

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

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.03.02 «Физика»
 ООП/ОПОП Физика
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
Исследование спектров молекул типа сферического волчка

УДК 539.194:530.145.7

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Хань Тай		

Руководитель ВКР

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

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М. В.	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Сечин А.И.	д.ф.-м.н., профессор		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2023 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП/ОПОП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений.
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовать свою роль в команде.
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном (-ых) языке.
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах.
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни.
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности.
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций.
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в профессиональной деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи.
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен применять естественно-научные и общеинженерные знания, методы математического анализа и моделирования в инженерной деятельности, связанной с проектированием и конструированием, технологиями производства оптоэлектроники, оптических и оптико-электронных приборов и комплексов.
ОПК(У)-2	Способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, экологических, интеллектуально правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла технических объектов и процессов.
ОПК(У)-3	Способен использовать базовые теоретические знания фундаментальных разделов общей и теоретической физики для решения профессиональных задач.
ОПК(У)-4	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного общества, осознавать опасность и угрозу, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности.
ОПК(У)-5	Способен использовать основные методы, способы и средства получения, хранения, переработки информации и навыки работы с компьютером как со средством управления информацией.
ОПК(У)-6	Способен решать стандартные задачи профессиональной деятельности на основе информационной и библиографической культуры с применением информационно-коммуникационных технологий и с учетом основных

	требований информационной безопасности.
ОПК(У)-7	Способен использовать в своей профессиональной деятельности знание иностранного языка.
ОПК(У)-8	Способен критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости направление своей деятельности.
ОПК(У)-9	Способен получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей.
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способностью использовать специализированные знания в области физики для освоения профильных физических дисциплин.
ПК(У)-2	Способностью проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических физических исследований с помощью современной приборной базы (в том числе сложного физического оборудования) и информационных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта.
ПК(У)-3	Готовность применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований.
ПК(У)-4	Способность применять на практике профессиональные знания и умения, полученные при освоении профильных физических дисциплин.
ПК(У)-5	Способность пользоваться современными методами обработки, анализа и синтеза физической информации в избранной области физических исследований.
ПК(У)-6	Способность понимать и использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований.
ПК(У)-7	Способность участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме.
ПК(У)-8	Способность понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования.



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

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП/ОПОП

(Подпись) (Дата) Лидер А.М.
(ФИО)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
150Б95	Хань Тай

Тема работы:

Исследование спектров молекул типа сферического волчка	
<i>Утверждена приказом директора (дата, номер)</i>	31.01.2023, 31-7/с

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> — Молекула CD₄ GeH₄. — Спектр высокого разрешения поглощения молекул CD₄ GeH₄. — Программа XTDS.
<p>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке <i>(аналитический обзор литературных источников 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"> — Литературный обзор. — Обзор молекул GeH₄, CH₄ и CD₄, методы исследования и теории по данной тематике: моделирование сферических волчков, модель эффективного гамильтониана, инфракрасная спектроскопия. — Анализ полосы диада ν_2/ν_4, экспериментальные условия и результаты анализа молекулы CD₄. — Анализ полосы диада ν_2/ν_4, экспериментальные условия и результаты анализа молекулы GeH₄. — Решения обратной спектроскопической задачи.

	<ul style="list-style-type: none"> — Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. — Социальная ответственность. — Заключение.
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> — Рисунок 1. Схема молекулярной структуры германа. — Рисунок 2. Спектр поглощения метана в ближней и средней ИК-областях. — Рисунок 3. Схема молекулярной структуры метана. — Рисунок 4. Схема молекулярной структуры метана-D4. — Рисунок 5. Измеренные спектры CD₄ в области ν_2/ν_4 диад и рассчитанные спектры ¹²CD₄ и ¹³CD₄. слабый скачок между 1240 и 1380 см⁻¹ принадлежит полосе ν_5 CHD₃. — Рисунок 6. Небольшая часть экспериментального спектра ¹²CD₄ высокого разрешения в области Q-ветви полосы ν_4. Нижние следы показывают соответствующие смоделированные спектры. — Рисунок 7. Типичная колебательно-вращательная структура СВ: возбужденные спектры комбинационного рассеяния полосы при ⁷⁰GeD₄. — Рисунок 8. Кривые потенциальной энергии для гармонического осциллятора и ангармонического осциллятора. — Рисунок 9. Верхняя трасса: Обзорные спектры I и II ¹²CD₄ и ¹³CD₄ в области диады полос ν_2/ν_4. Слабые линии, принадлежащие CHD₃ и H₂O, видны в правой части верхнего следа. Три нижних следа показывают смоделированные спектры ¹²CD₄ и ¹³CD₄. — Рисунок 10. Верхний след: Часть записанного спектра высокого разрешения I ¹²CD₄/ и ¹³CD₄ в области полосы ν_4. Три нижних следа показывают смоделированные спектры ¹²CD₄ и ¹³CD₄. — Рисунок 11. Верхний след: Часть записанного спектра высокого разрешения II ¹²CD₄ и ¹³CD₄ в области полосы ν_2. Три нижних следа показывают смоделированные спектры ¹²CD₄ и ¹³CD₄. — Рисунок 12. Наблюдаемые минус рассчитанные значения положения линий и

