательного состояния молекулы ClO_2 • Метод комбинационных разностей
--	---

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• Интерпретация спектра высокого разрешения молекулы ClO_2 в диапазоне $700\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ и $1985\text{-}2090\text{ см}^{-1}$• Определение параметров эффективного гамильтониана, описывающего нижние колебательные состояния ($\nu_3=1$), ($\nu_1=\nu_3=1$) молекулы ClO_2• Социальная ответственность• Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение• Заключение
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Рисунок 3.1 – Схематическое представление свободного радикала Cl_2.</p> <p>Рисунок 3.2 – Часть метода комбинационных разностей, изображающая переходы с P-, Q- и R-ветвей на одно общее возбужденное состояние J, называемое J'.</p> <p>Рисунок 3.3 – Пример использования «расчески».</p> <p>Рисунок 4.1 – Исследуемый спектр полосы ν_3 молекулы ClO_2.</p> <p>Рисунок 4.2 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для R-ветви полосы ν_3 молекулы ClO_2.</p> <p>Рисунок 4.3 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для Q-ветви полосы ν_3 молекулы ClO_2.</p> <p>Рисунок 5.1 – Исследуемый спектр полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2.</p> <p>Рисунок 5.2 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для R-ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2.</p> <p>Рисунок 5.3 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для P-ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2.</p>

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Гавриловна, доцент ОСГН
Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович, профессор ООД
Иностранный язык	Лахотюк Любовь Андреевна, старший преподаватель ОИЯ
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
2. Общая информация о молекуле диоксида хлора и ее изотопологах,	
3. Методы теоретического исследования спектров молекул	

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Какаулин Алексей Николаевич		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ01	Какаулин Алексей Николаевич

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»:	
Определение положений линий и параметров эффективного гамильтониана состояний (101) и (001) молекулы ClO_2	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	Какаулин Алексей Николаевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ01	Какаулин Алексей Николаевич

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 молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях: диоксид хлора»**

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования: колебательно-вращательный спектр молекулы диоксида хлора. 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	Какаулин Алексей Николаевич		

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 спектров высокого разрешения молекулы ClO ₂	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	Громова Ольга Васильевна	к.ф.-м.н., PhD		

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 118 с., 16 рис., 34 табл., 78 источников, 4 прил.

Ключевые слова: ClO_2 , спектроскопия высокого разрешения, молекула в несинглетных электронных состояниях, модель эффективного гамильтониана, диоксид хлора.

Объектом исследования является энергетическая структура диоксида хлора. Предметом исследования являются спектры поглощения молекулы диоксида хлора в диапазоне $700\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ и $1985\text{-}2090\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы ν_3 , $\nu_1 + \nu_3$.

Целью данной работы является изучение тонкой структуры спектров полосы $\nu_1 + \nu_3$, ν_3 молекулы диоксида хлора.

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 центробежных эффектов и спин-вращательных взаимодействий шестого порядка малости по вращательным операторам

Исследованы спектры высокого разрешения полос $\nu_1 + \nu_3$ и ν_3 молекулы ClO_2 . Для анализа использовалась модель эффективного гамильтониана, которая использует эффекты центробежного искажения более высокого порядка как в части вращения, так и в части спин-вращения и позволяет выйти далеко за рамки предыдущего анализа. Было проинтерпретировано около 2600 спин-вращательных переходов и получено 1049 спин-вращательных энергий колебательного состояния (101) и 4170 переходов, соответствующих 1646 колебательно-вращательных энергий колебательного состояния (001), что при использовании в качестве исходных данных в процедуре подгонки спектроскопических параметров позволило получить 37 эффективных параметра (энергия колебаний, 22 параметра вращательного и центробежного искажения и 12 параметров спин-вращения), которые воспроизводят 1049 начальных значений спин-вращательных энергий с $d_{\text{rms}} = 2,5 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ колебательного состояния (101) и 1646 спин-вращательных энергий с погрешностью $d_{\text{rms}} = 2,4 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ колебательного состояния (001).

Область применения: физика атмосферы Земли и других планет, атмо-

сферная оптика.

В будущем планируется провести подобное исследование с другими молекулами в несинглетных электронных состояниях.

Оглавление

Содержание	12
1 Введение	14
2 Общая информация о молекуле диоксида хлора и ее изотопологах	16
3 Методы теоретического исследования спектров молекул	21
3.1 Приближение Борна-Оппенгеймера	21
3.2 Элементы теории групп: группа C_{2v}	23
3.3 Эффективный спин-вращательный гамильтониан	25
3.4 Метод комбинационных разностей	30
4 Анализ колебательно-вращательного спектра полосы ν_3 молекулы ClO_2 в районе 700-1650 cm^{-1}	33
5 Анализ колебательно-вращательного спектра полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 в районе 1985-2090 cm^{-1}	39
6 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	45
6.1 Предпроектный анализ	45
6.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .	45
6.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	46
6.1.3 SWOT-анализ	47
6.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	49
6.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	50
6.2 Инициация проекта	52
6.3 Планирование управления научно-техническим проектом	54
6.3.1 Иерархическая структура работ проекта	54
6.3.2 План проект	54
6.4 Бюджет научного исследования	57

6.5	План управления коммуникациями проекта	63
6.6	Реестр рисков проекта	63
6.7	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности	64
6.7.1	Оценка абсолютной эффективности исследования	64
6.7.2	Оценка сравнительной эффективности исследования	69
7	Социальная ответственность	72
	Введение	72
7.1	Производственная безопасность	72
7.1.1	Отклонение показателей микроклимата	72
7.1.2	Превышение уровня шума	74
7.1.3	Повышенный уровень электромагнитных излучений	75
7.1.4	Поражение электрическим током	76
7.1.5	Освещенность	78
7.1.6	Пожарная опасность	81
7.2	Экологическая безопасность	83
7.2.1	Влияние процесса исследования на окружающую среду.	83
7.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	84
7.3.1	Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.	84
7.3.2	Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.	85
8	Заключение	87
9	Список публикаций	88
	Список использованных источников	89
	Приложение А Ненулевые матричные элементы оператора $^{(2)}H^v_{\text{спин-вращ}}$	98
	Приложение Б Ненулевые матричные элементы оператора $^{(4)}H^v_{\text{спин-вращ}}$	99
	Приложение В Ненулевые матричные элементы оператора $^{(6)}H^v_{\text{спин-вращ}}$	100
	Приложение Г Раздел на иностранном языке	101

1 Введение

Современное состояние технологического развития спектроскопии высокого разрешения позволяет получать высокоточные сведения об энергетических стационарных состояниях молекул. Это, в свою очередь, является источником информации о природе вещества, внутримолекулярных взаимодействиях, межатомных расстояниях, углах между связями, энергиях диссоциации, дипольных моментах; полученные спектры позволяют определить качественный и количественный состав смесей веществ, узнать энергетические и геометрические характеристики атомов и молекул, исследовать кинетические параметры и интермедиаты химических реакций и многое другое. Экспериментальная точность увеличилась до возможности получать центры линий отдельных полос с точностью до 10^{-4}см^{-1} . Это создает условия для более точного определения фундаментальных характеристик молекул.

Поскольку все многоатомные молекулы обладают по крайней мере одной инфракрасной (ИК) активной колебательной модой, ИК-спектроскопия является универсальным и важным инструментом для исследования молекулярной структуры и динамики. «Высокое разрешение» в данном контексте означает разрешение спектроскопической тонкой структуры, связанной с изменениями вращательных и даже спиновых и сверхтонких квантовых чисел, которые происходят одновременно с первичным колебательным переходом. Достигнув этого уровня разрешения, можно наблюдать все внутренние молекулярные степени свободы в определенных, четко определенных квантовых состояниях.

Все сказанное относится к любому типу молекул, в том числе и к молекулам с асимметричным волчком. Одной из наиболее практически значимых молекул с асимметричным волчком является молекула диоксида хлора и ее изотопологи.

В связи с вышесказанным **целью** данной работы является изучение тонкой структуры спектров полосы $\nu_1 + \nu_3$, ν_3 молекулы диоксида хлора.

Конкретная реализация выше поставленной цели включает в себя решение следующих **задач**:

- Интерпретация колебательно – вращательного спектра на основе метода комбинационных разностей;
- Определение значений энергий верхних колебательно – вращательных уровней

для состояний ($v_3=1$) и ($v_1=v_3=1$)

- Определение спектроскопических параметров гамильтониана для корректного описания энергетической структуры каждой из исследуемых полос.

Положение, выносимое на защиту: Было показано, что построение модели, позволяющей воспроизводить спектры высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях (на примере молекулы ClO_2 в полосах ν_3 , $\nu_1 + \nu_3$), возможно лишь при учёте центробежных эффектов и спин-вращательных взаимодействий шестого порядка малости по вращательным операторам.

2 Общая информация о молекуле диоксида хлора и ее изотопологах

Хлор имеет большое разнообразие оксидов, которые представляют интерес для фундаментальных аспектов химической связи и электронной структуры, а также в связи с атмосферной химией [1–17]. Два известных изомера диоксида хлора имеют особое значение. Термодинамически несколько более стабильный C_s -симметричный пероксидный радикал хлора (далее Cl–O–O) кинетически довольно нестабилен, так как подвергается реакции расщепления простой связи, где энтальпия реакции $\Delta_R H_0^0$ с образованием ClO₂ также является кинетической энергией активации E_0 , оба примерно равны 19,6 кДж моль [10]. С другой стороны, термодинамически менее стабильный симметричный свободный радикал C_{2v} (или просто диоксид хлора ClO₂ в дальнейшем) кинетически весьма стабилен, поскольку важная реакция расщепления простой связи с образованием ClOO имеет энергию активации (примерно равную энтальпии реакции), которая довольно велика (E_0 247 кДж моль [18]). Энергия активации для изомеризации в ClOO или для диссоциации в термодинамически благоприятный продукт Cl+O₂, как было рассчитано, имеет такую же большую величину [19]. Таким образом, изомер OClO был предметом довольно многих спектроскопических фотохимических и кинетических исследований как довольно стабильный свободный радикал с небольшой тенденцией к димеризации в очень слабо связанный Cl₂O₄ в газовой фазе. Действительно, оказалось, что OClO является важным видом в нескольких контекстах. Примечательно, что ранние исследования реакций ClO с ClO с помощью импульсного фотолиза включали различные простые оксиды хлора [20].



Авторы работ [14, 15] предположили, что оксиды хлора участвуют в разрушении стратосферного озонового слоя, в частности, посредством катали-

ческого цикла [16].



Чистым эффектом является разрушение озона в соответствии с



Хотя ClO_2 не принимает непосредственного участия, это молекула-резервуар, образованная реакцией (2.4) и аналогичной реакцией с BrO :



Этот резервуар накапливается во время полярной ночи (зимой) и приводит к фотохимическому производству ClO , включая изомеризацию в $ClOO$, в соответствии с приходом полярного солнечного света:



$ClOO$ может войти в каталитический цикл через (2.6). Таким образом, в атмосфере Земли виден спектр ClO_2 с длительной и доминирующей прогрессией в полностью симметричном колебании ν_1 , а также других в видимом и УФ-диапазоне [21], соответствующий давно установленному $\tilde{A}(^2A_2) \leftarrow X(^2B_1)$ переходу.

Большое значение ClO_2 также привело к многочисленным теоретическим ab initio исследованиям. В [22] работе обсудили электронную структуру и основные электронные переходы, идентифицирующие основное электронное состояние ClO_2 как $X(^2B_1)$, и ввели соглашение об расположении осей и обозначениях, которые сейчас широко используются. Расчеты ab initio высокого уровня основного и возбужденного состояний ClO_2 были проведены в работах [19, 23]. Особого внимания заслуживает недавняя глобальная потенциаль-

ная поверхность для системы ClO_2 с изомерными структурами, переходными состояниями и реакционными каналами, включенными с использованием расширения «Double–Many–Body» [24]. Хотя потенциальная гиперповерхность не совсем соответствует спектроскопической экспериментальной точности, она обеспечивает отличный обзор. В работе [25] недавно представили то, что можно назвать наиболее полным результатом *ab initio* для изомера ClOO .

Диоксид хлора также имеет значение в других контекстах. Это окислитель, который широко используется в целлюлозно-бумажной промышленности и уже многие десятилетия успешно применяется в системах снабжения питьевой водой для окисления, дезинфекции, обесцвечивания, отбеливания, контроля вкуса и запаха [24]. Диоксид хлора является одним из наиболее эффективных быстродействующих дезинфицирующих средств, способных уничтожать бактерии, вирусы, биопленки, плесень и споры. Это более эффективный вируцид, чем хлор. Его функция в качестве биоцида, альгицида, фунгицида делает его очень мощным средством для общей дезинфекции и в то же время бережно относится к предметам, подлежащим дезинфекции.

Все это делает диоксид хлора интересным и важным объектом спектроскопических исследований и, как следствие, многих лабораторных исследований вращательных [26–35], электронных [36–41], и колебательно-вращательных инфракрасных спектров низкого разрешения [42–46], полученных в предыдущие годы. Что же касается инфракрасных спектров высокого разрешения ClO_2 , то они обсуждались лишь в нескольких работах, и большинство из них выполнено до 1993 г. при существовавших тогда разрешениях [47–53].

В работе [50] авторами был исследован спектр поглощения полосы ν_1 изотопологов молекулы ClO_2 , который был получен в области 950 см^{-1} с помощью фурье-спектрометра с инструментальным разрешением $0,004 \text{ см}^{-1}$. Было отмечено, что большинство линий данной полосы выглядят как дублеты из-за спин-вращательного взаимодействия, присутствующего в этой молекуле. В ходе интерпретации спектра было найдено 2800 линий для изотополога $^{35}\text{ClO}_2$ и 820 линий для изотополога $^{37}\text{ClO}_2$, где максимальные значения квантовых чисел достигали $K_a^{max} = 20$ и $N^{max} = 45$ для $^{35}\text{ClO}_2$ и $K_a^{max} = 17$ и $N^{max} = 39$ для $^{37}\text{ClO}_2$ соответственно. Для слабой ”горячей“ полосы $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{35}\text{ClO}_2$ было найдено в общей сложности 135 линий, соответствующих $K_a^{max} = 10$ и $N^{max} = 36$. Были получены эффективные вращательные и спин-вращательные спек-

троскопические постоянные для основных и ($v_1 = 1$) колебательных состояний изотопологов $^{35}\text{ClO}_2$ и $^{37}\text{ClO}_2$. Обнаруженный резонанс Ферми между полосами $2\nu_2$ и ν_1 был пренебрежимо мал, однако между уровнями $K_a = 7$ состояния ($v_1 = 1$) и $K_a = 9$ состояния ($v_2 = 2$) слабый резонанс все-таки присутствует. В связи с этим данные линии не были учтены при варьировании. Полученные 22 параметра для полосы ν_1 позволяют воспроизводить энергетические уровни с погрешностью $0,0005 \text{ см}^{-1}$.

В более ранней работе [47] авторами были получены инфракрасные спектры газообразного ClO_2 с разрешением 0.06 см^{-1} , которые охватывали область локализации фундаментальной полосы ν_2 . Найденные вращательные константы хорошо согласовывались с результатами, полученными в микроволновой области. Центр полосы был зафиксирован около значения $447,675 \pm 0,030 \text{ см}^{-1}$, а также были заново определены пять констант центробежного искажения. В ходе интерпретации спектров авторы определили 452 энергетических уровня с $K_a^{max} = 15$ и $N^{max} = 47$. Также авторы отметили, что для анализа полученных ими экспериментальных данных нет необходимости включать в рассмотрение параметры центробежного искажения более высокого порядка.

Авторы работы [51] получили высокоточные инфракрасные спектры полос ν_2 и ν_3 молекулы ClO_2 с разрешением около $0,005 \text{ см}^{-1}$. Обе полосы были проанализированы в рамках вращательно-спин-вращательной модели гамильтониана, которая включала в себя постоянные центробежного искажения вплоть до шестого порядка малости, а также спин-вращательные параметры центробежного искажения. В целом для изотопологов $^{35}\text{ClO}_2$ и $^{37}\text{ClO}_2$ было проинтерпретировано более 4300 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $K_a^{max} = 17$ и $N^{max} = 60$ для $^{35}\text{ClO}_2$ и $K_a^{max} = 14$ и $N^{max} = 55$ для $^{37}\text{ClO}_2$. На основе этого набора данных были получены точные значения спин-вращательных параметров для полос ν_2 и ν_3 .

В работе [53] инфракрасные спектры полос $2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$ ClO_2 (OClO) были зарегистрированы в области 2000 см^{-1} для двух основных изотопологов $^{35}\text{ClO}_2$ и $^{37}\text{ClO}_2$ с инструментальным разрешением $0,004 \text{ см}^{-1}$. Спектры были проанализированы с использованием гамильтониана, который включает члены спинового вращения. Около 1900 переходов $^{35}\text{ClO}_2$ и 600 переходов $^{37}\text{ClO}_2$ было отнесено к $2\nu_1$, и 1100 переходов $^{35}\text{ClO}_2$ и 450 переходов $^{37}\text{ClO}_2$ было идентифицировано в $\nu_1 + \nu_3$. Также получены значения параметров α и γ для констант A ,

B и K_a для некоторых констант ангармонизма. Максимальные квантовые числа для переходов в полосе $2\nu_1$ изотополога $^{35}\text{ClO}_2$ составляют $N^{max}=45$ и $K_a^{max} = 12$, а для переходов в изотопологе $^{37}\text{ClO}_2$ максимальные квантовые числа равны $N^{max}=45$ и $K_a^{max} = 10$. Для полосы $\nu_1 + \nu_3$ изотопологов $^{35}\text{ClO}_2$ и $^{37}\text{ClO}_2$ максимальные квантовые числа равны $N^{max}=41$ и $K_a^{max} = 14$ и $N^{max}=40$ и $K_a^{max} = 12$, соответственно.

Одна из последних работ [54] описывает полученные при улучшенных экспериментальных условиях инфракрасные Фурье-спектры молекулы ClO_2 в диапазоне полосы ν_1 с инструментальной шириной линии $0,001 \text{ см}^{-1}$. Колебательно-вращательный анализ линий проводился с помощью улучшенного эффективно-го гамильтониана и компьютерной программы "ROVDES" [54], разработанной специально для исследования колебательно- вращательных спектров молекул свободных радикалов с открытой оболочкой, учитывающей спин-вращательные взаимодействия. Полученные из 7239 переходов с $K_a^{max} = 26$ и $N^{max} = 76$ значения 1703 верхних энергетических уровней позволили получить набор из 32 высокоточных параметров эффективного гамильтониана для корректного описания состояния $(v_1 v_2 v_3) = (100)$. Полученный эффективный гамильтониан позволяет воспроизводить верхние энергетические уровни с точностью не хуже $d_{rms} = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, при этом d_{rms} для 7239 экспериментальных частот переходов равно $3,45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты позволили также уточнить параметры основного колебательного состояния. Данная работа предоставляет во многом не только более точные результаты спектроскопического исследования фундаментальной полосы ν_1 молекулы диоксида хлора $^{35}\text{ClO}_2$, но также и более совершенные теоретические инструменты, позволяющие стать отправной точкой для теоретических исследований с приложениями к атмосферной спектроскопии и лазерной химии, астрономии и планетологии.

3 Методы теоретического исследования спектров молекул

3.1 Приближение Борна-Оппенгеймера

В молекулярной физике приближение Борна – Оппенгеймера гласит о том, что движение электронов и ядер в первом приближении можно раздельно описать. Гамильтониан свободной молекулы при рассмотрении простейшего случая, в отсутствии внешних полей, будет состоять из суммы двух компонент: кинетической энергии электронов и ядер, с учетом их кулоновского взаимодействия. Для построения гамильтониана в более сложных ситуациях применяют теорию возмущений.

Как хорошо известно, в современной квантовой механике точное решение уравнения Шредингера для многоатомных молекул с нерелятивистским гамильтонианом (3.1) невозможно,

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

где $T_{\text{яд}}$ - кинетическая энергия ядер;

$T_{\text{эл}}$ - кинетическая энергия электронов;

V - кулоновское взаимодействие ядер и электронов.

поэтому предпочтительно перейти к гамильтониану в виде [55].

$$H = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2m_{\text{эл}}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha} - L_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta} - L_{\beta}) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} \quad (3.2)$$

где $\mu_{\alpha\beta}$ - элементы матрицы обратных моментов инерции.

Первый член описывает поступательное движение молекулы как целого;

второй член – кинетическая энергия электронов;

третий член, вызванный различием центра масс ядер и всей молекулы, ответствен за массовый изотопический сдвиг энергии;

четвертый и пятый описывают колебательное движение ядерного остова и его вращение в пространстве соответственно;

Вклад $\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta}$ – так называемая уотсоновская добавка к колебательной потенциальной функции.

Как было показано в работе [56], гамильтониан (3.2) можно разделить на 3 части разного порядка малости:

$$H = H_{\text{эл}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (3.3)$$

$$H_{\text{эл}} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + V \quad (3.4)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha-})(J_{\beta} - G_{\beta}) \quad (3.5)$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N} + \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha-}) L_{\beta} - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})) \quad (3.6)$$

Ядра из-за своей тяжести движутся медленно. Электроны, наоборот, быстро реагируют на изменение положения ядер. Это означает, что распределение электронного заряда в основном зависит от текущего положения ядер, а не от их движения. Как следствие, движение ядер и электронов в молекуле можно разделить в очень хорошем приближении на 2 части. Первая часть будет описывать движение электронов в поле ядер, вторая часть будет описывать движение ядер в эффективном поле электронов.

$$H_{\text{эл}} \psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) \equiv V_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) \quad (3.7)$$

Можно заметить, что для гамильтониана из (3.7) собственные функции и собственные значения зависят от расстояний между ядрами в молекуле. Если зафиксировать n и параметризовать точки $V_n(\Delta r_{NK})$ для различных Δr_{NK} , то данная параметризация будет называться потенциальной функцией молекулы. Электронная задача является достаточно сложной задачей, для решения которой используют *ab initio* методы, основная проблема которых заключается в их точности по сравнению с экспериментальной точностью. Данные методы отстают по точности от экспериментальных точностей на порядки. Но с каждым годом растет мощность компьютеров, разрабатываются более совершенные методы, а также есть вероятность в скором времени появления квантовых компьютеров, что в совокупности может позволить *ab initio* методам сравняться по

точности с полуэмпирическими.

$$H_n^{\text{эфф}} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \quad (3.8)$$

$$+ \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \quad (3.9)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{\text{эл}} \rangle \langle \psi_m^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle}{E_n + E_m} \quad (3.10)$$

Выражения (3.9) и (3.10) соответствуют учету адиабатических и неадиабатических поправок к приближению Борна-Оппенгеймера. Факт того, что в данном приближении внутримолекулярная потенциальная функция является одной и той же для всех изотопических модификаций молекулы, позволяет использовать экспериментальную информацию о колебательно-вращательных спектрах всех возможных изотопических модификаций молекулы, что значительно повышает точность полученных результатов [56, 57].

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + V \quad (3.11)$$

где $\mu_{\alpha\beta}$ – элементы матрицы обратных моментов инерции, усредненные по электронным переменным.

3.2 Элементы теории групп: группа C_{2v}

ClO_2 это асимметричный волчок группа симметрии которого изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} , близкий к вытянутому симметричному волчку со значением параметра асимметрии $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0.926$ (с углом $\alpha_e = 117,6^\circ$ и длиной связи Cl–O $r_e = 147,3$ пм). В таблице характеров 3.1 воспроизведены все неприводимые представления группы C_{2v} и изоморфной ей инверсионно-перестановочной группы S_2^* с определением осей, как на рисунке 3.1. Поменяв местами плоскости симметрии σ_{xz} и σ_{yz} (оси x и y), представления B_1 и B_2 следует поменять местами. С обозначением группы молекулярной симметрии $M_{s4} = S_2^*$ (соответственно Лонге–Хиггинсу [58]), включающей группу перестановок $S_2 = (E, (12))$ двух ядер кислорода и группу инверсии (E, E^*) и метки «+» и «-» для четности получают однозначную маркировку в отношении четности («+» и «-») и симметрии перестановки (A и B) [59].

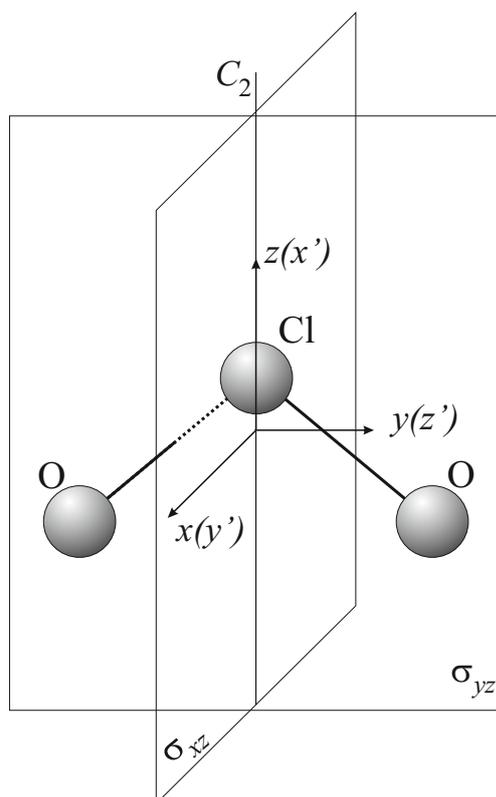


Рисунок 3.1 – Схематическое представление свободного радикала ClO_2 .
 Нештрихованные символы относятся к определениям оси для группы симметрии C_{2v} , используемой в классификации колебательных мод. Символы со штрихом относятся к определениям декартовой оси в A -редукции и I^r представлении асимметричного волчка.

ClO_2 имеет две симметричных фундаментальных частоты $\nu_1 = 945 \text{ см}^{-1}$ (валентное колебание A_1) и $\nu_2 = 447,7 \text{ см}^{-1}$ (деформационное колебание A_1), и одну антисимметричную валентную фундаментальную частоту $\nu_3 = 1098,2 \text{ см}^{-1}$ (валентное колебание B_2). Ядро O имеет нулевой спин (и положительную четность) и, таким образом, является бозоном. Разрешенная полная волновая функция Паули должна иметь симметрию A^+ или A^- [59]. На вид симметрии вращательного состояния (NK_aK_c) молекулы асимметричного волчка влияет, являются ли K_a (проекция момента импульса N на ось z в предельном случае равная проекции вытянутого волчка) и K_c (соответствующая проекция момента импульса в предельном случае равная проекции сплюснутого волчка) четными (e) или нечетными (o). $(K_a, K_c) = (e, e)$ дает симметрию $A_1(A^+)$, $(K_a, K_c) = (o, o)$ дает симметрию $A_2(A^-)$, $(K_a, K_c) = (o, e)$ дает $B_2(B^+)$ симметрию, а $(K_a, K_c) = (e, o)$ дает симметрию $B_1(B^-)$. Поэтому в колебательном состоянии

Таблица 3.1 – Характеристики C_{2v} и $M_{S4} = S_2^*$ групп.

Представление		C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	
		M_{S4}	E	(1 2)	E^*	(1 2)*	
C_{2v}	M_{S4}						
		1	2	3	4	5	6
A_1	A^+	1	1	1	1	1	T_z
A_2	A^-	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	B^-	1	-1	-1	-1	1	T_x, R_y
B_2	B^+	1	-1	-1	1	-1	T_y, R_z

$A_1(A^+)$ с электронной симметрией $B_1(B^-)$ разрешены только асимметричные вращательные уровни с $K_a + K_c =$ нечетным, а с колебательной симметрией $B_2(B^+)$ разрешены только уровни $K_a + K_c =$ четными, все другие состояния запрещены. В этом случае, следуя симметрии молекулы ClO_2 , для полосы $\nu_1 + \nu_3$ правила отбора таковы:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = 0, \quad \Delta K_c = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \quad \Delta S = 0 \quad (3.12)$$

для так называемых «разрешенных» переходов, а в общем случае:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = \text{четные}, \quad \Delta K_c = \text{нечетные}, \quad \Delta J = 0, \quad \Delta S = 0 \quad (3.13)$$

Для полосы ν_3 следуя симметрии молекулы правила отбора равны:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = 0, \quad (3.14)$$

3.3 Эффективный спин-вращательный гамильтониан

Удобные теория и методы описания колебательно-вращательной структуры многоатомных молекул в синглетных электронных состояниях хорошо известны (см., например, [56]) и использовались в сотнях исследований спектров высокого разрешения различных типов многоатомных молекул. Однако эти трактовки строго не применимы к молекулам в несинглетных электронных состояниях из-за слабых или сильных взаимодействий между вращени-

ем молекулы и спином неспаренного электрона (или электронов). Такие спин-вращательные взаимодействия очень хорошо описаны для двухатомных молекул (см., например, [61]). Меньше исследований существует для многоатомных (в частности, асимметричных волчков) молекул. Одним из примеров является исследование инфракрасного спектра NO_2 , где спин-вращательное взаимодействие анализировалось в рамках соответствующим образом расширенной программы общего назначения «WANG» [60] для асимметричного волчка. Другой такой программой общего назначения, включающей взаимодействие вращения со спином, является «SPFIT94» [62].

Теоретический анализ проинтерпретированных в рамках данной работы переходов был выполнен на основе модели из [54]. Тот факт, что основное электронное состояние молекулы ClO_2 является дважды вырожденным, приводит к существенному усложнению традиционного эффективного гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка (см. например [63, 64]). Как показано в работе [54], эффективный гамильтониан следует взять в виде:

$$\begin{aligned}
H_{\text{эфф}}^v &= H_{\text{вращ}}^v + H_{\text{спин-вращ}}^v + H_{\text{спин}}^v \\
&\equiv \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta\gamma\delta}^v \left(N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r N_{\delta}^n + N_{\delta}^n N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \nu_{\alpha\beta\gamma\delta}^v \left(N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}^v \left(S_{\alpha}^p S_{\beta}^q S_{\gamma}^r S_{\delta}^n + S_{\delta}^n S_{\gamma}^r S_{\beta}^q S_{\alpha}^p \right). \quad (3.15)
\end{aligned}$$

Чтобы получить уравнение (3.15) учтены соотношения связи для молекула-фиксированных компонент операторов $N...$ и $S...$:

$$[N_{\alpha}, N_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} N_{\gamma}, \quad (3.16)$$

$$[N_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma}, \quad (3.17)$$

$$[S_\alpha, S_\beta] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\gamma, \quad (3.18)$$

В уравнениях (3.16) – (3.18), $i = \sqrt{-1}$; значения $N\dots$ и $S\dots$ обозначают компоненты операторов момента импульса и полного электронного спина в системе координат, связанной с молекулой;

индексы α, β, γ соответствуют x, y или z ;

индекс обозначает полностью антисимметричный тензор;

$[A, B]$ обозначает коммутатор ($AB - BA$).

Первое слагаемое в уравнении (3.15) является традиционным вращательным эффективным гамильтонианом v -колебательного состояния. Для молекул типа асимметричного волчка одной из наиболее эффективных форм применения этого оператора является приведенный гамильтониан Уотсона [63], предпочтительно используемый в форме гамильтониана в A -редукции и I^r - представлении.

$$\begin{aligned} H_{\text{вращ}}^v = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]N_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)N^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)N_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v N_z^4 - \Delta_{NK}^v N_z^2 N^2 - \Delta_N^v N^4 - \delta_K^v [N_z^2, N_{xy}^2]_+ - 2\delta_N^v N^2 N_{xy}^2 \\ & + H_K^v N_z^6 + H_{KN}^v N_z^4 N^2 + H_{NK}^v N_z^2 N^4 + H_N^v N^6 + [N_{xy}^2, h_K^v N_z^4 \\ & + h_{NK}^v N^2 N_z^2 + h_N^v N^4]_+ + L_K^v N_z^8 + L_{KKN}^v N_z^6 N^2 + L_{NK}^v N_z^4 N^4 \\ & + L_{KNN}^v N_z^2 N^6 + L_N^v N^8 + [N_{xy}^2, l_K^v N_z^6 + l_{KN}^v N^2 N_z^4 + l_{NK}^v N^4 N_z^2 \\ & + l_N^v N^6]_+ + P_K^v N_z^{10} + P_{KKN}^v N_z^8 N^2 + P_{KKN}^v N_z^6 N^4 \\ & + P_{NNK}^v N_z^4 N^6 + P_{NNNK}^v N_z^2 N^8 + [N_{xy}^2, p_K^v N_z^8 + p_{KKN}^v N^2 N_z^6 \\ & + p_{NK}^v N^2 N_z^6]_+ + Q_K^v N_z^{12} + Q_{KKN}^v N_z^{10} N^2 \dots, \end{aligned} \quad (3.19)$$

при этом N_x, N_y и N_z – компоненты оператора момента импульса;

$$N^2 = (N_x^2 + N_y^2 + N_z^2); N_{xy}^2 = (N_x^2 - N_y^2);$$

$[\hat{A}, \hat{B}]_+$ означает антикоммутатор ($\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$);

A^v, B^v , и C^v - эффективные вращательные постоянные, которые связаны с колебательным состоянием $|v\rangle$;

далее следуют коэффициенты центробежных искажений разного порядка.

Наиболее важным для настоящей работы является второе слагаемое в уравнении (3.15), которое описывает спин-вращательные взаимодействия.

Как было показано в работах [65, 66], после редукции, аналогичной редукции чисто вращательного эффективного гамильтониана [63], квадратичную часть $^{(2)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ оператора $H_{\text{спин-вращ}}^v$ из уравнения (3.15) можно представить в следующем виде:

$$^{(2)}H_{\text{спин-вращ}}^v = a_0(N \cdot S) + aN_zS_z + b(N_xS_x - N_yS_y), \quad (3.20)$$

который зависит от трех независимых параметров, a_0 , a и b (в уравнении (3.20) и, кроме того, $(A \cdot B) = \sum_{\alpha} A_{\alpha}B_{\alpha}$ обозначает скалярное произведение векторов A и B). Здесь мы используем общепринятые обозначения угловых моментов молекул в несинглетных электронных состояниях: S_{α} – компоненты спинового углового момента; N_{α} – компоненты полного углового момента молекулы, кроме спина электрона (все значения отнесены к фиксированной системе координат молекулы). В соответствии с симметрией любой молекулы асимметричного волчка и требованием инвариантности гамильтониана относительно обращения времени в операторе $H_{\text{спин-вращ}}^v$ отсутствуют вклады типа $^{(3)}H_{\text{спин-вращ}}^v$. Оператор $^{(4)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ четвертого порядка, в соответствии с [66] зависит от шести параметров и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} ^{(4)}H_{\text{спин-вращ}}^v = & \Delta_N^s N^2 (N \cdot S) + \frac{1}{2} \Delta_{NK}^s (N^2 N_z S_z + N_z S_z N^2) \\ & + \Delta_{KN}^s N_z^2 (N \cdot S) + \Delta_K^s N_z^3 S_z + \delta_N^s (N_+^2 + N_-^2) (N \cdot S) \\ & + \frac{1}{2} \delta_K^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z S_z]_+, \end{aligned} \quad (3.21)$$

Как показал анализ, высокая чувствительность, разрешение и точность определения положения линий экспериментальных спектрах позволили получить большое количество высокоточных положений линий с достаточно высокими значениями квантовых чисел N и K_a . Это приводит к необходимости оценки поправок высокого порядка $^{(6)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ в эффективном спин-вращательном гамильтониане $H_{\text{спин-вращ}}^v$. Следуя схеме [66], нетрудно показать для XY_2 (C_{2v} -симметрии) молекул, что число независимых параметров в операторе O

$$O = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r}^{p+q+r=5} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (S_{\alpha} N_{\beta}^p N_{\gamma}^q N_{\delta}^r + N_{\gamma}^r N_{\gamma}^q N_{\beta}^p S_{\alpha}) \quad (3.22)$$

уравнения (3.15) равно девяти (количество параметров $\kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}^v$, допускае-

мых симметрией молекулы, равно 18; число параметров, которые можно исключить из эффективного гамильтониана по схеме [66], равно девяти). Наконец, в данной работе использовался спин-вращательный оператор ${}^{(6)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ в следующем виде:

$$\begin{aligned}
{}^{(6)}H_{\text{спин-вращ}}^v &= H_N^s N^4 (N \cdot S) + \frac{1}{2} H_{NNK}^s [N^4, N_z S_z]_+ + H_{KNN}^s N_z^2 N^2 (N \cdot S) \\
&+ \frac{1}{2} H_{NKK}^s [N^2 N_z^2, N_z S_z]_+ + H_{KKN}^s N_z^4 (N \cdot S) + H_K^s N_z^4 N_z S_z + \\
&+ \frac{1}{2} h_{KN}^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z^2 (N \cdot S)]_+ + \frac{1}{2} h_{NK}^s [(N_+^2 + N_-^2) N^2, N_z S_z]_+ \\
&+ h_{NN}^s (N_+^2 + N_-^2) N^2 (N \cdot S). \tag{3.23}
\end{aligned}$$

Только следующие матричные элементы «элементарных» спин-вращательных операторов $(N_\alpha \cdot S_\alpha)$ и $N_z S_z$ имеют отличные от нуля значения [65, 66]:

$$\langle NkSJ | (N \cdot S) | NkSJ \rangle = \frac{\{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}}{2} \tag{3.24}$$

$$\langle NkSJ | (N_z S_z) | NkSJ \rangle = \frac{k^2}{2N(N+1)} \{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\} \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned}
\langle N-1kSJ | (N_z S_z) | NkSJ \rangle &= -\frac{k}{2N} (N^2 - k^2)^{1/2} \\
&\times \left\{ \frac{(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J_S)}{(2N-1)(2N+1)} \right\}^{1/2} \tag{3.26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle NkSJ | N_x S_x - N_y S_y | Nk \pm 2SJ \rangle &= -\frac{\{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}}{4N(N+1)} \\
&\times \{(N \mp k)(N \pm k + 1)(N \mp k - 1)(N \pm k + 2)\}^{1/2} \tag{3.27}
\end{aligned}$$

(для квантового числа k выполняется соотношение $-N \leq k \leq N$). ненулевые матричные элементы оператора N .

$$\begin{aligned}
& \langle NkSJ | N_+^2 + N_-^2 | Nk \pm 2SJ \rangle \\
& = \{(N \mp k)(N \pm k + 1)(N \mp k - 1)(N \pm k + 2)\}^{1/2} \\
& = \{(N(N + 1) - k(k \pm 1))\}^{1/2} \{(N(N + 1) - (K \pm 1)(k \pm 2))\}^{1/2} \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Принимая во внимание соотношения (3.23) – (3.27), можно получить ненулевые матричные элементы всего спин-вращательного гамильтониана $H_{\text{спин-вращ}}^v$. Соответствующие ненулевые матричные элементы для операторов $^{(2)}H_{\text{спин-вращ}}^v$, $^{(4)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ и $^{(6)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ представлены в приложениях А Б, В, которые были получены на основе соответствующих результатах для операторов $^{(2)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ и $^{(4)}H_{\text{спин-вращ}}^v$ из [66] с использованием так называемых симметризованных функций Ванга [67]

Последний член в уравнении (3.15) зависит только от спиновых операторов S_α и в данном исследовании дает добавку только к эффективной колебательной энергии.

3.4 Метод комбинационных разностей

Из-за отсутствия явных закономерностей, интерпретации спектров молекул типа асимметричного волчка по их виду невозможна, множество молекул имеют набор полос, которые частично перекрывают друг друга. Метод комбинационных разностей (частный случай комбинационного принципа Ридберга-Ритца [63]) на данный момент является единственным способом идентификации, не содержащим каких-либо модельных представлений (гамильтониана молекулы, констант потенциальной функции, дипольного момента и т.д.) Поскольку для основного колебательного состояния уровни линий получены с высокой точностью, то возможно определить уровни возбужденного колебательного состояния. Таким образом, согласно комбинационному правилу в спектре необходимо найти линии, центры которых попарно удовлетворяют соотношению

$$|v_1^{\text{эксп}} - v_2^{\text{эксп}}| - |E_{i_1} - E_{i_2}| \leq \Delta v_1 + \Delta v_2 \quad (3.29)$$

где $v_1^{\text{эксп}}$, $v_2^{\text{эксп}}$ - рассчитанные центры линий;

E_1 , E_2 - уровни энергий нижнего энергетического состояния

Δv_1 , Δv_2 - ошибки измерений волнового числа;

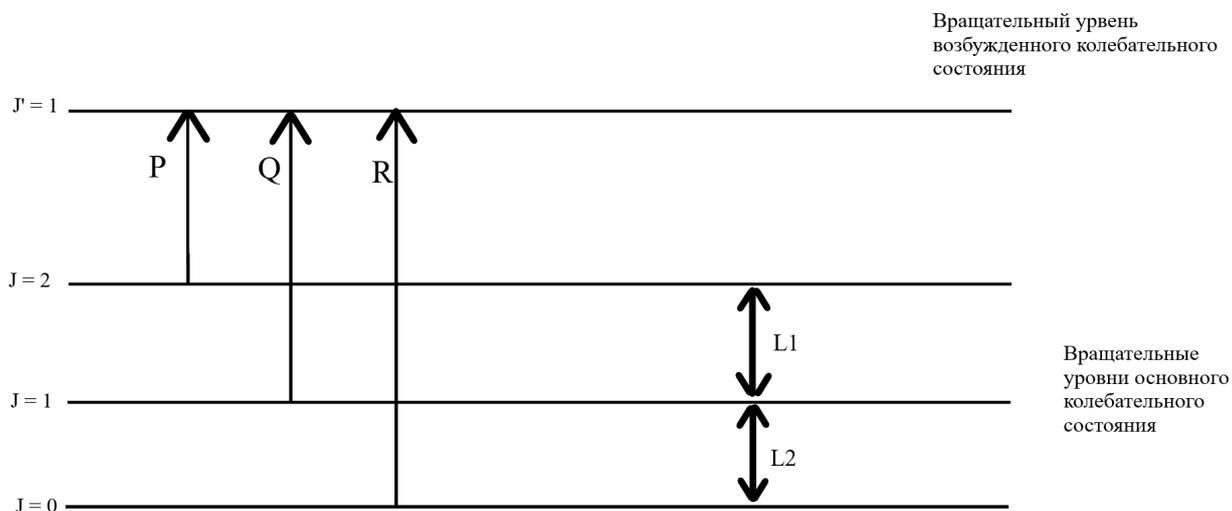


Рисунок 3.2 – Часть метода комбинационных разностей, изображающая переходы с P -, Q - и R -ветвей на одно общее возбужденное состояние J , называемое J' .