статистика подгонки для полос ν_2 и ν_4 $^{13}\text{CD}_4$.

— Рисунок 13. Примеры экспериментальных форм отдельных линий P, Q и R переходов в полосе ν_4 $^{12}\text{CD}_4$. Подгонка экспериментальных форм линий будет производиться с помощью профиля Артмана-Тран для каждой отдельной линии.

— Рисунок 14. Примеры экспериментальных форм отдельных линий P, Q и R переходов в полосе ν_2 $^{12}\text{CD}_4$. Подгонка экспериментальных форм линий будет производиться с помощью профиля Артмана-Тран для каждой отдельной линии. Сплошные и пунктирные линии соответствуют экспериментальному и расчетному значению. В нижней части рисунка показана разница (эсп.-расч.).

— Рисунок 15. Наблюдаемые минус рассчитанные интенсивности линий, включая статистику подгонки для полос ν_2/ν_4 диад $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

— Рисунок 16. Обзорный спектр $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ в области диады. Условия эксперимента: длина пути поглощения 20 см; комнатная температура; число сканирований 1000; давление образца 0,4 Торр для "черного" спектра и 10 Торр для "серого" спектра.

— Рисунок 17. Небольшая часть спектра высокого разрешения $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ в области R-ветви полосы ν_4 . Переходы отнесенные к изотопологам $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$, отмечены темными треугольниками и кружками, соответственно.

— Рисунок 18. Наблюдаемые-вычисленные положения линий и статистика подгонки для диады ν_2/ν_4 изотопологов $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$.

— Рисунок 19. Рассчитанные восстановленные уровни энергии для диады $^{76}\text{GeH}_4$.

— Рисунок 20. Экспериментальные (I) и смоделированные (II) спектры диады изотопологов $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская Марина Витальевна
Социальная ответственность	Сечин Александр Иванович
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
-	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной	
---	--

квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Хань Тай		

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

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.03.02 «Физика»
 Уровень образования бакалавриат
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики
 Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2022/2023 учебного года)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
150Б95	Хань Тай

Тема работы:

Исследование спектров молекул типа сферического волчка
--

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.11.2022	Литературный обзор по теме ВКР	15
30.04.2023	Методы исследования	5
01.06.2023	Результаты экспериментальных исследований. Обработка результатов.	50
01.06.2023	Финансовый менеджмент, ресурс эффективность и ресурсосбережение	15
01.06.2023	Социальная ответственность	15

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

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

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП/ОПОП

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

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Хань Тай		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 156 страницы, 22 рисунков, 34 таблицы, 202 литературный источник.

Ключевые слова: инфракрасный спектр, сферический волчок, эффективный гамильтониан, метан, герман, спектроскопические параметры, зарегистрированный спектр, моделированные спектры, интенсивность линии, эффективный дипольный момент.

Объектом исследования является молекула CD_4 и GeH_4 .

Целью работы - исследование спектров молекул типа сферического волчка.