Мы хорошо знаем расстояния ($L1$ и $L2$ на рисунке 3.2) между основными уровнями колебательного состояния, поэтому возможно составить, так называемую «линейку» или «расческу». Деления «линейки» или зубцы «расчески» будут соответствовать расстояниям $L1$ и $L2$. Рассмотрим следующий случай, мы составили «линейку» из трех делений, дальше эта конструкция движется по спектру, пока какие либо 3 линии не совпадут с делениями «линейки» (Рисунок 3.3). Пройдя весь спектр, мы можем получить некоторый набор совпадений делений и линий в спектре. Теперь из данного набора необходимо найти верную комбинацию. Мы знаем энергию перехода с нижних уровней, поэтому нетрудно найти энергию верхнего уровня. Данный процесс является одним из способов интерпретации линий.

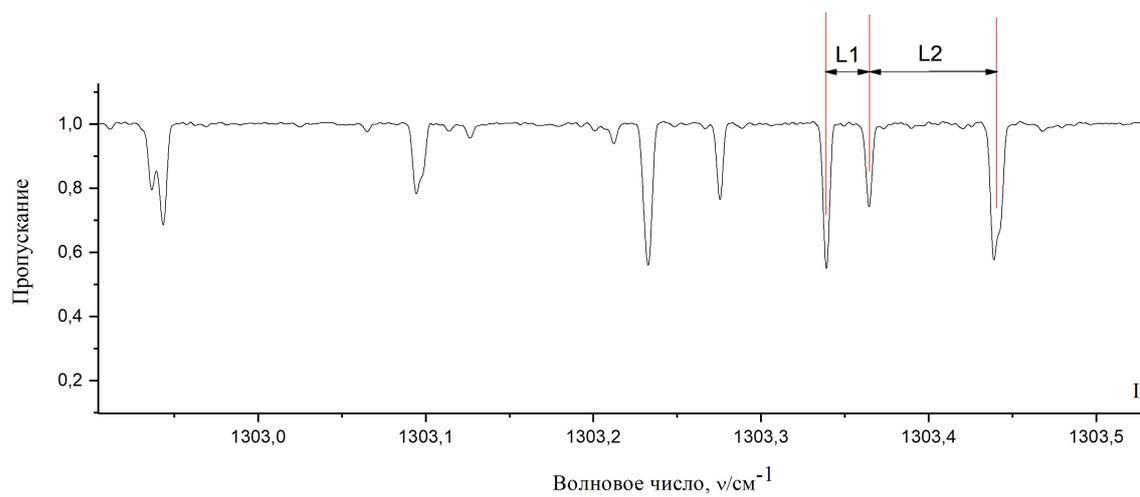


Рисунок 3.3 – Пример использования «расчески».

4 Анализ колебательно-вращательного спектра полосы ν_3 молекулы ClO_2 в районе $700\text{-}1650\text{ см}^{-1}$

Спектр молекулы ClO_2 был зарегистрирован в диапазоне волновых чисел от 700 до 1650 см^{-1} с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR с разрешением $0,0015\text{ см}^{-1}$, в основе работы которого лежит принцип интерферометра Майкельсона. Исследуемый образец диоксида хлора был помещен в одноходовую ячейку с оптической длиной пути $0,23\text{ м}$ при комнатной температуре и давлении 100 Па . Количество сканирований составило 400 , что позволило получить хорошее значение отношения сигнал/шум. В качестве калибровочных газов использовались пары воды и углекислый газ

Зарегистрированный спектр представлен на рисунке 4.1, центр полосы расположен около значения $1110,104\text{ см}^{-1}$. Исследуемая полоса является полосой A - типа, поэтому для нее характерно наличие трех сильных R -, P - и Q -ветвей.

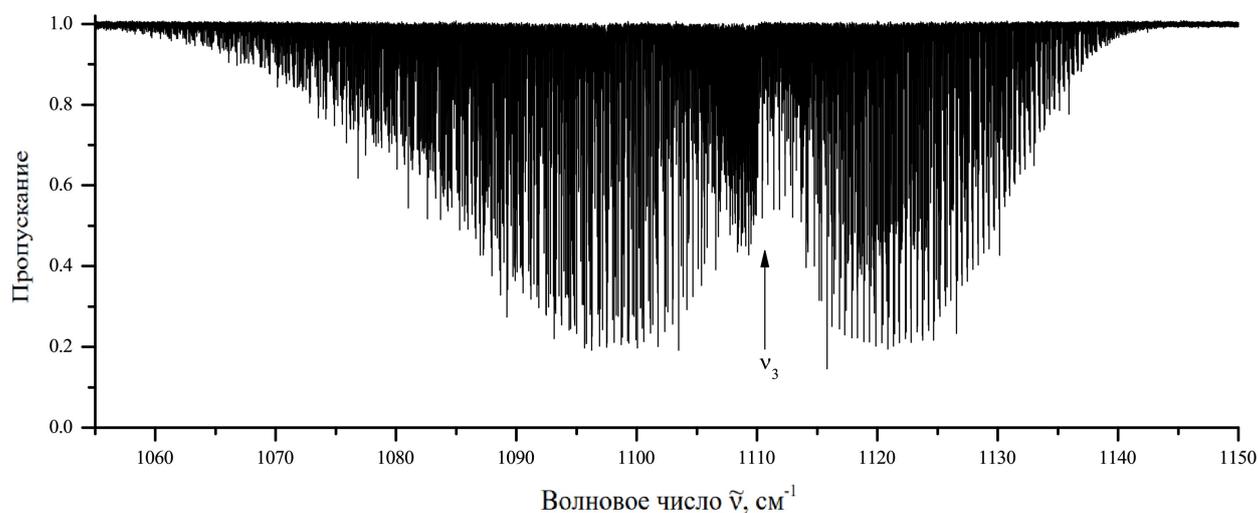


Рисунок 4.1 – Исследуемый спектр полосы ν_3 молекулы ClO_2 .

Проинтерпретированные переходы использовались затем для определения верхних значений спин-колебательно-вращательных энергий колебательно-го состояния (001) . Всего около 4170 изолированных и, как правило, несмешанных, неразрешённых линий, ненасыщенных и не слишком слабых линий использовались для определения верхних спин-колебательно-вращательных энергий. В результате было определено 1646 таких верхних энергии (они приведены в

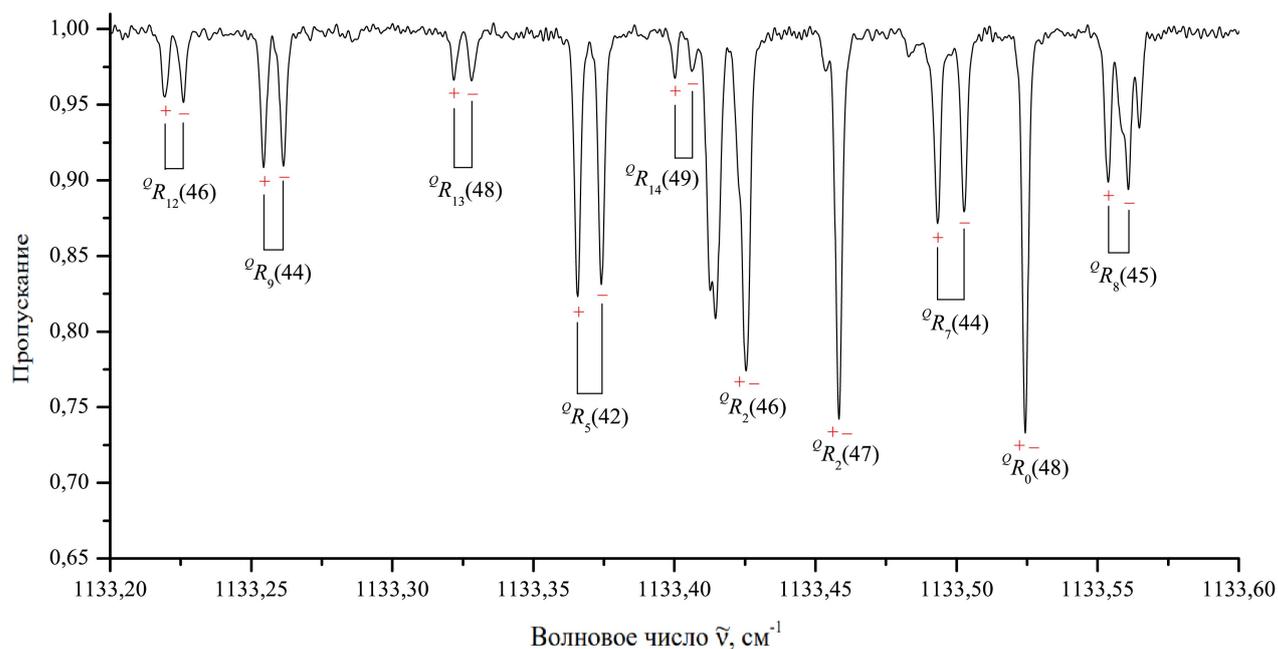


Рисунок 4.2 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для R -ветви полосы ν_3 молекулы ClO_2 . Символами “–” и “+” отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует “+”, а $J = N - 1/2$ соответствует “–”.

столбце 2 таблице 4.1; в столбце 3 этой таблицы приведены значения соответствующих экспериментальных неопределенностей, полученных из переходов), которые использовались затем в взвешенной аппроксимации параметров эффективного спин-вращательного гамильтониана.

Для интерпретации спектра использовался метод комбинационных разностей. Необходимые для этого данные о колебательно-вращательных уровнях энергий основного колебательного состояния были взяты из работы [51]. Переходы, идентифицированные для данной полосы, затем использовались для определения энергетической структуры колебательного состояния (001). Энергии возбужденных колебательных уровней рассчитывались усреднением значений энергий, полученных из разных переходов (R -, P - и Q -ветви) из основного на возбужденное колебательное состояние.

Таблица 4.1 – Фрагмент колебательно-вращательных переходов для полосы ν_3 молекулы $^{35}\text{ClO}_2$.

N	K _a	K _c	N'	K' _a	K' _c	J ^{a)}	Положение линии, см ⁻¹	$\delta \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹
1			2			3	4	5
46	12	34	45	12	33	-	1132,7623	-3
46	12	34	45	12	33	+	1132,7562	-2
45	9	37	44	9	36	-	1133,2614	-2
45	9	37	44	9	36	+	1133,2544	0
48	13	35	47	13	34	-	1133,3281	-5
48	13	35	47	13	34	+	1133,3218	-4
42	5	37	41	5	36	-	1133,3741	-2
42	5	37	41	5	36	+	1133,3657	8
49	14	36	48	14	35	-	1133,4062	-8
49	14	36	48	14	35	+	1133,4002	-6
46	2	44	45	2	43	-	1133,4253	-1
46	2	44	45	2	43	+	1133,4253	-1
47	2	46	46	2	45	-	1133,4583	-2
47	2	46	46	2	45	+	1133,4583	-2
44	7	37	43	7	36	-	1133,5027	5
44	7	37	43	7	36	+	1133,4933	4
48	0	48	47	0	47	-	1133,5244	-5
48	0	48	47	0	47	+	1133,5244	-5
45	8	38	44	8	37	-	1133,5609	2
45	8	38	44	8	37	+	1133,5537	3
36	8	28	36	8	29	+	1107,0316	9
36	8	28	36	8	29	-	1107,0285	7
28	10	18	28	10	19	+	1107,3683	4
28	10	18	28	10	19	-	1107,3619	-8
29	10	20	29	10	19	+	1107,2740	-5
29	10	20	29	10	19	-	1107,2695	0
30	10	20	30	10	21	+	1107,1776	-5
30	10	20	30	10	21	-	1107,1730	1
25	11	15	25	11	14	+	1107,3295	-5
25	11	15	25	11	14	-	1107,3240	3
26	11	15	26	11	16	+	1107,2460	0
26	11	15	26	11	16	-	1107,2412	0
27	11	17	27	11	16	+	1107,1595	1
27	11	17	27	11	16	-	1107,1529	-1
28	11	17	28	11	18	+	1107,0705	-4
28	11	17	28	11	18	-	1107,0671	-2
29	11	19	29	11	18	+	1106,9781	-6
29	11	19	29	11	18	-	1106,9733	-4
22	12	10	22	12	11	+	1107,2322	-7
22	12	10	22	12	11	-	1107,2257	-1
23	12	12	23	12	11	+	1107,1595	-1
23	12	12	23	12	11	-	1107,1529	-2
24	12	12	24	12	13	+	1107,0830	-8
24	12	12	24	12	13	-	1107,0759	7
25	12	14	25	12	13	+	1107,0042	-1
25	12	14	25	12	13	-	1106,9976	-4
13	13	1	13	13	0	+	1107,3882	0
13	13	1	13	13	0	-	1107,3773	-1
14	13	1	14	13	2	+	1107,3439	-1
14	13	1	14	13	2	-	1107,3336	0
15	13	3	15	13	2	+	1107,2961	2
15	13	3	15	13	2	-	1107,2867	0
16	13	3	16	13	4	+	1107,2460	-4
16	13	3	16	13	4	-	1107,2367	0
17	13	5	17	13	4	+	1107,1923	-5
17	13	5	17	13	4	-	1107,1834	0
18	13	5	18	13	6	+	1107,1354	-4
18	13	5	18	13	6	-	1107,1269	0
19	13	7	19	13	6	+	1107,0746	3
19	13	7	19	13	6	-	1107,0671	0
20	13	7	20	13	8	+	1107,0124	-7
20	13	7	20	13	8	-	1107,0042	2

^{a)} – полный угловой момент, учитывающий спин электрона: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ обозначено как “+”, а $J = N - 1/2$ обозначено как “-”;

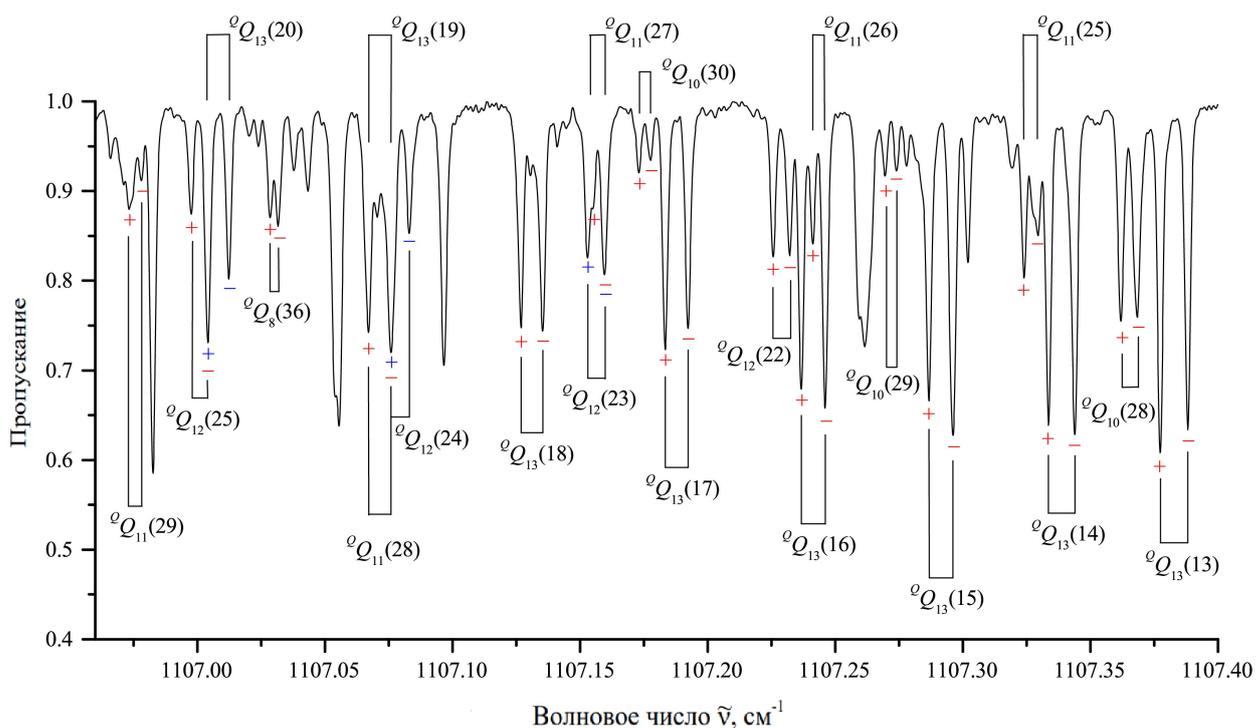


Рисунок 4.3 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для Q -ветви полосы ν_3 молекулы ClO_2 . Символами “–” и “+” отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует “+”, а $J = N - 1/2$ соответствует “–”.

В качестве примера в таблице (4.1) представлен фрагмент списка идентифицированных колебательно-вращательных переходов для полосы ν_3 молекулы ClO_2 , где N, K_a, K_c – квантовые числа уровней основного колебательного состояния, n – квантовые числа уровней возбужденного колебательного состояния, δ – разности между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями частот колебательно-вращательных переходов. На начальном этапе решения обратной спектроскопической задачи в качестве опорных значений искомым центробежных параметров эффективного гамильтониана были взяты значения из [51]. Путем поэтапной подстановки экспериментально определенных значений энергий с весом 1 определялось оптимальное количество варьируемых параметров. Заметим, что большинство линий данной полосы выглядят как дублеты из-за спин-вращательного взаимодействия, присутствующего в этой молекуле. Помимо этого, на протяжении всего спектра наблюдается постепенное "слипание" и "разлипание" дублетных линий, что усложняет их интерпретацию. Если колебательно-вращательная энергия определялась из одного перехода или из

перекрывающихся линий, то данные об этих линиях были включены в окончательное варьирование с весом 0,1, либо не включены вовсе. На рис. 4.2 и 4.3 в качестве иллюстрации приведены фрагменты спектра, на которых показано спин-вращательное расщепление линий в полосе ν_3 . В результате был определен набор из 13 спектроскопических параметров (таблица (5.1)), которые позволяют воспроизвести 1646 значения экспериментальных колебательно-вращательных энергий состояния (001) со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что в данной работе экспериментальные исследования выполнены с разрешением в 2,5 раза выше, чем в [51], и как следствие, значительно большее число дублетов было экспериментально промерено с высокой точностью. Общее число проинтерпретированных колебательно-вращательных переходов для полосы ν_3 в 1,8 раз больше. При этом точность полученных результатов сопоставима с экспериментальной погрешностью.

Таблица 4.2 – Спектроскопические параметры колебательного состояния ($v_3 = 1$) молекулы ClO_2 .

Параметр, cm^{-1}	Данная работа	работа [51]
1	2	3
E	1110,10671(11)	1110,106420(30)
A	1,721191(22)	1,72117752(47)
B	0,3301684(19)	0,33016431(10)
C	0,2765702(42)	0,276567608(90)
$\Delta_K/10^{-5}$	6,850850(12)	6,84147(47)
$\Delta_{NK}/10^{-5}$	-0,413530(27)	-0,414320(80)
$\Delta_N/10^{-5}$	0,030128(33)	0,0296705(90)
$\delta_K/10^{-5}$	0,10246	0,09043(40)
$\delta_N/10^{-5}$	0,0078264	0,0077847(43)
$H_K/10^{-9}$	9,2965(29)	8,418(14)
$H_{KN}/10^{-9}$	-0,7898(52)	-0,4140(27)
$H_{NK}/10^{-9}$		-0,0314(32)
$H_N/10^{-9}$	0,00345(85)	0,000740(26)
$h_K/10^{-9}$	0,395	0,290
$h_{NK}/10^{-9}$	0,0432	0,0364(17)
$h_N/10^{-9}$	0,001417	0,000061(14)
$L_K/10^{-13}$	-22,14	
$L_N/10^{-13}$	-0,00648	
$l_{NK}/10^{-13}$	-0,143	
$l_N/10^{-13}$	-0,00294	
$P_{KKKN}/10^{-15}$	0,913	
$P_{KKN}/10^{-15}$	-0,326	
$p_K/10^{-15}$	-4,22	
$a_0/10^{-2}$	-0,35442(56)	-0,358785(67)
$a/10^{-2}$	-4,36398(23)	-4,358256(67)
$b/10^{-2}$	0,376026(52)	0,373756(57)
$\Delta_K^{(S)}/10^{-5}$	0,3937	-0,0237(25)
$\Delta_{NK}^{(S)}/10^{-5}$	-5,768	-0,1241(11)
$\Delta_{KN}^{(S)}/10^{-5}$	5,368	
$\Delta_N^{(S)}/10^{-5}$	-0,00217	
$\delta_K^{(S)}/10^{-5}$	-0,0978	-0,04570(43)
$\delta_N^{(S)}/10^{-5}$		-0,000587(67)
$H_{KKN}/10^{-8}$	-0,246	
$H_{KNN}/10^{-8}$	0,246	
$h_{KN}^{(S)}/10^{-8}$	-0,582	
$h_{NK}^{(S)}/10^{-8}$	-0,540	

* – параметры, полученные в этой работе. В скобках приведен 1σ доверительный интервал. Значения параметров, представленных без доверительных интервалов, были фиксированы соответствующими параметрами основного состояния.

5 Анализ колебательно-вращательного спектра полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 в районе 1985-2090 cm^{-1}

Спектр молекулы ClO_2 был зарегистрирован на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с разрешением $0,003 \text{ cm}^{-1}$. Исследуемый диапазон длин волн составил 1985 - 2090 cm^{-1} . Для получения спектра было выполнено 2000 сканирований при давлении 250 Па в ячейке Уайта, которая позволяет увеличить оптическую длину пути (равную в данном случае 6,4 м). Для калибровки использовались пары воды, оксид углерода и карбонилсульфид. Исследуемый спектр проиллюстрирован на рисунке 5.1, центр полосы расположен около 2040 cm^{-1} , хорошо видны структуры P - и R - ветвей, а также более слабые линии Q -ветви.

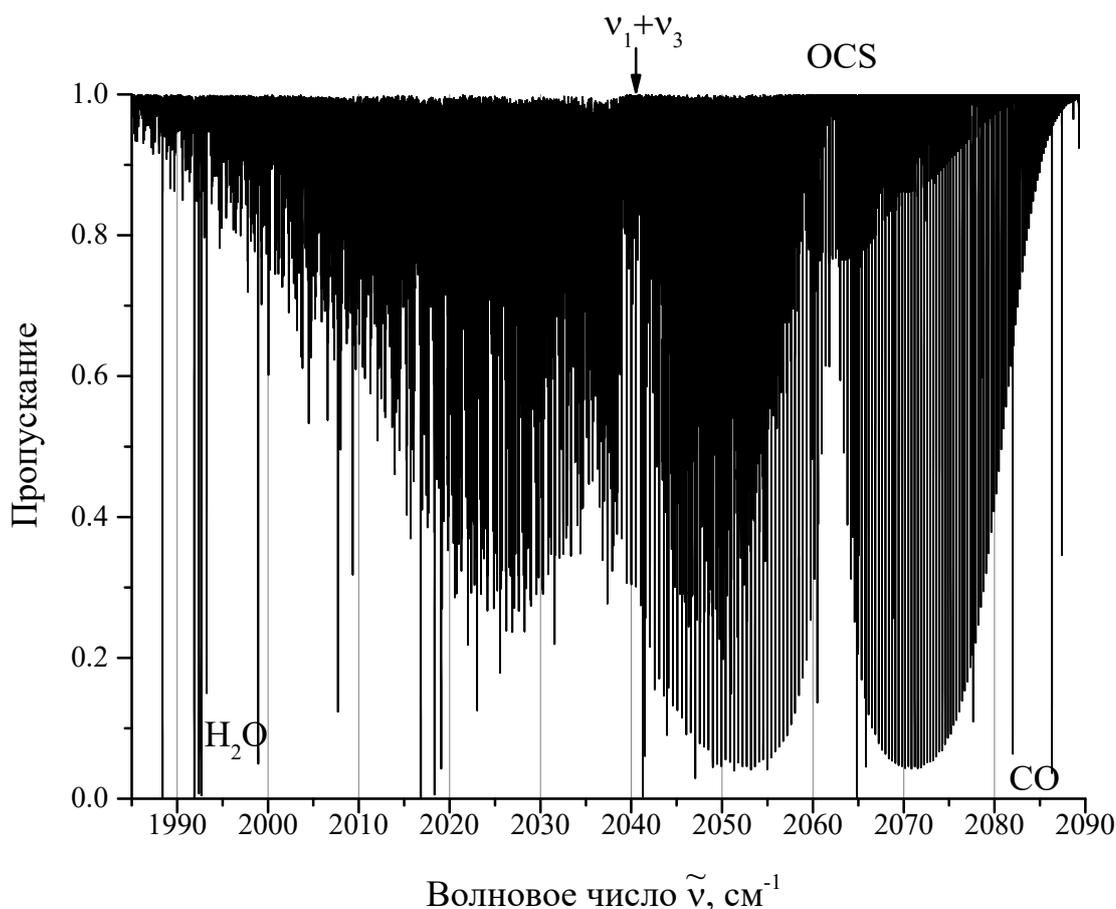


Рисунок 5.1 – Исследуемый спектр полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 .

Интерпретация переходов производилось на основе метода комбинаци-

онных разностей основного состояния, в результате анализа около 2600 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $N^{\max} = 59$ и $K_a^{\max} = 17$ определены в полосе $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{35}\text{ClO}_2$; примеры проинтерпретированных линий можно увидеть на рисунках 5.2, 5.3 (для сравнения около 1100 переходов, $N^{\max} = 41$, $K_a^{\max} = 14$ были проинтерпретированы в полосе $\nu_1 + \nu_3$ в предыдущей [53] работе).

Проинтерпретированные переходы использовались затем для определения верхних значений спин-колебательно-вращательной энергии колебательно-го состояния (101). При этом из-за наличия в регистрируемом спектре многочисленных перекрывающихся линий (причина в наличии ряда неразрешенных или малоразрешенных спин-вращательных дублетов) только изолированные, ненасыщенные и не слишком слабые линии использовались для определения верхних спин-вращательно-колебательных энергий, всего около 1500 линий. В результате было определено 1049 верхних энергий (часть переходов приведены в столбце 4 табл. 5.1;

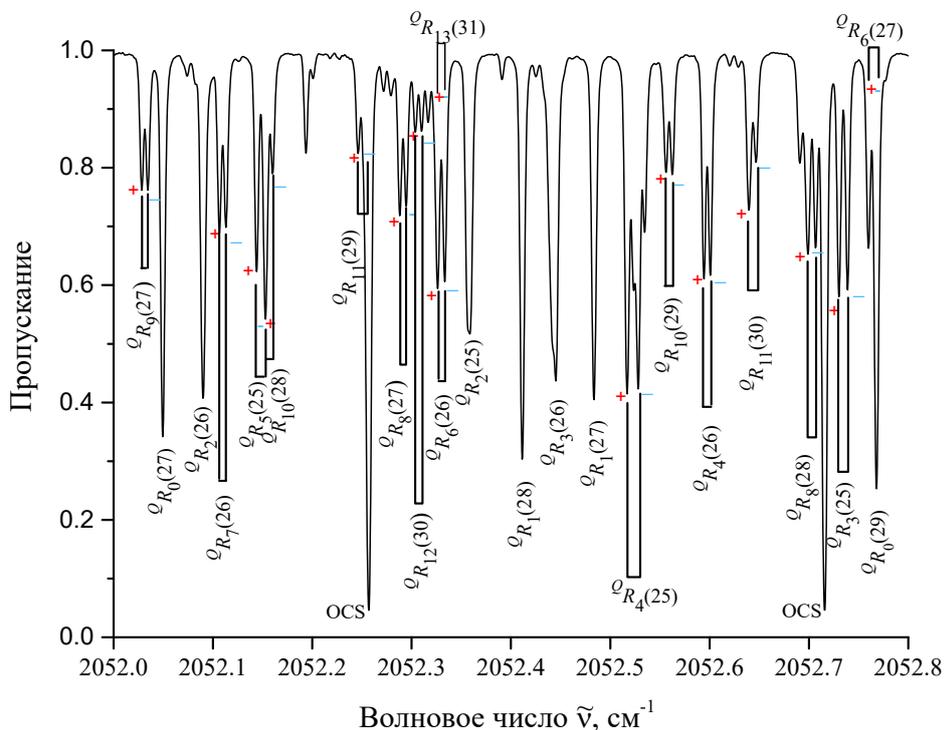


Рисунок 5.2 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для R -ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы ClO_2 . Символами “–” и “+” отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует “+”, а $J = N - 1/2$ соответствует “–”.

Таблица 5.1 – Фрагмент колебательно-вращательных переходов для полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы $^{35}\text{ClO}_2$.

N	K _a	K _c	N'	K' _a	K' _c	J ^{a)}	Положение линии, см ⁻¹	коэффициент пропускания, %
1			2			3	4	5
34	3	31	35	3	32	+	2012,8462	73,6
34	3	31	35	3	32	–	2012,8514	71,2
37	1	37	38	1	38	±	2012,8747	55,0
36	1	35	37	1	36	±	2012,9151	54,1
33	9	25	34	9	26	+	2012,9368	88,8
33	9	25	34	9	26	–	2012,9422	81,9
35	3	33	36	3	34	±	2012,9860	66,6
31	14	18	32	14	19	+	2013,0028	91,4
31	14	18	32	14	19	–	2013,0175	85,3
33	8	26	34	8	27	+	2013,1489	70,2
33	8	26	34	8	27	–	2013,1538	73,8
32	11	21	33	11	22	+	2013,2403	75,9
32	11	21	33	11	22	–	2013,2497	85,8
33	7	27	34	7	28	±	2013,3168	70,1
31	13	19	32	13	20	+	2013,3935	89,8
31	13	19	32	13	20	–	2013,4073	86,1
30	15	15	31	15	16	+	2013,4073	86,1
30	15	15	31	15	16	–	2013,4259	91,9
33	6	28	34	6	29	±	2013,4476	64,2
28	9	19	27	9	18	+	2052,0284	76,1
28	9	19	27	9	18	–	2052,0344	76,1
28	0	28	27	0	27	±	2052,0495	34,1
27	2	26	26	2	25	±	2052,0901	40,7
27	7	21	26	7	20	+	2052,1065	68,9
27	7	21	26	7	20	–	2052,1131	69,8
26	5	21	25	5	20	+	2052,1440	62,3
26	5	21	25	5	20	–	2052,1529	54,2
29	10	20	28	10	19	+	2052,1529	54,2
29	10	20	28	10	19	–	2052,1601	79,0
30	11	19	29	11	18	+	2052,2461	82,4
28	8	20	27	8	19	+	2052,2882	71,8
28	8	20	27	8	19	–	2052,2945	73,4
31	12	20	30	12	19	+	2052,3037	86,0
31	12	20	30	12	19	–	2052,3100	86,2
27	6	22	26	6	21	+	2052,3262	59,4
27	6	22	26	6	21	–	2052,3333	60,6
32	13	19	31	13	18	+	2052,3262	60,6
32	13	19	31	13	18	–	2052,3333	59,4
26	2	24	25	2	23	±	2052,3587	51,7
29	1	29	28	1	28	±	2052,4114	30,3
27	3	25	26	3	24	±	2052,4451	43,7
28	1	27	27	1	26	±	2052,4836	40,5
26	4	22	25	4	21	+	2052,5170	41,3
26	4	22	25	4	21	–	2052,5282	42,3
30	10	20	29	10	19	+	2052,5561	79,2
30	10	20	29	10	19	–	2052,5625	78,8
27	4	24	26	4	23	+	2052,5943	61,1
27	4	24	26	4	23	–	2052,6007	61,6
31	11	21	30	11	20	+	2052,6396	72,8
31	11	21	30	11	20	–	2052,6467	80,9
29	8	22	28	8	21	+	2052,6990	80,8
29	8	22	28	8	21	–	2052,7067	65,3
26	3	23	25	3	21	+	2052,7302	58,0
26	3	23	25	3	21	–	2052,7389	59,1
30	0	30	29	0	29	±	2052,7680	25,3
28	6	22	27	6	21	+	2052,7599	66,2
28	6	22	27	6	21	–	2052,7680	25,3

^{a)} – полный угловой момент, учитывающий спин электрона: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ обозначено как “+”, а $J = N - 1/2$ обозначено как “–”; обозначение “±” соответствует дублетам, которые не разрешимы при данных экспериментальных условиях.

Полученные в результате подгонки 37 эффективных параметров (22 вращательных и центробежных параметра и 12 спин-вращательных параметров) вместе с их статистическими доверительными интервалами 1σ (показаны в скоб-

ках) представлены в столбце 3 таблицы 5.2. Эти 37 параметров воспроизводят 1049 начальных верхних значений энергии колебательного состояния (101) с $d_{\text{rms}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что соответствует примерно экспериментальной точности.

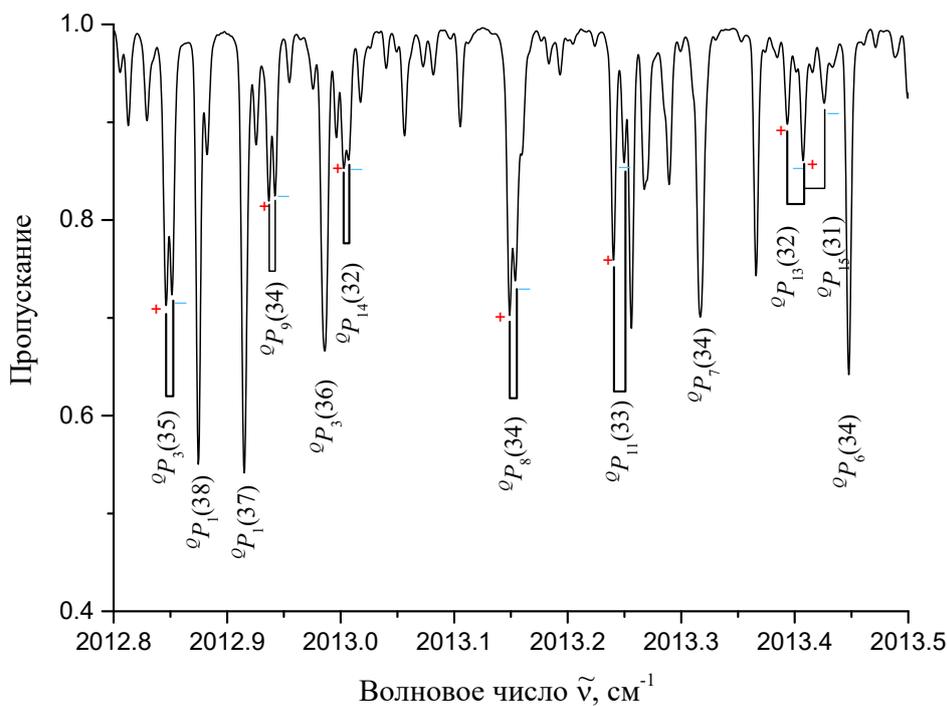


Рисунок 5.3 – Фрагмент спектра высокого разрешения: показано спин-вращательное расщепление линий для P -ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы SiO_2 . Символами “–” и “+” отмечены симметричная и антисимметричная компоненты дублетов: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует “+”, а $J = N - 1/2$ соответствует “–”.

Если сравнить результаты с более ранними результатами из работы [53] (вращательные и спин-вращательные параметры из [53] воспроизведены в столбце 3 таблицы 5.2), то из сравнения данных в столбцах 2 и 3 видна хорошая корреляция между вращательными, параметрами центробежного искажения Δ/δ и основными спиновыми - вращательными параметрами a_0 , a и b . В то же время параметры H/h и четыре спин-вращательных параметра более высокого порядка отличаются друг от друга значительно сильнее (не говоря уже о параметрах L/l и P/p , отсутствующих в столбце 3. Это приводит к некоторым важным следствиям. В частности, значение d_{rms} воспроизведения того же набора из 1049 начальных экспериментальных спин-ро-колебательных энергий

(который использовался в нашей подгонке) с параметрами из столбца 3 таблицы 5.2 составляет $177,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что более чем в 70 раз хуже по сравнению со значением $d_{\text{rms}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, полученные в данной работе.

Таблица 5.2 – Спектроскопические параметры колебательного состояния $\nu_1=\nu_3=1$ молекулы SiO_2 (в см^{-1})

Параметр, см^{-1}	Данная работа	[53]
1	2	3
E	2038,933801(30)	2038,93378
A	1,7191685(18)	1,7191579
B	0,32817231(29)	0,32815713
C	0,27474737(23)	0,27472548
$\Delta_K/10^{-5}$	6,9327(29)	6,92384
$\Delta_{NK}/10^{-5}$	-0,40123(22)	-0,401971
$\Delta_N/10^{-5}$	0,030229(21)	0,029640
$\delta_K/10^{-5}$	0,10185(13)	0,09891
$\delta_N/10^{-5}$	0,0078647(19)	0,0077749
$H_K/10^{-9}$	10,290(92)	9,316
$H_{KN}/10^{-9}$	-0,6223(28)	-0,3844
$H_{NK}/10^{-9}$		-0,03354
$H_N/10^{-9}$	0,003534(87)	0,0007336
$h_K/10^{-9}$	0,395	0,29
$h_{NK}/10^{-9}$	0,0432	0,0363
$h_N/10^{-9}$	0,001140(81)	-0,0000600
$L_K/10^{-13}$	-24,9(33)	
$l_{KN}/10^{-13}$	5,24(88)	
$L_N/10^{-13}$	-0,00622(20)	
$l_{NK}/10^{-13}$	-0,143	
$l_N/10^{-13}$	-0,00237(16)	
$P_{KKKN}/10^{-15}$	0,913	
$P_{KKN}/10^{-15}$	-0,299(13)	
$p_K/10^{-15}$	-4,22	
$a_0/10^{-2}$	-0,36125(27)	-0,364636 ^{a)}
$a/10^{-2}$	-4,3890(15)	-4,38254 ^{a)}
$b/10^{-2}$	0,38215(15)	0,38264
$\Delta_K^{(S)}/10^{-5}$	0,490(18)	-0,0237
$\Delta_{NK}^{(S)}/10^{-5}$	-6,683(93)	-0,244
$\Delta_{KN}^{(S)}/10^{-5}$	6,194(82)	
$\Delta_N^{(S)}/10^{-5}$	-0,003272(76)	
$\delta_K^{(S)}/10^{-5}$	-0,2739(84)	-0,106
$\delta_N^{(S)}/10^{-5}$		-0,000587
$H_{KKN}/10^{-8}$	-0,281(30)	
$H_{KNN}/10^{-8}$	0,3325(79)	,
$h_{KN}^{(S)}/10^{-8}$	-0,797(37)	,
$h_{NK}^{(S)}/10^{-8}$	0,922(52)	,
$d_{rms}/10^{-4}$	2,5	177,8

Значения в скобках в столбце 2 представляют собой статистические доверительные интервалы 1σ относительно последних указанных цифр. Значения параметров, приведенные без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров основного колебательного состояния и не варьировались в процедуре подгонки.

^{a)} параметр a_0 равен $(a - a_0)$ из работы [54], и параметр a равен $(-3a)$ [54].

6 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.

6.1 Предпроектный анализ

6.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Результатом исследования является идентификация линий экспериментального спектра, а также набор спектроскопических параметров модели спектра поглощения молекул диоксида хлора(ClO_2). Полученные данные будут использоваться для пополнения как российских (ИВС Спектроскопия атмосферных газов), так и международных баз данных (HITRAN, GEISA). 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 6.1

Таблица 6.1 – Карта сегментирования рынка услуг по анализу молекулярных спектров.