В процессе исследования выполнен высокоточный колебательно-вращательных анализ (положения линий и их интенсивности) ИК-Фурье спектров видов $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$. ИК-спектры высокого разрешения $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ были измерены на ИК-спектрометрах с Фурье-преобразованием Bruker IFS125 HR с оптическим разрешением 0.003 см^{-1} и проанализированы в областях $800\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$, где находится диада 2/4 (Технический университет Брауншвейга, Германия). Измерен и проанализирован Инфракрасных спектров GeH_4 (88.1% $^{76}\text{GeH}_4$, 11.5% $^{74}\text{GeH}_4$ и незначительных количеств трех других стабильных изотопных видов в образце) в области $700\text{-}1080 \text{ см}^{-1}$ на интерферометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS 125HR (Нижний Новгород, Россия) .

В результате исследования были получены 3633/1927 и 689/212 переходы (что более чем в три раза больше по сравнению с числом известных в литературе переходов для $^{12}\text{CD}_4$ и примерно в 5,3 раза больше по сравнению с числом известных переходов для $^{13}\text{CD}_4$) с $J^{\max} = 31$ и 23 полос 4 и 2 молекул $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ и наборы из 43 и 18 подогнанных параметров ($0001, F_2$)/(0100, E) колебательных состояний $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$, которые воспроизводят положения исходных 5560/901 экспериментальных колебательно-вращательных переходов с $d_{\text{rms}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $2.59 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В результате

был выполнен анализ 1557 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{12}\text{CD}_4$ и 131 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{13}\text{CD}_4$ с использованием профиля Хартмана-Трана для моделирования измеренной формы линий и определения экспериментальных интенсивностей линий. Определены наборы 6/1 варьируемых параметров эффективного дипольного момента $^{12}\text{CD}_4/^{13}\text{CD}_4$ которые воспроизводят исходные 1557/131 интенсивности линий с $d_{\text{rms}} = 4.80\%$ и 4.21% .

Кроме того, 1922 перехода с $J^{\text{max}} = 26$ были отнесены к полосам ν_4 и ν_2 $^{76}\text{GeH}_4$ (ν_2 является запрещенной по симметрии полосой поглощения, и ее переходы появляются в спектре только из-за сильного кориолисова взаимодействия с полосой ν_4). Параметры вращательного, центробежного искажения, тетраэдрического расщепления и взаимодействия для основного, (0100) и (0001) колебательных состояний были определены из соответствия экспериментальным положениям линий. Полученный набор параметров воспроизводит исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к экспериментальным неопределенностям. Представлен также результат аналогичного анализа изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ (число приписанных переходов - 788).

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: число линий (переходов) молекул, изученных в нашей статье, в несколько раз больше, чем в предыдущих статьях. Наша точность также намного выше, чем у них.

Степень внедрения: результаты работы представлены на семинарах XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 27-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27) и III Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов».

Область применения: результаты исследования могут быть использованы в области астрофизики и планетологии.

Экономическая эффективность/значимость работы: результаты позволят выявить спектроскопические параметры молекул и служат заполнением базы данных.

Оглавление

Реферат	9
Введение	15
Глава 1. Литературный обзор	17
Введение	17
1.1. Важность и полезность исследуемых молекул	18
1.1.1. Представление	18
1.1.2. Молекула GeH ₄	20
1.1.3. Молекула CH ₄	24
1.1.4. Молекула CD ₄	27
1.2. Методы теоретического исследования	29
1.2.1. Обзор ключевых особенностей моделирования сферических волчков (СВ)	29
1.2.2. Модель эффективного гамильтониана	35
1.3. Применение инфракрасной спектроскопии	40
Заключение	43
Глава 2. Исследование спектров молекул типа сферического волчка на примере CD ₄	45
Введение	45
2.1. Эксперименты	46
2.2. Общие сведения о зарегистрированных спектрах	47
2.3. Теоретическая основа	50
2.3.1. Колебательно-вращательные энергии: эффективный гамильтониан диады диада ν_2/ν_4	50
2.3.2. Интенсивность линии и расчет матричных элементов оператора эффективного дипольного момента	52
2.4. Анализ положения линий и параметры эффективного гамильтониана для диады ν_2/ν_4 в ¹³ CD ₄	55