	Идентифицированные линии спектра	Спектроскопические параметры
Исследовательские центры университетов		
Научные центры		
Базы спектроскопических данных		

6.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Полуэмпирические методы исследования обрели большую популярность в связи с высокой точностью получаемых результатов. Полуэмпирические методы более 50 лет являются основным источником знаний, получаемых в молекулярной спектроскопии. Но для получения информации необходимо затратить большое количество времени для интерпретации спектров. С другой стороны, с каждым годом все сильнее развиваются теоретические способы получения информации, например, *ab initio* методы. Сейчас они могут достаточно хорошо определить положение линий для 2-х атомных молекул или симметричных волчков, но для молекул с большим числом атомов точность результатов уступает экспериментальным на несколько порядков. И также необходимы вычислительные машины высокой мощности для обработки большого количества данных.

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 метод анализа молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях. Метод

является полуэмперическим, что позволяет значительно повысить точность результатов, по сравнению с теоретическими методами.

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 6.2 приведена оценка конкурентов, где Φ – разрабатываемый проект, k_1 – исследование, проведенное с применением *ab initio* методов, k_2 – исследование, проведенное организацией, которая занимается исследованием атмосферы.

Таблица 6.2 – 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. Удобство в эксплуатации	0,2	4	3	3	0,8	0,6	0,6
2. Точность получаемых результатов	0,3	5	2	4	1,5	0,6	1,2
3. Энергоэкономичность	0,05	5	2	5	0,25	0,1	0,25
4. Надежность	0,1	4	3	4	0,4	0,3	0,4
5. Простота получения информации	0,05	3	4	2	0,15	0,2	0,1
6. Безопасность	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	2	3	0,5	0,2	0,3
2. Цена	0,1	5	3	5	0,5	0,3	0,5
3. Время	0,05	3	5	3	0,15	0,25	0,15
Итого	1	39	29	34	4,5	2,5	3,75

6.1.3 SWOT-анализ

SWOT – представляет собой комплексный анализ научно - исследовательского проекта (таблица 6.3). Применяют для исследования внешней и внут-

ренной 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 6.3 – Матрица SWOT-анализа

<p>Сильные стороны</p> <p>С1. Моделирование с помощью МНК.</p> <p>С2. Использование собственного программного обеспечения.</p> <p>С3. Уникальная, но широко распространенная модель.</p> <p>С4. Результаты применимы в любом исследовании атмосферы.</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. Возможность улучшения программного обеспечения</p> <p>В4. Возможность появления новых методов анализа</p>	<p>Угрозы</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У3. Ограничение точности.</p> <p>У4. Повышение издержек</p>

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

Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 6.4. 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 6.4 – Матрица SWOT-анализа

		Сильные стороны проекта			
		С1	С2	С3	С4
Возможности проекта	В1	0	+	+	+
	В2	0	-	+	+
	В3	+	+	+	+
	В4	-	+	+	+

В рамках *третьего этапа* должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 6.5).

Таблица 6.5 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны</p> <p>С1. Моделирование с помощью МНК.</p> <p>С2. Использование собственного программного обеспечения.</p> <p>С3. Уникальная, но широко распространенная модель.</p> <p>С4. Результаты применимы в любом исследовании атмосферы.</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 экспериментальных 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. Возможность улучшения программного обеспечения</p> <p>В4. Возможность появления новых методов анализа</p>	<p>Сотрудничество с иностранными коллегами позволяет расширить область знаний, повысить квалификацию персонала, найти новых потенциальных потребителей результатов спектроскопии высокого разрешения.</p>	<p>Интерес зарубежных партнеров предоставляет доступ к коллективным исследованиям и дополнительному финансированию. Нужно развивать новые методы исследования, для того чтобы уменьшить трудоёмкость работы.</p>
<p>Угрозы</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У3. Ограничение точности.</p> <p>У4. Повышение издержек.</p>	<p>Финансирование может быть прервано отсутствием спроса на новые технологии, ограничениями на экспорт и несвоевременным финансированием научного исследования. Хотя тематика исследований актуальна в настоящее время, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи молекулярной спектроскопии</p>	<p>Отсутствие необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые технологии.</p>

Приведение анализа показало, что на этапе разработки технология имеет высокий шанс на коммерциализацию, в случае наличия интереса у партнеров и удачно выполненных исследованиях.

6.1.4 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 6.6).

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 эксперта. 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:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad (6.1)$$

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.

6.1.5 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 ин-

Таблица 6.6 – 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

жиниринга 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.

Данные методы коммерциализации будут наиболее продуктивными в отношении данного проекта.

6.2 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 6.7).

Таблица 6.7 – Заинтересованные стороны проекта

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

В таблице 6.8 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

В таблице 6.9 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 6.10).

Таблица 6.8 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Определение параметров потенциальной функции.
Ожидаемые результаты проекта:	Теоретический анализ математической модели; Интеграция экспериментальных данных в модель;
Критерии приемки результата проекта:	Получение параметров восстанавливающих исходные данные с погрешностью, не превышающей экспериментальную.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Разработка и реализация метода получения параметров эффективного гамильтониана молекулы диоксида хлора.
	Возможность восстановления экспериментального спектра с помощью полученных параметров.

Таблица 6.9 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Громова Ольга Васильевна, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов ТПУ, Профессор	Руководитель	Постановка задачи, контроль выполнения работ	114
2	Какаулин Алексей Николаевич, студент гр. ОБМ01 ТПУ	Исполнитель по проекту	Интерпретация спектров молекулы ClO_2	492
ИТОГО				606

Таблица 6.10 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	1133679
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	01.09.2020-31.05.2022
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2020
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.2022

6.3 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:

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

6.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта (рисунок 6.1).

Рисунок 6.1 – Иерархическая структура работ

6.3.2 План проект

В рамках планирования научного проекта построены календарный график проекта (таблицы 6.11, 6.12).

Таблица 6.11 – Календарный план проекта

Название	Дли- тель- ность, дни	Дата начала работ	Дата оконча- ния работ	Состав участников
Утверждение темы магистерской диссертации	7	01.09.20	07.09.20	Громова О.В.; Какаулин А.Н.
Согласование плана работ	7	08.09.20	15.09.20	Громова О.В.; Какаулин А.Н.
Литературный обзор	108	16.09.20	01.01.21	Какаулин А.Н.
Обработка полученных данных и обсуждение результатов	322	01.01.21	31.12.21	Громова О.В.; Какаулин А.Н.
Написание отчета	162	01.01.22	31.05.22	Какаулин А.Н.
Итого:	606			

6.4 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 6.13).

Таблица 6.13 – 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	1090	3,85	4158
Всего за материалы	4858			
Транспортно-заготовительные расходы (3%)				146
Итого по статье				5004

Специальное оборудование для научных работ. В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме НИР (таблица 6.14).

Таблица 6.14 – 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 (MSI)	1	68000,0	68000,0
2	Программное обеспечение Maple	1	13000,0	13000,0
3	Программное обеспечение UltraEdit	1	24000,0	20000,0
Итого, руб.:				101000,0

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 6.15.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (6.2)$$

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:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (6.3)$$

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:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (6.4)$$

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 6.15.

Таблица 6.15 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
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	56	212

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (6.5)$$

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 6.16.

Таблица 6.16 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	T _{раб} раб.дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	39000	1	0,02	1,3	51714	2732	56	152992
Инженер	17288	-	-	1,3	22474,4	1187,3	212	257713

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:

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{осн}} \cdot k_{\text{доп}}, \quad (6.6)$$

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

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В таблице 6.17 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 6.17 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	152992	257713
Дополнительная зарплата	22948,8	37757
Итого по статье С _{зп}	175940,8	295470

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

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (6.7)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – 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:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 175940,8 = 52782 \text{рублей.}$$

Отчисления на социальные нужды со стороны инженера составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 295470 = 88641 \text{рублей.}$$

Тогда общие отчисления составят 141423 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 37712,86 руб.

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

Накладные расходы. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{рук}} + Z_{\text{маг}}) = 0,8 \cdot (175940,8 + 295470) = 377128,64 \text{рублей,}$$

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

Общие затраты проекта приведены в таблице 6.18.

Таблица 6.18 – 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	5004	101000	410705	60705,8	141423	37712,86	-	-	377128,64	1133679
Аналог	10000	500000	2400000	360000	828000	-	-	-	2208000	6306000

6.5 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (таблица 6.19).

Таблица 6.19 – 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

6.6 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 6.20.

Таблица 6.20 – 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

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

6.7.1 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 дис-

контирования (приведения к текущей стоимости, т.е. на момент инвестирования) ожидаемых денежных потоков (как доходов, так и расходов).

Расчёт NPV осуществляется по следующей формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0, \quad (6.8)$$

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 6.21. При расчете рентабельность проекта составляла 20-25%, норма амортизации 10%.

Таблица 6.21 – Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Выручка от реализации, руб.	0	1417098,75	1417098,75	1417098,75	1417098,75
2	Итого приток, руб.	0	1417098,75	1417098,75	1417098,75	1417098,75
3	Инвестиционные издержки, руб	1133679	0	0	0	0
4	Операционные затраты, руб. (35% от бюджета)	0	396787,65	396787,65	396787,65	396787,65
5	Налогооблагаемая прибыль(1–4)	0	102011,1	102011,1	102011,1	102011,1
6	Налоги 20%, руб.(5·20%)	0	204062,22	204062,22	204062,22	204062,22
7	Чистая прибыль, руб.(5–6)	0	816248,88	816248,88	816248,88	816248,88
8	Чистый денежный поток (ЧДП), руб.(чистая прибыль+амортизация)	–1133679	826348,88	826348,88	826348,88	826348,88
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)	–1133679	753423,63	684629,2	622465,5	566103,8
11	\sum ЧДД		1492943,1 руб.			
12	Итого NPV , руб.		359264,1 руб.			

Коэффициент дисконтирования рассчитан по формуле:

$$КД = \frac{1}{(1 + i)^t}, \quad (6.9)$$

где: i – ставка дисконтирования, 10%;

t – шаг расчета.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 359264,1 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:

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_t}{(1 + i)^t} / I_0 > 1, \quad (6.10)$$

где: ЧДП – чистый денежный поток, руб.;

I_0 – начальный инвестиционный капитал, руб.

Таким образом PI для данного проекта составляет:

$$PI = \frac{1492943,1}{1133679} = 1,317.$$

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 6.22 и на рисунке 6.2.

Таблица 6.22 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV, руб.
1	Чистые денежные потоки, руб.	-1133679	826348,88	826348,88	826348,88	826348,88	
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	-1133679	753423,63	684629,17	622465,50	566103,78	1492943,10
	0,2	-1133679	690431,11	575221,12	479074,65	399505,16	1010553,05
	0,3	-1133679	637384,78	490678,53	377126,24	290097,10	661607,67
	0,4	-1133679	591798,10	422712,92	301700,99	215500,70	398033,73
	0,5	-1133679	552842,2	368008,9	244510,41	164112,07	195794,60
	0,6	-1133679	518030,55	323251,06	202239,12	126813,87	36655,61
	0,7	-1133679	487363,14	277664,37	168256,32	92831,07	-107564,08
	0,8	-1133679	460839,97	256114,30	141733,15	78740,64	-196250,91
	0,9	-1133679	435974,51	229591,13	121011,93	63821,36	-283280,04
	1,0	-1971830	414424,44	207212,22	103606,11	51388,63	-357047,59

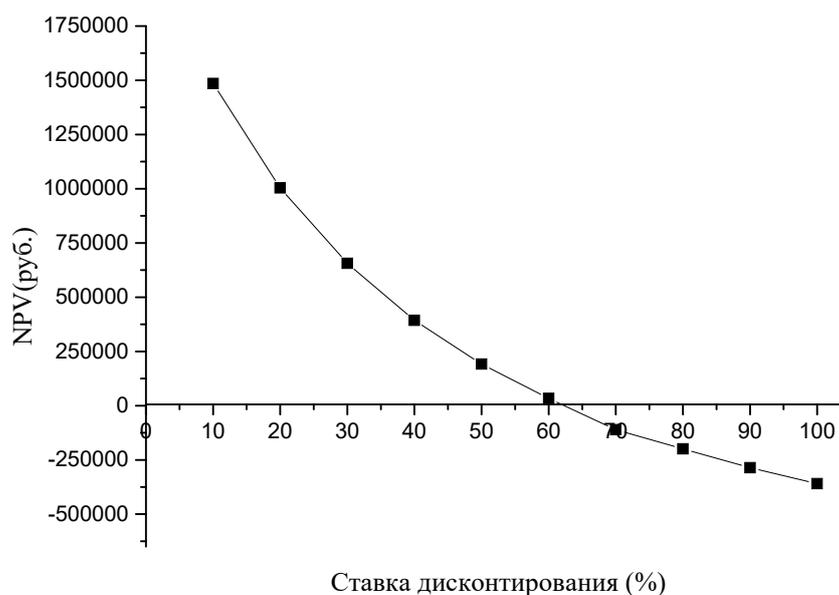


Рисунок 6.2 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

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 0,52.

$IRR > i$, 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 6.23).

Таблица 6.23 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Дисконтированный чистый денежный поток ($i=0,1$), руб.	-1133679	753423,63	684629,17	622465,50	566103,78
2	То же нарастающим итогом, руб	-1133679	-380255	1375060	1197687	2567184,4
3	Дисконтированный срок окупаемости	$PP_{диск} = 1 + \left(\frac{380255}{684629,17} \right) = 1,55$ 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 6.24).

Таблица 6.24 – Критерии социальной эффективности

ДО	ПОСЛЕ
Отсутствие точного метода для исследования несинглетных молекул.	Разработан метод исследования несинглетных молекул, что позволяет с высокой точностью предсказывать макро- и микро-параметры различных молекул

6.7.2 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.

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:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (6.11)$$

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:

$$I_{pi} = \sum_n a_i \cdot b_i, \quad (6.12)$$

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 – балльная 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 6.25).

Таблица 6.25 – 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:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{ф}^p}; \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_{ф}^a} \quad (6.13)$$

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

Таблица 6.26 – 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

Сравнительная эффективность проекта определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^{\text{р}}}{I_{\text{финр}}^{\text{а}}}, \quad (6.14)$$

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 6.26.

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 359264,1 руб.; индекс доходности $PI = 1.317$, внутренняя ставка доходности $IRR=62\%$, срок окупаемости $PP_{\text{дск}} = 1,55$ года.

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

7 Социальная ответственность

Введение

Данная работа представляет собой исследование спектров молекулы диоксида хлора (ClO_2) для получения информации о спин-вращательной структуре молекулы. Результаты работы будут использоваться, в первую очередь, для пополнения спектроскопических баз данных, например, HITRAN, GEISA. Которые, в свою очередь, широко используются для решения многочисленных как теоретических, так и прикладных задач астрофизики, планетологии, атмосферной оптики, и т.д.

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.

7.1 Производственная безопасность

7.1.1 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 7.1 и 7.2

Таблица 7.1 – 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 7.2 – 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.

7.1.2 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.» [70], СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки» [71]. 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.

7.1.3 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 [72] 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 [73]. 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 [73]. 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).

7.1.4 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 [76]). 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» [77]. 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 электрозаститным 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 накладкки, 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 повышенной 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.

7.1.5 Освещенность

Согласно СНиП 23-05-95 [75] 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.

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 7.1 изображен 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:

$$P = 8 \cdot 40 = 320 \text{ Вт.}$$

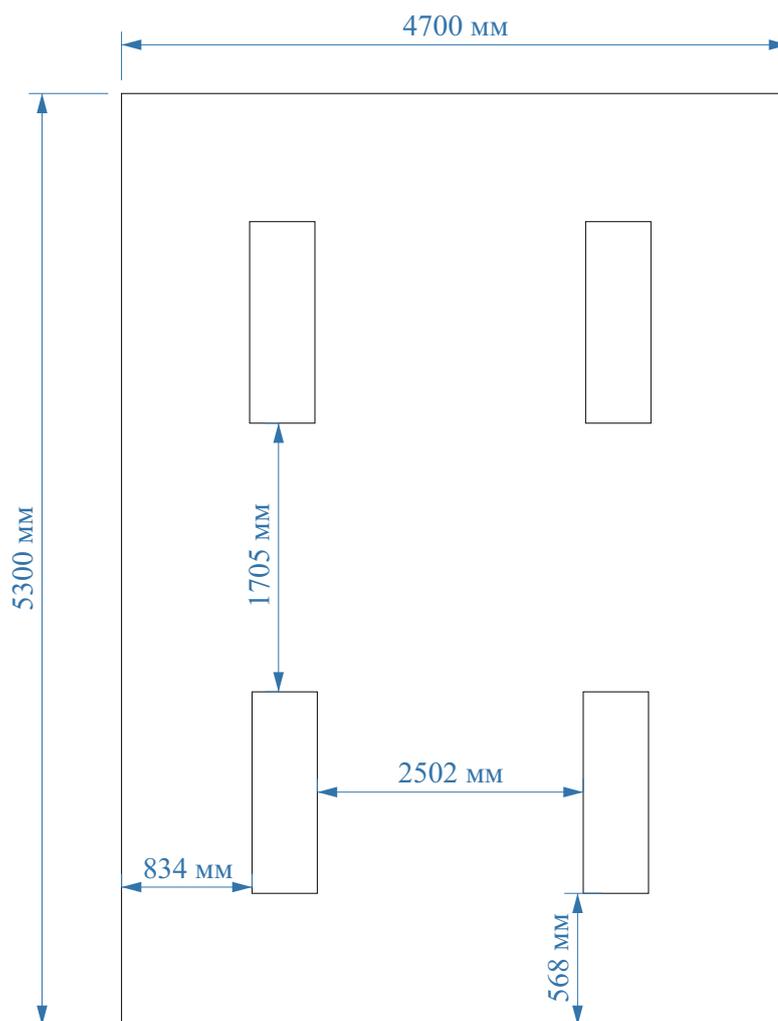


Рисунок 7.1 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

7.1.6 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 межполюсного пространства.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия: использование только исправного оборудования; проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности; отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ; курение в строго отведенном месте; содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Пожарная безопасность обеспечивается наличием огнетушителей:

Огнетушитель углекислотный (ОУ-2). ОУ-2 предназначен для тушения загораний веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний электроустановок, находящихся под напряжением не более 10 000 В, жидких и газообразных веществ (класс В,С,Е), загораний в архивах, музеях, картинных галереях. Огнетушитель химический водно-пенный (ОХВП-10). ОХВП-10 предназначен для тушения начальных загораний твердых веществ и легковоспламеняющихся жидкостей, за исключением щелочных металлов и веществ, горение которых происходит без доступа воздуха. Запрещается использовать огнетушитель ОХВП-10 для тушения загоревшихся электроустановок, находящихся под напряжением. Огнетушитель порошковый ОП-5 используется при тушении пожаров класса АВСЕ -под этими классами подразумеваются горючие и легковоспламеняющиеся жидкости, твердые горючие вещества и газы, электроустановок, не превышающих напряжение 1000 Вольт.

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

7.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

7.3.1 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.

7.3.2 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 ложным, 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.

7.4 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 безопасность 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.

8 Заключение

Исследованы спектры высокого разрешения полос $\nu_1 + \nu_3$ и ν_3 молекулы SiO_2 . Для анализа использовалась модель эффективного гамильтониана, которая использует эффекты центробежного искажения более высокого порядка как в части вращения, так и в части спин-вращения. Было проинтерпретировано около 2600 спин-вращательных переходов и получено 1049 спин-вращательных энергий колебательного состояния (101) и 4170 переходов, соответствующих 1646 колебательно-вращательных энергий колебательного состояния (001), что при использовании в качестве исходных данных в процедуре подгонки спектроскопических параметров позволило получить 37 эффективных параметра (энергия колебаний, 22 параметра вращательного и центробежного искажения и 12 параметров спин-вращения), которые воспроизводят 1049 начальных значений спин-вращательных энергий с $d_{\text{rms}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ колебательного состояния (101) и 1646 спин-вращательных энергий с погрешностью $d_{\text{rms}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ колебательного состояния (001).

9 Список публикаций

Тезисы на конференции:

1. Какаулин, Алексей Николаевич. Колебательно-вращательный анализ полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекулы диоксида хлора в дублетном электронном состоянии = Vibrational analysis of the $\nu_1 + \nu_3$ band of the chlorine dioxide molecule in doublet electronic state / А. Н. Какаулин; науч. рук. О. В. Громова // Перспективы развития фундаментальных наук сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 27-30 апреля 2021 г.: в 7 т.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) ; под ред. И. А. Курзиной, Г. А. Вороновой . — 2021 . — Т. 1 : Физика . — [С. 151-153] . — Заглавие с экрана. — [Библиогр.: с. 153 (12 назв.)].

Статьи:

1. High resolution spectroscopy of the $\nu_1 + \nu_3$ band of the $^{35}\text{ClO}_2$ free radical: Spin-rotation-vibration interactions / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy . — 2022 . — Vol. 278 . — [121379, 14 p.] .
2. Analysis of the High-Resolution Spectrum of Molecules in Doublet Electronic States: Fundamental ν_3 Band of Chlorine Dioxide ($^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$) in the Ground Electronic State $X(^2B_1)$ / M. A. Merkulova, A. N. Kakaulin, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva // Optics and Spectroscopy . — 2021 . — Vol. 129, iss. 8 . — [P. 1090-1096] .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Tung K. K. Ko, K. W.; Rodriguez, J. M.; Sze, N. D //Nature. – 1986. – Т. 322. – С. 811. <https://doi:10.1038/322811a0>
- [2] Solomon S. GH Mount RW Sanders RO Jakoubek AL Schmeltekopf //Observations of the night time abundance of OClO in the winter stratosphere above Thule, Greenland, Science.– 1988. – Т. 242. – С. 550-555. DOI: 10.1126/science.242.4878.550
- [3] Solomon S. The mystery of the Antarctic ozone “hole” //Reviews of Geophysics. – 1988. – Т. 26. – №. 1. – С. 131-148. <https://doi.org/10.1029/RG026i001p00131>
- [4] Vaida V. et al. Photoisomerization of OClO: a possible mechanism for polar ozone depletion //Nature. – 1989. – Т. 342. – №. 6248. – С. 405-408. <https://doi.org/10.1038/342405a0>
- [5] Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion //Nature. – 1990. – Т. 347. – №. 6291. – С. 347-354. <https://doi.org/10.1038/347347a0>
- [6] Solomon S. et al. Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Mount Pinatubo //Nature. – 1993. – Т. 363. – №. 6426. – С. 245-248. <https://doi.org/10.1038/363245a0>
- [7] Herzberg G. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. – Toronto; New York: Van Nostrand, 1945. – Т. 2. <https://doi.org/10.1021/j150447a021>
- [8] Prentner R. et al. Wavepacket dynamics of the axially chiral molecule Cl–O–O–Cl under coherent radiative excitation and including electroweak parity violation //The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Т. 119. – №. 51. – С. 12805-12822. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08958>
- [9] Birk M. RR Fried, EA Cohen, SP Sander, and HM Pickett //J. m. Phj. – 1989. – №. s91. – С. 6588. <https://doi.org/10.1063/1.457377>

- [10] Baer S. et al. Thermodynamic and kinetic properties of the reaction $\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{ClOO} + \text{M}$ in the range 160–300 K and 1–1000 bar //The Journal of chemical physics. – 1991. – T. 95. – №. 9. – C. 6463-6470.
- [11] Richard E. C., Wickham-Jones C. T., Vaida V. Fourier transform ultraviolet absorption spectroscopy of jet-cooled chlorine dioxide //The Journal of Physical Chemistry. – 1989. – T. 93. – №. 17. – C. 6346-6350. <https://doi.org/10.1021/j100354a016>
- [12] Vaida V. et al. Spectroscopy and photochemistry of chlorine dioxide //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1992. – T. 96. – №. 3. – C. 391-394. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19920960329>
- [13] Vaida V. et al. Photoisomerization of OCIO: a possible mechanism for polar ozone depletion //Nature. – 1989. – T. 342. – №. 6248. – C. 405-408. <https://doi.org/10.1038/342405a0>
- [14] Molina M. J., Rowland F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes-Chlorine atom catalyzed destruction of ozone //International Conference on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, 2nd, San Diego, Calif. – 1974. – C. 99-104. <https://doi.org/10.1038/249810a0>
- [15] Portmann R. W. et al. Role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion in the polar regions //Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 1996. – T. 101. – №. D17. – C. 22991-23006. <https://doi.org/10.1002/anie.199617781>
- [16] Molina M. J., Rowland F. S. Production of chlorine oxide (Cl_2O_2) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical //J. Chem. Phys.– 1987. – T. 91. – C. 433. <https://doi.org/10.1021/j100286a035>
- [17] Canty T. et al. Analysis of BrO, ClO, and nighttime OCIO in the arctic winter stratosphere //J. Geophys. Res. – T. 110. – C. D01301. <https://doi.org/10.1029/2004JD005035>
- [18] Delmdahl R. F., Parker D. H., Eppink A. T. J. B. Short-wavelength photolysis of jet-cooled OCIO ($^2A_2\nu_1 1 > 20$) \rightarrow ClO ($X^2\Pi_\Omega$, v, J)+ O (3P_J) //The Journal of Chemical Physics. – 2001. – T. 114. – №. 19. – C. 8339-8346.

- [19] Zhu R. S., Lin M. C. Ab initio studies of ClO_x reactions. VIII. Isomerization and decomposition of ClO_2 radicals and related bimolecular processes //The Journal of chemical physics. – 2003. – T. 119. – №. 4. – C. 2075-2082.
- [20] Cox R. A. et al. Kinetics of chlorine oxide radicals using modulated photolysis. Part 2.– ClO and ClOO radical kinetics in the photolysis of $\text{C}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ mixtures //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1979. – T. 75. – C. 1648-1666.
- [21] Richard E. C., Vaida V. The direct near ultraviolet absorption spectrum of the $\tilde{A}^2A_2\tilde{X}^2B_1$ transition of jet-cooled chlorine dioxide //The Journal of chemical physics. – 1991. – T. 94. – №. 1. – C. 153-162. <https://doi.org/10.1063/1.460389>
- [22] Mulliken R. S. Electronic structures and spectra of triatomic oxide molecules //Reviews of modern Physics. – 1942.– T. 14. – №. 2-3. – C. 204. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.14.204>
- [23] Peterson K. A., Werner H. J. The photodissociation of ClO_2 : Potential energy surfaces of $\text{OClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ //The Journal of chemical physics. – 1996. – T. 105. – №. 22. – C. 9823-9832.
- [24] Wiley J. White's handbook of chlorination and alternative disinfectant. – 2010.
- [25] Abbott A. S., Schaefer III H. F. The Structure and Cl-O Dissociation Energy of the ClOO Radical: Finally, the Right Answers for the Right Reason //The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – T. 122.– №. 9. – C. 2604-2610. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00394>
- [26] Curl Jr R. F. et al. Microwave spectrum of chlorine dioxide. I. Rotational assignment //Physical Review. – 1961. – T. 121.– №. 4. – C. 1119. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.1119>
- [27] Curl Jr R. F., Heidelberg R. F., Kinsey J. L. Microwave Spectrum of Chlorine Dioxide. II. Analysis of Hyperfine Structure and the Spectrum of $\text{Cl}^{35}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ //Physical Review. – 1962. –T. 125. – №. 6. – C. 1993. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.1993>
- [28] Curl Jr R. F. Microwave spectrum of chlorine dioxide. III. Interpretation of the hyperfine coupling constants obtained in terms of the electronic structure

- //The Journal of Chemical Physics. – 1962. – T. 37. – №. 4. – C. 779-784.
<https://doi.org/10.1063/1.1733160>
- [29] Pillai M. G. K., Curl Jr R. F. Microwave spectrum of chlorine dioxide. IV. Determination of centrifugal distortion effects and potential constants //The Journal of Chemical Physics. – 1962. – T. 37. – №. 12. – C. 2921-2926.
<https://doi.org/10.1063/1.1733118>
- [30] Tolles W. M. et al. Microwave spectrum of chlorine dioxide. V. The Stark and Zeeman effects //The Journal of Chemical Physics. – 1962. – T. 37. – №. 5. – C. 927-930. <https://doi.org/10.1063/1.1733247>
- [31] R.P. Mariella JR., R.F. Curl, JR. Microwave spectrum of chlorine dioxide.VI. $v_2 = 1$ state//The Journal of Chemical Physics. – 1970. –T. 52. C. 757.
<http://hdl.handle.net/1811/9449>
- [32] Miyazaki K. et al. Microwave spectrum of chlorine dioxide in excited vibrational states //Journal of molecular spectroscopy. – 1986. – T. 116. – №. 2. – C. 435-449. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(86\)90138-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(86)90138-4)
- [33] Jones H., Brown J. M. Infrared-microwave double-resonance spectroscopy of the ClO₂ radical: A textbook example //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1981. – T. 90. – №. 1. – C. 222-248. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90343-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90343-X)
- [34] Tanoura M. et al. Microwave spectroscopy of chlorine dioxide: Centrifugal distortion, spin-rotation interaction, and hyperfine interaction constants of ³⁵ClO₂ and ³⁷ClO₂ //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1982. – T. 95. – №. 1. – C. 157-181. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(82\)90245-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90245-4)
- [35] Müller H. S. P. et al. The rotational spectrum and anharmonic force field of chlorine dioxide, OClO //Journal of molecular spectroscopy. – 1997. – T. 186. – №. 1. – C. 177-188. <https://doi.org/10.1006/jmsp.1997.7435>
- [36] Coon J. B., Ortiz E. The vibrational analysis of the 2700–4800 Å absorption system of ClO₂ and the vibrational constants of the associated electronic states //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1957. – T. 1. – №. 1-4. – C. 81-94.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(57\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(57)90012-7)

- [37] Richardson A. W., Redding R. W., Brand J. C. D. The 4750 Å band system of chlorine dioxide //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1969. – T. 29. – №. 1-3. – C. 93-108. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(69\)90086-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(69)90086-1)
- [38] Brand J. C. D., Redding R. W., Richardson A. W. The 4750- Å band system of chlorine dioxide. Rotational analysis, force field and intensity calculations //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1970. – T. 34. – №. 3. – C. 399-414. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(70\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(70)90023-8)
- [39] Curl Jr R. F. et al. Fluorescence spectrum of chlorine dioxide induced by the 4765 Å argon-ion laser line //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1973. – T. 48. – №. 1. – C. 72-85. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(73\)90136-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90136-7)
- [40] Hamada Y. et al. Rotational analysis of bands at the long-wavelength end of the $\tilde{A}^2A_2 - \tilde{X}^2B_1$ electronic transition of ClO₂ //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1981. – T. 86. – №. 2. – C. 499-525. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90297-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90297-6)
- [41] Richard E. C., Vaida V. The direct near ultraviolet absorption spectrum of the $\tilde{A}^2A_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ transition of jet-cooled chlorine dioxide //The Journal of chemical physics. – 1991. – T. 94. – №. 1. – C. 153-162. <https://doi.org/10.1063/1.460389>
- [42] Bailey C. R., Cassie A. B. D. Investigations in the infra-red region of the spectrum. Part VI.–The absorption spectra of the dioxides of chlorine and sulphur //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1932. – T. 137. – №. 833. – C. 622-640. <https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0160>
- [43] Hedberg K. The Infrared Spectra of Cl₂O and ClO₂ //The Journal of Chemical Physics. – 1951. – T. 19. – №. 4. – C. 509-509. <https://doi.org/10.1063/1.1748266>
- [44] Nielsen A. H., Woltz P. J. H. The infrared spectrum of chlorine dioxide //The Journal of Chemical Physics. – 1952. – T. 20. – №. 12. – C. 1878-1883. <https://doi.org/10.1063/1.1700331>

- [45] Richardson A. W. Band contour analysis of the ν_3 band of chlorine dioxide //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1970. – T. 35. – №. 1. – C. 43-48. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(70\)90162-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(70)90162-1)
- [46] Benner D. C., Rinsland C. P. Identification and intensities of the “forbidden” $3\nu_2^3$ band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1985. – T. 112. – №. 1. – C. 18-25. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(85)90187-0)
- [47] Hamada Y., Tsuboi M. High Resolution Infrared Spectrum of Chlorine Dioxide: The ν_2 Fundamental Band //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1979. – T. 52. – №. 2. – C. 383-385. <https://doi.org/10.1246/bcsj.52.383>
- [48] Hamada Y., Tsuboi M. High-resolution infrared spectrum of chlorine dioxide: The ν_1 fundamental band //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1980. – T. 83. – №. 2. – C. 373-390. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90062-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90062-4)
- [49] Tanaka K., Tanaka T. CO_2 and N_2O laser Stark spectroscopy of the ν_1 band of the ClO_2 radical //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1983. – T. 98. – №. 2. – C. 425-452. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90253-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90253-9)
- [50] Ortigoso J. et al. High-resolution infrared spectrum of the ν_1 band of OClO //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1991. – T. 148. – №. 2. – C. 346-370. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90392-N](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90392-N)
- [51] Ortigoso J. et al. Intensities and dipole moment derivatives of the fundamental bands of $^{35}\text{ClO}_2$ and an intensity analysis of the ν_1 band //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1992. – T. 156. – №. 1. – C. 89-97. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(92\)90095-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(92)90095-6)
- [52] Ortigoso J. et al. The ν_2 and ν_3 bands and ground state constants of OClO //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1992. – T. 155. – №. 1. – C. 25-43. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(92\)90546-Z](https://doi.org/10.1016/0022-2852(92)90546-Z)
- [53] Ortigoso J. et al. Infrared spectrum of OClO in the $2,000\text{ cm}^{-1}$ region: The $2\nu_1$ and $\nu_1 + \nu_3$ bands //Journal of Molecular Spectroscopy;(United States). – 1993. – T. 158. – №. 2. <https://doi.org/10.1006/jmsp.1993.1079>
- [54] Ulenikov O. N. et al. High resolution ro-vibrational analysis of molecules in doublet electronic states: the ν_1 fundamental of chlorine dioxide ($^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$)

- in the X^2B_1 electronic ground state //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – №. 8. – С. 4580-4596. <https://doi.org/10.1039/D0CP05515H>
- [55] Макушкин Ю. С. и др. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: В 2 ч. Ч. 2. – 1990.
- [56] Papousek D. Molecular vibrational rotational spectra // D. Papousek, M. R. Aliev. // Academia, Prague. – 1982. – С. 324 .
- [57] Bunker P. R. , Jensen P. Molecular symmetry and spectroscopy // NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 2 editions. – 1998. – С. 747.
- [58] Longuet-Higgins H. C. The symmetry groups of non-rigid molecules //Molecular Physics. – 1963. – Т. 6. – №. 5. – С. 445-460. <https://doi.org/10.1080/00268976300100501>
- [59] Quack M. Detailed symmetry selection rules for reactive collisions //Molecular Physics. – 1977. – Т. 34. – №. 2. – С. 477-504. <https://doi.org/10.1080/00268977700101861>
- [60] Quack M., Merkt F. (ed.). Handbook of high-resolution spectroscopy. – John Wiley & Sons, 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470749593.hrs077>
- [61] Brown J. M., Brown J. M., Carrington A. Rotational spectroscopy of diatomic molecules. – Cambridge university press, 2003.
- [62] Pickett H. M. The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1991. – Т. 148. – №. 2. – С. 371-377.
- [63] 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. <https://doi.org/10.1063/1.1840957>
- [64] Ulenikov O. N. et al. High resolution ro-vibrational analysis of interacting bands ν_4 , ν_7 , ν_{10} , and ν_{12} of $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2015. – Т. 151. – С. 224-238. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.09.024>

- [65] Raynes W. T. Spin splittings and rotational structure of nonlinear molecules in doublet and triplet electronic states //The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Т. 41. – №. 10. – С. 3020-3032. <https://doi.org/10.1063/1.1725668>
- [66] Brown J. M., Sears T. J. A reduced form of the spin-rotation Hamiltonian for asymmetric-top molecules, with applications to HO₂ and NH₂ //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1979. – Т. 75. – №. 1. – С. 111-133. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(79\)90153-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(79)90153-X)
- [67] Kwan Y. Y. The interacting states of an asymmetric top molecule XY₂ of the group C_{2v}: Application to five interacting states (101),(021),(120),(200), and (002) of H₂¹⁶O //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1978. – Т. 71. – №. 1-3. – С. 260-280. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(78\)90085-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(78)90085-1)
- [68] ГОСТ 12.2.032-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.»
- [69] ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация
- [70] ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. «Шум. Общие требования безопасности.»
- [71] СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки»
- [72] СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ)».
- [73] ГОСТ 54 30013-83 Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности.
- [74] СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий»
- [75] СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*»
- [76] ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

[77] ГОСТ 12.1.030 – 81 «ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление»

[78] СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.

Приложение А

(справочное)

Ненулевые матричные элементы оператора ${}^{(2)}H_{\text{спин-вращ}}^v$

$$\begin{aligned} \langle NK\gamma, SJ | {}^{(2)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma, SJ \rangle &= \left\{ \frac{a_0}{2} + \frac{a}{2} \frac{K^2}{N(N+1)} - \delta_{K,1} \frac{b}{4} (-1)^\gamma \right\} \\ &\times \{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} \langle NK\gamma, SJ | {}^{(2)}H_{sp-rot}^v | NK \pm 2\gamma, SJ \rangle &= -b[(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) \\ &+ \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{4N(N+1)} \\ &\cdot \{(N \mp K)(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K + 2)\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \langle N-1K\gamma, SJ | {}^{(2)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle &= -a \frac{K}{2N} \\ &\cdot \left\{ \frac{(N^2 - K^2)(N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Приложение Б

(справочное)

Ненулевые матричные элементы оператора ${}^{(4)}H_{\text{спин-вращ}}^v$

$$\begin{aligned} \langle NK\gamma, SJ | {}^{(4)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma, SJ \rangle &= \{ \Delta_N^s N^2 (N+1)^2 + \Delta_K^s K^4 \\ &+ (\Delta_{KN}^s + \Delta_{NK}^s) K^2 N (N+1) + \delta_{K,1} [\delta_N^s N^2 (N+1)^2 + \delta_K^s N (N+1)] (-1)^\gamma \} \\ &\cdot \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{2N(N+1)}, \end{aligned} \quad (\text{Б.1})$$

$$\begin{aligned} \langle NK\gamma, SJ | {}^{(4)}H_{sp-rot}^v | NK + \pm 2\gamma, SJ \rangle &= \{ 2\delta_N^s N(N+1) + \delta_K^s [K^2 + (K \pm 2)^2] \} \\ &\cdot [(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \\ &\cdot \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{4N(N+1)} \\ &\cdot \{ (N \mp K)(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K + 2) \}^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{Б.2})$$

$$\begin{aligned} \langle N - 1K\gamma, SJ | {}^{(4)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle &= \\ &- (\Delta_K^s K^2 + \Delta_{NK}^s N^2 - \delta_{K,1} (-1)^\gamma \delta_K^s N) \cdot \frac{K}{2N} \\ &\cdot \left\{ \frac{(N^2 - K^2)(N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{Б.3})$$

$$\begin{aligned} \langle N - 1K\gamma, SJ | {}^{(4)}H_{sp-rot}^v | NK + \pm 2\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle &= \\ &= -\frac{\delta_K^s}{4N} \{ (K + \pm 2)(N \mp K - 2) + K(N \mp K) \} [(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) \\ &+ \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \left\{ \frac{(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K)(N \pm K + 2)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2} \\ &\cdot \{ (N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S) \}^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{Б.4})$$

Приложение В

(справочное)

Ненулевые матричные элементы оператора ${}^{(6)}H_{\text{спин-вращ}}^v$

$$\begin{aligned}
 \langle NK\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma, SJ \rangle &= \{ (H_{NNK}^s + H_{KNN}^s) N^2 (N+1)^2 K^2 \\
 &+ (H_{NKK}^s + H_{KKN}^s) K^4 N (N+1) + H_K^s K^6 + H_N^s N^3 (N+1)^3 \\
 &+ \delta_{K,1} [(h_{KN}^s + h_{NK}^s) + h_{NN}^s N (N+1)] N^2 (N+1)^2 (-1)^\gamma \} \\
 &\cdot \frac{N(N+1) - J(J+1) + S(S+1)}{2N(N+1)}, \tag{B.1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle NK\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK + \pm 2\gamma, SJ \rangle &= \frac{1}{4} \{ (h_{KN}^s + h_{NK}^s) [K^2 + (K + \pm 2)^2] \\
 &+ 2h_{NN}^s N (N+1) \} \{ (1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) \} \\
 &\cdot \{ J(J+1) - N(N+1) - S(S+1) \} \\
 &\cdot \{ (N \mp K)(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K + 2) \}^{1/2}, \tag{B.2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle N-1K\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle &= -[H_K^s K^4 + H_{NKK}^s K^2 N^2 \\
 &+ H_{NNK}^s N^2 (N+1)^2 - 2\delta_{K,1} (-1)^\gamma h_{NK}^s N^3] \\
 &\cdot \frac{K}{2N} \left\{ \frac{(N^2 - K^2)(N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2} \tag{B.3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\langle N-1K\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK + \pm 2\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle \\
 &= -\frac{h_{Nk}^s}{4N} \{ (K + \pm 2)N(N-1)(N \mp K - 2) + KN(N+1)(N \mp K) \} \\
 &\cdot [(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \\
 &\cdot \left\{ \frac{(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K)(N \pm K + 2)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2} \\
 &\cdot \{ (N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S) \}^{1/2}. \tag{B.4}
 \end{aligned}$$

Приложение Г
(обязательное)
Раздел на иностранном языке

Раздел 2

Общая информация о молекуле диоксида хлора и ее изотопологах,
Методы теоретического исследования спектров молекул

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Какаулин Алексей Николаевич		

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	–		

10 General information about the chlorine dioxide molecule and its isotopologues

Chlorine has a rich variety of oxides that are of interest for fundamental aspects of chemical bonding and electronic structure, as well as in connection with atmospheric chemistry [1] – [17] . Two known isomers of chlorine dioxide are of particular importance. The thermodynamically somewhat more stable C_s -symmetric chlorine peroxide radical (hereinafter Cl–O–O) is rather unstable kinetically, since it undergoes a simple bond cleavage reaction, where the enthalpy of the reaction $\Delta_R H_0^0$ to form ClO₂ is also kinetic activation energy E_0 , both are approximately equal to 19.6 kJ mol [10]. On the other hand, the thermodynamically less stable symmetrical free radical C_{2v} (or just chlorine dioxide ClO₂ hereafter) is kinetically quite stable, since the important single bond cleavage reaction to form ClOO has an activation energy (approximately equal to the enthalpy of reaction) , which is quite large (E_0 247 kJ mol [18]). The activation energy for isomerization into ClOO or for dissociation into the thermodynamically favorable product Cl+O₂ has been calculated to have the same large value [19] Thus, the OClO isomer has been the subject of quite a few spectroscopic photochemical and kinetic studies as a fairly stable free radical with little tendency to dimerize to very weakly bound Cl₂O₄ in the gas phase. in several contexts. It is noteworthy that early studies of the reactions of ClO with ClO by flash photolysis involved various simple oxides of chlorine and [20].



The authors of [14]- [15] suggested that chlorine oxides are involved in the destruction of the stratospheric ozone layer, in particular, through the catalytic cycle [16].





The net effect is ozone destruction according to



Although ClO_2 is not directly involved, it is a reservoir molecule formed by the (10.4) reaction and a similar reaction with BrO :



This reservoir builds up during the polar night (winter) and leads to photochemical production of ClO including isomerisation to $ClOO$ in accordance with the arrival of polar sunlight:



$ClOO$ can enter the catalytic cycle via (10.6). Thus, in the Earth's atmosphere one can see the spectrum of ClO_2 with a long and dominant progression in the completely symmetric ν_1 oscillation, as well as others in the visible and UV [21] corresponding to the long-established $\tilde{A}(^2A_2) \leftarrow X(^2B_1)$ transition.

The large value of ClO_2 has also led to numerous theoretical ab initio studies. In [22], the electronic structure and basic electronic transitions were discussed, identifying the ground electronic state of ClO_2 as $X(^2B_1)$, and introduced an agreement on the arrangement of axes and notation that is now widely used. Ab initio calculations of the high level of the ground and excited states of ClO_2 were carried out in [19,23]. Particularly noteworthy is the recent global potential surface for the ClO_2 system with isomeric structures, transition states and reaction channels all included using a "Double-Many-Body" expansion [24]. Although the potential hypersurface does not quite match the spectroscopic experimental accuracy, it provides excellent visibility. Authors [25] have recently presented what might be called the most complete ab initio result for the $ClOO$ isomer.

Chlorine dioxide is also significant in other contexts. It is an oxidizing agent that is widely used in the pulp and paper industry and has been successfully

used in drinking water systems for decades to oxidize, disinfect, decolorize, bleach, control taste and odor [24]. Chlorine dioxide is one of the most effective fast-acting disinfectants that can kill bacteria, viruses, biofilms, mold and spores. It is a more effective virucide than chlorine. Its function as a biocide, algacide, fungicide makes it a very powerful agent for general disinfection and at the same time gentle on the objects to be disinfected. It is one of the most effective disinfectants, and at the same time very gentle on the items to be disinfected, [24]. All this makes chlorine dioxide an interesting and important object of spectroscopic studies and, as a result, many laboratory studies of rotational, [26] – [35], electronic, [36] – [41], and low-resolution ro-vibrational infrared spectra, [42] – [46], were obtained in previous years. As for the high-resolution infrared spectra of ClO₂, they were discussed only in a few papers, and most of them were performed before 1993 at the resolutions that existed at that time [47] – [53].

In the paper [50] the authors investigated the spectral measurement of the spectrum of ν_1 isotopologues of ClO₂ molecules, which was obtained in the region of 950 cm⁻¹ using a Fourier spectrometer with an instrumental measurement of 0.004 cm⁻¹. It has been noted that most of the screen is rendered as doublets due to the spin-rotational voice present in this molecule. During the average growth, 2800 lines were found for the ³⁵ClO₂ isotopologue and 820 lines for the ³⁷ClO₂ isotopologue, where the maximum values of quantitative measurement reached $K_a^{max} = 20$ and $N^{max} = 45$ for ³⁵ClO₂ and $K_a^{max} = 17$ and $N^{max} = 39$ for ³⁷ClO₂, respectively. For the weak 'hot' band $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ of the ³⁵ClO₂ molecule, a total of 135 lines corresponding to $K_a^{max} = 10$ and $N^{max} = 36$. Rotational rotational and inverse rotational spectroscopic definitions were obtained for the fundamental and ($\nu_1 = 1$) vibrational cascades of isotopologues ³⁵ClO₂ and ³⁷ ClO₂. The detected Fermi resonance between the $2\nu_2$ and ν_1 bands was negligible, but between the levels $K_a = 7$ states ($\nu_1 = 1$) and $K_a = 9$ states ($\nu_2 = 2$) a weak resonance still occurs. In connection with this line, the data were not taken into account in the production. The obtained 22 parameters for the band ν_1 allow switching on energy levels with an error of 0.0005 cm⁻¹.

In an earlier paper [47] the authors obtained infrared spectra of gaseous ClO₂ with a lesion of 0.06 cm⁻¹, which covered the area of intoxication fundamental band ν_2 . Found rotational the constants were in good agreement with the results obtained in the range of values. The center of the band was fixed at 447.675 ± 0.030 cm⁻¹, and five centrifugal kill constants were required. During the processing of the spectra, the

authors determined 452 energy levels with $K_a^{max} = 15$ and $N^{max} = 47$. The authors also noted that in order to analyze the experimental data obtained, there is no need to include higher-order centrifugal distortion parameters into consideration.

The authors of [51] obtained high-precision infrared spectra of the ν_2 and ν_3 bands of the ClO_2 molecule with a resolution of about 0.005 cm^{-1} . Both bands were analyzed within the rotation-spin-rotation model of the Hamiltonian, which included centrifugal distortion constants up to the sixth order of smallness, as well as spin-rotation parameters of centrifugal distortion. In general, for the isotopologues $^{35}\text{ClO}_2$ and $^{37}\text{ClO}_2$, more than 4300 transitions were interpreted with the maximum quantum numbers $K_a^{max} = 17$ and $N^{max} = 60$ for $^{35}\text{ClO}_2$ and $K_a^{max} = 14$ and $N^{max} = 55$ for $^{37}\text{ClO}_2$. Based on this data set, the exact values of the spin-rotational parameters for the ν_2 and ν_3 bands were obtained.

One of the earlier works [54] describes the infrared Fourier spectra of the ClO_2 molecule in the band ν_1 obtained under improved experimental conditions with an instrumental linewidth of 0.001 cm^{-1} . The vibrational-rotational analysis of the lines was carried out using an improved effective Hamiltonian and the ROVDES [54] computer program, developed specifically for studying the vibrational-rotational spectra of open-shell free radical molecules, which takes into account spin-rotational interactions. The values of 1703 upper energy levels obtained from 7239 transitions with $K_a^{max} = 26$ and $N^{max} = 76$ made it possible to obtain a set of 32 high-precision parameters of the effective Hamiltonian for a correct description states $(\nu_1\nu_2\nu_3) = (100)$. The resulting effective Hamiltonian makes it possible to reproduce the upper energy levels with an accuracy no worse than $\text{drms} = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, while d_{rms} for 7239 experimental transition frequencies is $3.45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. The results obtained also made it possible to refine the parameters of the ground vibrational state. This work provides in many respects not only more accurate results of the spectroscopic study of the fundamental band ν_1 of the chlorine dioxide molecule $^{35}\text{ClO}_2$, but also more advanced theoretical tools that make it possible to become a starting point for theoretical studies with applications to atmospheric spectroscopy and laser chemistry, astronomy and planetology. In [53], infrared spectra of the $2\nu_1$ and $\nu_1 + \nu_3$ ClO_2 (OClO) bands were recorded in the 2000cm^{-1} for the two main isotopologues $^{35}\text{ClO}_2$ and $^{37}\text{ClO}_2$. with instrumental resolution 0.004 cm^{-1} . The spectra were analyzed using a Hamiltonian that includes spin rotation terms. About 1900 $^{35}\text{ClO}_2$ transitions and 600 $^{37}\text{ClO}_2$ transitions were assigned to $2\nu_1$, and 1100

transitions $^{35}\text{ClO}_2$ and 450 transitions $^{37}\text{ClO}_2$ were identified in $\nu_1 + \nu_3$. The values of the parameters α and γ for the constants A , B and C and for some anharmonicity constants are also obtained. The maximum quantum numbers for transitions in the $2\nu_1$ band of the $^{35}\text{ClO}_2$ isotopologue are $N^{max}=45$ and $K_a^{max} = 12$, and for transitions in the isotopologue $^{37}\text{ClO}_2$ the maximum quantum numbers are $N^{max}=45$ and $K_a^{max} = 10$. For the strip $\nu_1 + \nu_3$ of topologists $^{35}\text{ClO}_2$ and $^{37}\text{ClO}_2$ the maximum quantum numbers are $N^{max}=41$ and $K_a^{max} = 14$ and $N^{max}=40$ and $K_a^{max} = 12$, respectively.

11 Methods for theoretical study of the spectra of molecules

11.1 Born-Oppenheimer approximation

In molecular physics, the Born–Oppenheimer approximation states that the motion of electrons and nuclei can be described separately. The Hamiltonian of a free molecule, when considering the simplest case, in the absence of external fields, will consist of the sum of two components: the kinetic energy of electrons and nuclei, taking into account their Coulomb interaction. To construct the Hamiltonian in more complex situations, perturbation theory is used.

As is well known, in modern quantum mechanics, the exact solution of the Schrödinger equation for polyatomic molecules with nonrelativistic Hamiltonian (11.1) is impossible,

$$H = T_{\text{poison}} + T_{\text{el}} + V \quad (11.1)$$

where T_{nucleus} is the kinetic energy of nuclei;

T_{el} - kinetic energy of electrons;

V - Coulomb interaction of nuclei and electrons.

therefore it is preferable to pass to the Hamiltonian in the form [55]. where $\mu_{\alpha\beta}$ are the elements of the matrix of inverse moments of inertia.

The first term describes the translational motion of the molecule as a whole;

the second term is the kinetic energy of the electrons;

the third term, caused by the difference in the center of mass of the nuclei and the entire molecule, is responsible for the mass isotopic energy shift;

the fourth and fifth describe the oscillatory motion of nuclear core and its rotation in space, respectively;

The contribution $\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta}$ is the so-called Watson addition to the oscillatory

potential function.

$$H = H_{\text{el}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (11.2)$$

$$H_{\text{el}} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + V \quad (11.3)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha-})(J_{\beta} - G_{\beta}) \quad (11.4)$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N} + \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha-}) L_{\beta} - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})) \quad (11.5)$$

Nuclei move slowly due to their gravity. Electrons, on the contrary, react quickly to changes in the position of the nuclei. This means that the electronic charge distribution mainly depends on the current position of the nuclei, and not on their movement. As a consequence, the motion of nuclei and electrons in a molecule can be divided, to a very good approximation, into 2 parts. The first part will describe the motion of electrons in the field of nuclei, the second part will describe the motion of nuclei in the effective field of electrons.

$$H_{\text{эл}} \psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) \equiv V_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) \quad (11.6)$$

It can be seen that for the Hamiltonian from (11.6) the eigenfunctions and eigenvalues depend on the distances between the nuclei in the molecule. If we fix n and parametrize the points $V_n(\Delta r_{NK})$ for different Δr_{NK} , then this parametrization will be called the potential function of the molecule. The electronic problem is a rather complex problem, for which ab initio methods are used, the main problem of which is their accuracy compared to experimental accuracy. These methods lag behind experimental accuracy by orders of magnitude. But every year the power of computers is growing, more advanced methods are being developed, and there is also a possibility that quantum computers will soon appear, which together can allow ab initio methods to be equal in accuracy to semi-empirical ones.

$$H_n^{\text{eff}} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \quad (11.7)$$

$$+ \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \quad (11.8)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{\text{el}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{\text{el}} \rangle \langle \psi_m^{\text{el}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{\text{el}} \rangle}{E_n + E_m} \quad (11.9)$$

The expressions (11.8) and (11.9) correspond to taking into account adiabatic and nonadiabatic corrections to the Born-Oppenheimer approximation. The fact that, in this approximation, the intramolecular potential function is the same for all isotopic modifications of the molecule, allows us to use experimental information on vibrational-rotational spectra all possible isotopic modifications of the molecule, which significantly improves the accuracy of the results obtained [56, 57].

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + V \quad (11.10)$$

where $\mu_{\alpha\beta}$ are the elements of the inverse moment matrix inertia averaged over electronic variables.

11.2 Group theory element: group C_{2v}

ClO_2 is an asymmetric top whose symmetry group is isomorphic to the point symmetry group C_{2v} , close to a prolate symmetric top with asymmetry parameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0.926$ (with angle $\alpha_e = 117.6^\circ$ and Cl–O bond length $r_e = 147.3$ pm). In the character table ?? all irreducible representations of the group C_{2v} and the inversion permutation group S_2^* isomorphic to it are reproduced with the definition of the axes as in fig. 11.1. Exchanging the role of the symmetry planes σ_{xz} and σ_{yz} (x and y axes) exchanges the labels B_1 and B_2 . With the designation of the molecular symmetry group $M_{s4} = S_2^*$ (respectively, Longuet–Higgins [58], including the permutation group $S_2 = (E, (12))$ of two oxygen nuclei and the inversion group (E, E^*) and labels ”+” and ”-” for parity are unambiguously marked with respect to parity (”+” and ”-”) and permutation symmetry (A and B) [59].

ClO_2 has two symmetric fundamental frequencies $\nu_1 = 945 \text{ cm}^{-1}$ (valence vibration A_1) and $\nu_2 = 447.7 \text{ cm}^{-1}$ (deformation vibration A_1), and one antisymmetric stretching fundamental vibration $\nu_3 = 1098.2 \text{ cm}^{-1}$ (stretching vibration B_2).

Since the nucleus O has zero spin (and positive parity) and is thus a boson, the allowed full Pauli wave function must have symmetry A^+ or A^- [59]. The type of symmetry of the rotational state (NK_aK_c) of an asymmetric top molecule is affected by whether K_a (the angular momentum projection N onto the z axis in the limiting case is equal to the projection of an elongated top) and K_c (the corresponding

Таблица 11.1 – Character table of the C_{2v} and $M_{S4} = S_2^*$ groups.

Repr.		C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	
C_{2v}	M_{S4}	M_{S4}	E	(1 2)	E^*	(1 2)*	
		1	2	3	4	5	6
A_1	A^+		1	1	1	1	T_z
A_2	A^-		1	1	-1	-1	R_z
B_1	B^-		1	-1	-1	1	T_x, R_y
B_2	B^+		1	-1	1	-1	T_y, R_z

angular momentum projection momentum in the limiting case equal to the projection of an oblate top) even (e) or odd (o). $(K_a, K_c) = (e, e)$ gives symmetry $A_1(A^+)$, $(K_a, K_c) = (o, o)$ gives symmetry $A_2(A^-)$, $(K_a, K_c) = (o, e)$ gives the $B_2(B^+)$ symmetry, and $(K_a, K_c) = (e, o)$ gives the $B_1(B^-)$ symmetry. Therefore, in the vibrational state $A_1(A^+)$ with the electronic symmetry $B_1(B^-)$ only asymmetric rotational levels with $K_a + K_c = \text{odd}$ are allowed, while with the vibrational symmetry $B_2(B^+)$ only levels $K_a + K_c = \text{even}$, all other levels are absent in the spectrum.

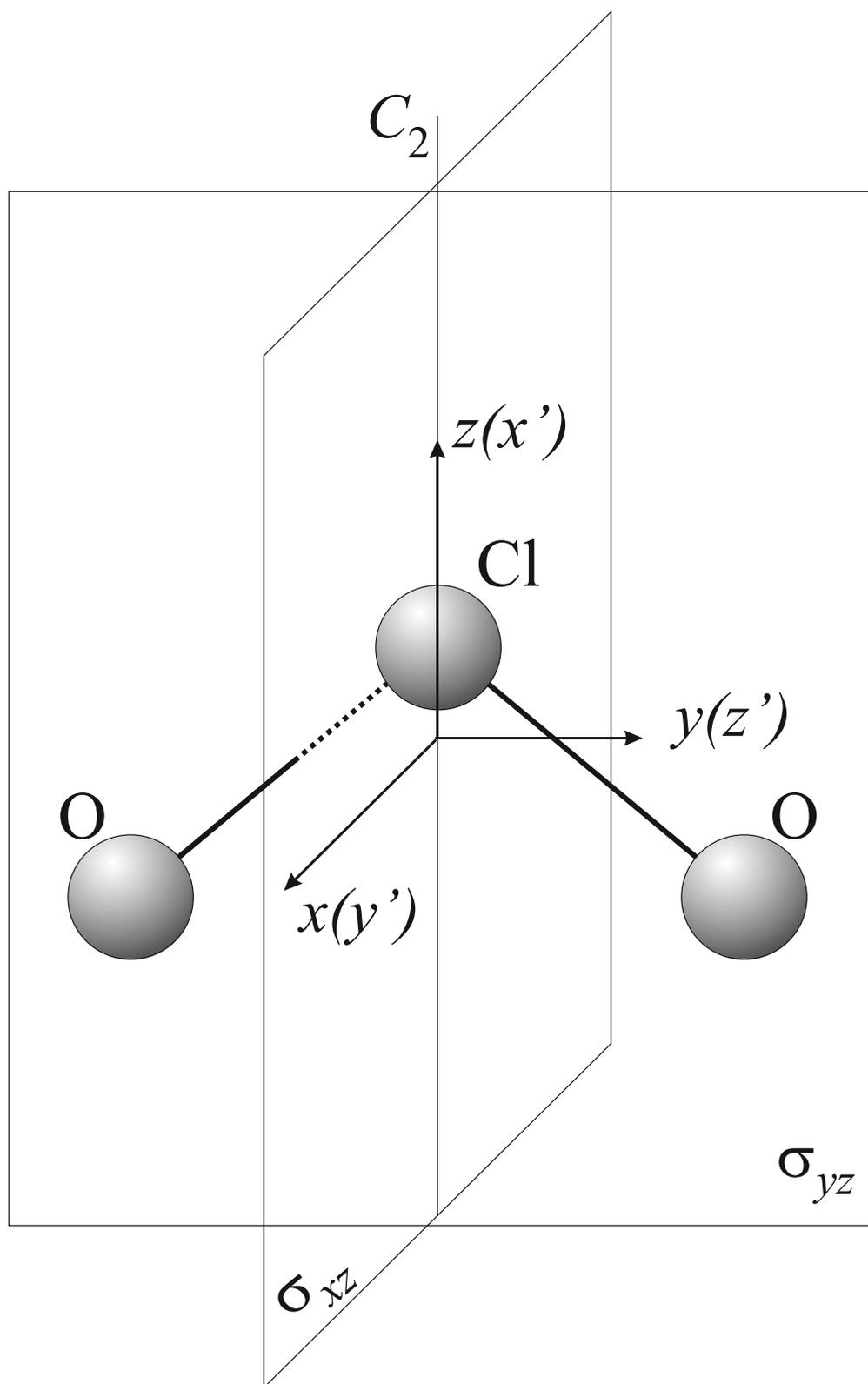


Рисунок 11.1 – Schematic representation of the $^{35}\text{ClO}_2$ free radical with the axes convention used in the present work. The unprimed symbols refer to the axis definitions for the C_{2v} symmetry group used in the classification of the vibrational modes. The primed symbols refer to the Cartesian axis definitions in the A -reduction and I' representation of an asymmetric top molecule.

In this case, following the symmetry of the ClO₂ molecule, the selection rules for the $\nu_1 + \nu_3$ band are as follows:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = 0, \quad \Delta K_c = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \quad \Delta S = 0 \quad (11.11)$$

for so-called "allowed" transitions, or

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = \text{even}, \quad \Delta K_c = \text{odd}, \quad \Delta J = 0, \quad \Delta S = 0 \quad (11.12)$$

in general.

For the ν_3 band, following the symmetry of the molecule, the selection rules are:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = 0, \quad (11.13)$$

11.3 Effective spin-rotation Hamiltonian

Convenient theories and methods for describing the vibrational-rotational structure of polyatomic molecules in singlet electronic states are well known (see, for example, [56]) and have been used in thousands of studies of high-resolution spectra of various types of polyatomic molecules. However, these interpretations are not strictly applicable to molecules in non-singlet electronic states due to weak or strong interactions between the rotation of the molecule and the spin of the unpaired electron (or electrons). Such spin-rotation interactions are very well described for diatomic molecules (see, for example, [61]). Fewer studies exist for polyatomic (particularly asymmetric tops) molecules. One example is the study of the infrared spectrum of NO₂, where the spin-rotation interaction was analyzed in the framework of a correspondingly extended general-purpose program "WANG" [60] for an asymmetric top. Another such general purpose program including rotation-to-rotation interaction is "SPFIT94" [62]. In this section, we briefly discuss the theory of spin-rotation interactions in an asymmetric top molecule in a doublet electronic state.

The theoretical analysis of the transitions interpreted in the framework of this work was carried out on the basis of the model from [54]. The fact that the ground electronic state of the ClO₂ molecule is doubly degenerate leads to a significant complication of the traditional effective Hamiltonian of the asymmetric top type of

the molecule (see, for example, [63]- [64]). As shown in [54], it should be taken as:

$$\begin{aligned}
H_{\text{eff}}^v &= H_{\text{rot}}^v + H_{\text{spin-rot}}^v + H_{\text{спин}}^v \\
&\equiv \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta\gamma\delta}^v \left(N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r N_{\delta}^n + N_{\delta}^n N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \nu_{\alpha\beta\gamma\delta}^v \left(N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}^v \left(S_{\alpha}^p S_{\beta}^q S_{\gamma}^r S_{\delta}^n + S_{\delta}^n S_{\gamma}^r S_{\beta}^q S_{\alpha}^p \right). \quad (11.14)
\end{aligned}$$

where H_{rotation}^v (see, for example, [?])

$$[N_{\alpha}, N_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} N_{\gamma}, \quad (11.15)$$

$$[N_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma}, \quad (11.16)$$

$$[S_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma}, \quad (11.17)$$

In the equations (11.15) – (11.17), $i = \sqrt{-1}$; the values $N...$ and $S...$ denote the components of the rotation and total electron spin operators in the coordinate system associated with the molecule;

indices α, β, γ matches x, y or z ;

the index denotes a completely antisymmetric tensor

$[A, B]$ denotes the commutator $(AB - BA)$.

The first term in the (11.14) equation is the traditional rotational effective Hamiltonian of the v -vibrational state. For molecules with an asymmetric top, one of the most effective forms of application of this operator is the reduced Watson Hamiltonian, preferably used in the form of the A -reduction Hamiltonian and the I^r

representation.

$$\begin{aligned}
H_{\text{вращ}}^v = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]N_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)N^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)N_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v N_z^4 - \Delta_{NK}^v N_z^2 N^2 - \Delta_N^v N^4 - \delta_K^v [N_z^2, N_{xy}^2]_+ - 2\delta_N^v N^2 N_{xy}^2 \\
& + H_K^v N_z^6 + H_{KN}^v N_z^4 N^2 + H_{NK}^v N_z^2 N^4 + H_N^v N^6 + [N_{xy}^2, h_K^v N_z^4 \\
& + h_{NK}^v N^2 N_z^2 + h_N^v N^4]_+ + L_K^v N_z^8 + L_{KKN}^v N_z^6 N^2 + L_{NK}^v N_z^4 N^4 \\
& + L_{KNN}^v N_z^2 N^6 + L_N^v N^8 + [N_{xy}^2, l_K^v N_z^6 + l_{KN}^v N^2 N_z^4 + l_{NK}^v N^4 N_z^2 \\
& + l_N^v N^6]_+ + P_K^v N_z^{10} + P_{KKKN}^v N_z^8 N^2 + P_{KKN}^v N_z^6 N^4 \\
& + P_{NNK}^v N_z^4 N^6 + P_{NNNK}^v N_z^2 N^8 + [N_{xy}^2, p_K^v N_z^8 + p_{KKN}^v N^2 N_z^6 \\
& + p_{NK}^v N^2 N_z^6]_+ + Q_K^v N_z^{12} + Q_{KKKN}^v N_z^{10} N^2 \dots, \tag{11.18}
\end{aligned}$$

in this case, N_x , N_y and N_z are components of the angular momentum operator; $N^2 = (N_x^2 + N_y^2 + N_z^2)$; $N_{xy}^2 = (N_x^2 - N_y^2)$; $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ means anticommutator ($\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$); A^v , B^v , and C^v - effective rotational constants, which are related to vibrational state $|v\rangle$; followed by coefficients centrifugal distortions of different order.

The most important for this work is the second term of the (11.14) equation, which describes spin-rotation interactions. As was shown in papers (see, for example, [65,66]), after a reduction similar to that of the purely rotational effective Hamiltonian [63]. The quadratic part ${}^{(2)}H_{\text{spin-rot}}^v$ of the operator $H_{\text{spin-rot}}^v$ from the (11.14) equation can be represented as follows form:

$${}^{(2)}H_{\text{spin-rot}}^v = a_0(N \cdot S) + aN_z S_z + b(N_x S_x - N_y S_y), \tag{11.19}$$

which depends on three independent parameters, a_0 , a and b (in the equation (11.19) and, in addition, $(A \cdot B) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} B_{\alpha}$ denotes the scalar product of the vectors A and B). Here we use the generally accepted notation for the angular momenta of molecules in nonsinglet electronic states: S_{α} are the components of the spin angular momentum; N_{α} are the components of the total angular momentum of the molecule, except for the electron spin (all values are referred to a fixed coordinate system of the molecule). In accordance with the symmetry of any molecule of an asymmetric top and the requirement that the Hamiltonian be invariant under time reversal, the operator $H_{\text{spin-rot}}^v$ does not contain terms of the type ${}^{(3)}H_{\text{spin-rotation}}^v$. The operator ${}^{(4)}H_{\text{spin-rot}}^v$ of the fourth order, according to [66], depends on six parameters and has

the following form:

$$\begin{aligned}
{}^{(4)}H_{\text{spin-rot}}^v &= \Delta_N^s N^2 (N \cdot S) + \frac{1}{2} \Delta_{NK}^s (N^2 N_z S_z + N_z S_z N^2) \\
&+ \Delta_{KN}^s N_z^2 (N \cdot S) + \Delta_K^s N_z^3 S_z + \delta_N^s (N_+^2 + N_-^2) (N \cdot S) \\
&+ \frac{1}{2} \delta_K^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z S_z]_+, \tag{11.20}
\end{aligned}$$

As the analysis showed, the high sensitivity, resolution, and accuracy of determining the position of the lines in the experimental spectra made it possible to obtain a large number of high-precision positions of the lines with rather high values of the quantum numbers N and K_a . This leads to the need to estimate the high-order corrections ${}^{(6)}H_{\text{spin-rot}}^v$ in the effective spin-rotation Hamiltonian $H_{\text{spin-rot}}^v$. Following the scheme [66], it is easy to show for XY_2 (C_{2v} -symmetries) molecules that the number of independent parameters in the operator O

$$O = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r}^{p+q+r=5} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (S_\alpha N_\beta^p N_\gamma^q N_\delta^r + N_\gamma^r N_\gamma^q N_\beta^p S_\alpha) \tag{11.21}$$

equation (11.14) is nine (the number of parameters $\kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}^v$ allowed by the symmetry of the molecule is 18; the number of parameters that can be excluded from the effective Hamiltonian according to the scheme [66], equals nine). Finally, in this paper, we used the spin-rotation operator ${}^{(6)}H_{\text{spin-rotation}}^v$ in the following form:

$$\begin{aligned}
{}^{(6)}H_{\text{spin-rot}}^v &= H_N^s N^4 (N \cdot S) + \frac{1}{2} H_{NNK}^s [N^4, N_z S_z]_+ + H_{KNN}^s N_z^2 N^2 (N \cdot S) \\
&+ \frac{1}{2} H_{NKK}^s [N^2 N_z^2, N_z S_z]_+ + H_{KKN}^s N_z^4 (N \cdot S) + H_K^s N_z^4 N_z S_z + \\
&+ \frac{1}{2} h_{KN}^s [(N_+^2 + N_-^2), N_z^2 (N \cdot S)]_+ + \frac{1}{2} h_{NK}^s [(N_+^2 + N_-^2) N^2, N_z S_z]_+ \\
&+ h_{NN}^s (N_+^2 + N_-^2) N^2 (N \cdot S). \tag{11.22}
\end{aligned}$$

Only the following matrix elements of the "elementary" spin-rotation operators ($N_\alpha \cdot S_\alpha$) and $N_z S_z$ have nonzero values

$$\langle NkSJ | (N \cdot S) | NkSJ \rangle = \frac{\{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}}{2} \tag{11.23}$$

$$\langle NkSJ | (N_z S_z) | NkSJ \rangle = \frac{k^2}{2N(N+1)} \{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\} \tag{11.24}$$

$$\begin{aligned} \langle N-1kSJ|(N_z S_z)|NkSJ\rangle &= -\frac{k}{2N}(N^2 - k^2)^{1/2} \\ \times \left\{ \frac{(N-J+S)(N+J+S+1)(S+J-N+1)(N+J_S)}{(2N-1)(2N+1)} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (11.25)$$

$$\begin{aligned} \langle NkSJ|N_x S_x - N_y S_y|Nk \pm 2SJ\rangle &= -\frac{\{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}}{4N(N+1)} \\ &\times \{(N \mp k)(N \pm k + 1)(N \mp k - 1)(N \pm k + 2)\}^{1/2} \end{aligned} \quad (11.26)$$

(for the quantum number k the relation $-N \leq k \leq N$) holds. nonzero matrix elements of the operator N .

$$\begin{aligned} &\langle NkSJ|N_+^2 + N_-^2|Nk \pm 2SJ\rangle \\ &= \{(N \mp k)(N \pm k + 1)(N \mp k - 1)(N \pm k + 2)\}^{1/2} \\ &= \{(N(N+1) - k(k \pm 1))\}^{1/2} \{(N(N+1) - (K \pm 1)(k \pm 2))\}^{1/2} \end{aligned} \quad (11.27)$$

Taking into account the relations (11.22) – (11.26), one can obtain nonzero matrix elements of the entire spin-rotation Hamiltonian $H_{\text{spin-rot}}^v$. Corresponding nonzero matrix elements for the operators ${}^{(2)}H_{\text{spin-rot}}^v$, ${}^{(4)}H_{\text{spin-rot}}^v$ and ${}^{(6)}H_{\text{spin}}^v$, which were obtained based on the corresponding results for the *operators* ${}^{(2)}H_{\text{spin-rot}}^v$ and ${}^{(4)}H_{\text{spin-rot}}^v$ from and using so-called symmetrized Wang functions [67]:

$$\begin{aligned} \left\langle NK\gamma, SJ | {}^{(2)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma, SJ \right\rangle &= \left\{ \frac{a_0}{2} + \frac{a}{2} \frac{K^2}{N(N+1)} - \delta_{K,1} \frac{b}{4} (-1)^\gamma \right\} \\ &\times \{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)\}, \end{aligned} \quad (11.28)$$

$$\begin{aligned} \left\langle NK\gamma, SJ | {}^{(2)}H_{sp-rot}^v | NK \pm 2\gamma, SJ \right\rangle &= -b[(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) \\ &+ \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{4N(N+1)} \\ &\times \{(N \mp K)(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K + 2)\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (11.29)$$

$$\begin{aligned}
\langle N-1K\gamma, SJ | {}^{(2)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle &= -a \frac{K}{2N} \\
&\times \left\{ \frac{(N^2 - K^2)(N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2},
\end{aligned} \tag{11.30}$$

$$\begin{aligned}
\langle NK\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma, SJ \rangle &= \{(H_{NNK}^s + H_{KNN}^s)N^2(N + 1)^2K^2 \\
&+ (H_{NKK}^s + H_{KKN}^s)K^4N(N + 1) + H_K^s K^6 + H_N^s N^3(N + 1)^3 \\
&+ \delta_{K,1}[(h_{KN}^s + h_{NK}^s) + h_{NN}^s N(N + 1)]N^2(N + 1)^2(-1)^\gamma\} \\
&\times \frac{N(N + 1) - J(J + 1) + S(S + 1)}{2N(N + 1)},
\end{aligned} \tag{11.31}$$

$$\begin{aligned}
\langle NK\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK + \pm 2\gamma, SJ \rangle &= \frac{1}{4}\{(h_{KN}^s + h_{NK}^s)[K^2 + (K + \pm 2)^2] \\
&+ 2h_{NN}^s N(N + 1)\}\{(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})\} \\
&\times \{J(J + 1) - N(N + 1) - S(S + 1)\} \\
&\times \{(N \mp K)(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K + 2)\}^{1/2},
\end{aligned} \tag{11.32}$$

$$\begin{aligned}
\langle N-1K\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle &= -[H_K^s K^4 + H_{NKK}^s K^2 N^2 \\
&+ H_{NNK}^s N^2(N + 1)^2 - 2\delta_{K,1}(-1)^\gamma h_{NK}^s N^3] \\
&\times \frac{K}{2N} \left\{ \frac{(N^2 - K^2)(N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2}
\end{aligned} \tag{11.33}$$

$$\begin{aligned}
&\langle N-1K\gamma, SJ | {}^{(6)}H_{sp-rot}^v | NK + \pm 2\gamma' \neq \gamma, SJ \rangle \\
&= -\frac{h_{Nk}^s}{4N} \{(K + \pm 2)N(N - 1)(N \mp K - 2) + KN(N + 1)(N \mp K)\} \\
&\times [(1 - \delta_{K,0})(1 - \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2}) + \sqrt{2}(\delta_{K,0} + \delta_{K,2}\delta_{\Delta K,-2})] \\
&\times \left\{ \frac{(N \pm K + 1)(N \mp K - 1)(N \pm K)(N \pm K + 2)}{(2N - 1)(2N + 1)} \right\}^{1/2} \\
&\times \{(N - J + S)(N + J + S + 1)(S + J - N + 1)(N + J - S)\}^{1/2}
\end{aligned} \tag{11.34}$$

11.4 Method of combinational differences

Due to the absence of obvious patterns, it is impossible to interpret the spectra of molecules of the asymmetric top type by their appearance; many molecules have a set of bands that partially overlap each other. The method of combinational differences has proven itself for a long time, since the Rydberg-Ritz combination principle [63] is currently the only identification method that does not contain any model representations (molecular Hamiltonian, potential function constants, dipole moment, etc.) Since the line levels for the ground vibrational state are obtained with high accuracy, it is possible to determine the levels of the excited vibrational state. Thus, according to the combination rule, it is necessary to find lines in the spectrum whose centers pairwise satisfy the relation

$$|v_1^{\text{exp}} - v_2^{\text{exp}}| - |E_{i_1} - E_{i_2}| \leq \Delta v_1 + \Delta v_2 \quad (11.35)$$

where $v_1^{\text{exp}}, v_2^{\text{exp}}$ are calculated line centers;

E_1, E_2 - energy levels of the lower energy state

$\Delta v_1, \Delta v_2$ - wave number measurement errors;

We know well the distances ($L1$ and $L2$ in 11.2) between the main levels of the

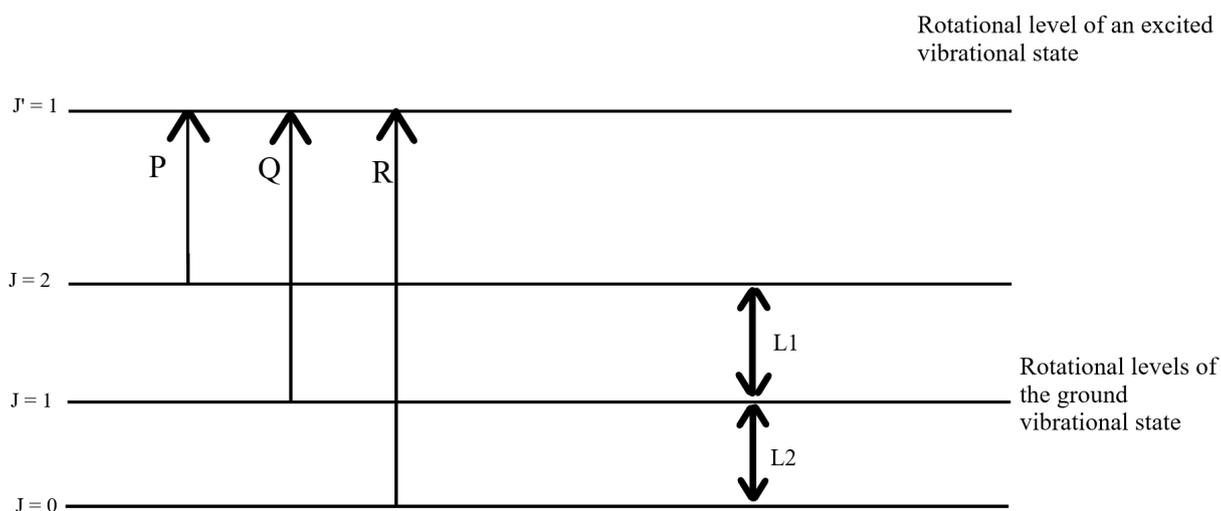


Рисунок 11.2 – Part of the combination difference method depicting transitions from P –, Q – and R – branches to one common excited state J called J' .

vibrational state, therefore it is possible to compose the so-called "ruler" or "comb". The divisions of the "ruler" or the teeth of the "comb" will correspond to the distances $L1$ and $L2$. Let us consider the following case, we have made a "ruler" of three divisions, then this construction moves along the spectrum until any 3 lines coincide with the divisions of the "ruler" (Figure 11.3). Through the whole spectrum, we can get a certain set of matches of divisions and lines in the spectrum. Now from this set you need to find the right combination. We know the energy of the transition from the lower levels, so it is not difficult to find the energy of the upper level. This process is one way to interpret lines.

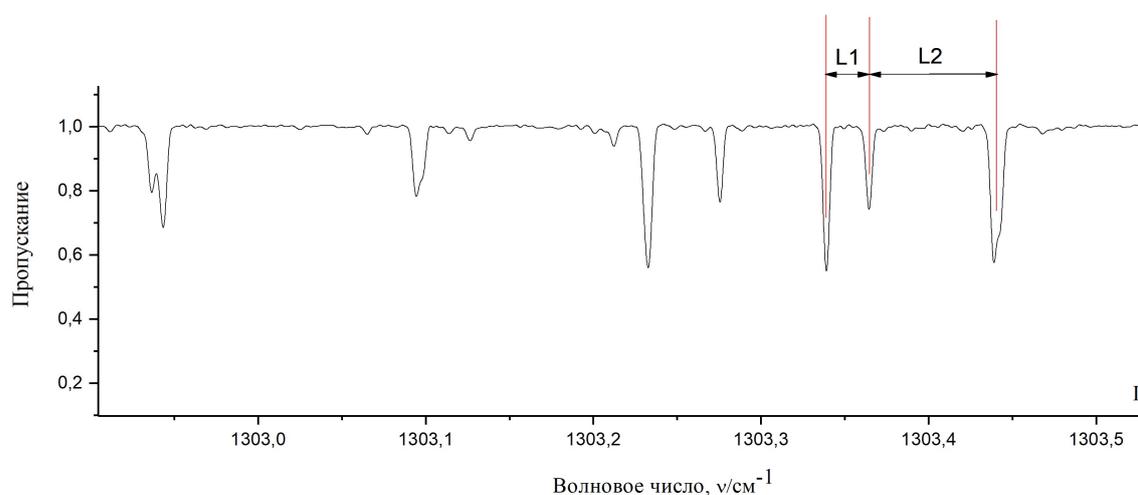


Рисунок 11.3 – Example of how the method works with spectrum