2.5. Абсолютные интенсивности линий и параметры эффективного дипольного момента	65
2.5.1. Диада ν_2/ν_4 в $^{12}\text{CD}_4$	65
2.5.2. Диада ν_4 в $^{13}\text{CD}_4$	69
2.6. Заключение	71
Глава 3. Исследование спектров молекул типа сферического волчка на примере GeH_4	73
Введение	73
3.1. Представление	73
3.2. Экспериментальные данные	75
3.3. Неприводимые тензорные множества и эффективный гамильтониан молекулы XY_4 (T_d)	76
3.3.1. Операторы вращения	77
3.3.2. Колебательно-вращательные функции в симметризованной форме	80
3.3.3. Эффективный гамильтониан молекулы в присутствии резонансных взаимодействий	81
3.4. Анализ экспериментальных данных в области диад	84
3.5. Заключение	99
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	101
4.1. Потенциальные потребители результатов исследования	101
4.2. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	102
4.2.1. Анализ конкурентных технических решений	102
4.2.2. SWOT-анализ	102
4.3. Планирование научно-технического исследования	105
4.3.1. Структура работ в рамках научного исследования	105

4.3.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения	106
4.4. Бюджет научного исследования	110
4.4.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования	110
4.4.2. Расчет амортизации специального оборудования	111
4.4.3. Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы	111
4.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	113
4.4.5 Накладные расходы	113
4.4.6 Бюджетная стоимость	114
4.5. Ресурсоэффективность	115
4.6. Выводы по разделу	116
Глава 5. Социальная ответственность	119
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	119
5.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	119
5.1.2. Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны	120
5.2. Производственная безопасность	121
5.3. Экологическая безопасность	129
5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	130
5.5 Выводы по разделу	130
Заключение	132
Список публикаций	134
Приложение	135
Список литературы	139

Введение

С быстрым развитием лазерной спектроскопии высокого разрешения и чувствительности, а также спектроскопии с преобразованием Фурье, понимание молекулярной спектроскопии становится все более сложным, при этом обеспечивающим получение большого количества спектроскопических данных. Эти данные позволяют глубже понять многие свойства и характеристики молекул, такие, например, как потенциальная поверхность энергии молекул, длина межатомных связей, энергии диссоциации и др. Все это может объяснить характер поведения молекул в основном и возбужденном состояниях, а наличие высокоточных молекулярных спектров оказывает важную помощь в изучении поведения конкретных молекул.

Метан CD_4 и герман GeH_4 обладают высокой симметрией и относятся к молекулам типа сферического волчка XU_4 . Наличие высокой симметрии в строении таких молекул требует использования специального математического формализма - теории неприводимых тензорных систем для описания их спектров. Применение этого математического аппарата к молекулам типа XU_4 (группа симметрии изоморфна группе T_d) многократно упоминалось в спектроскопических исследованиях, поэтому тензорный формализм и его применение в моделировании спектров также будут кратко описаны в данной работе, с обзором основных моментов, необходимых для процедуры решения обратной спектроскопической задачи и нахождения коэффициентов эффективного гамильтониана сферического волчка .

Актуальность данной работы заключается в том, что метан и герман, два из самых распространенных компонент во Вселенной, на протяжении десятилетий являются одними из важных объектов исследования в молекулярной спектроскопии высокого разрешения. В частности, изучение спектроскопических свойств метана и германа представляет большой интерес для астрофизики и планетологии в связи с такими проблемами в атмосфере Земли, как глобальное потепление и формирование климата.

Цель исследования заключается в выполнении высокоточного колебательно-вращательного анализа (положения линий и их интенсивности) инфракрасных спектров высокого разрешения молекул $^{13}\text{CD}_4$, $^{12}\text{CD}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$.

Для достижения поставленной цели требуется решить ряд задач:

1. Определение положений линий в спектре молекул на основе метода комбинационных разностей и метода эффективного гамильтониана.
2. Интерпретация инфракрасных спектров высокого разрешения метана и германа.
3. Решение обратной спектроскопической задачи с определением параметров гамильтониана для корректного описания энергетической структуры исследуемых полос.

В работе были использованы следующие методы: метод инфракрасной спектроскопии, метод модели эффективного гамильтониана, теория изотопного замещения.

В первой части работы дается основное описание трех молекул, а также экспериментальных методов и приложений инфракрасной спектроскопии, связанных с этой темой, что дает читателю лучшее понимание инфракрасной спектроскопии высокого разрешения различных молекул. Вторая и третья главы посвящены молекулярным спектроскопическим исследованиям высокого разрешения метана (изотопы) и гидрида германия (и его изотопов), соответственно. В дополнение к ним в текст включены глава 4, посвященная финансовому менеджменту, эффективности использования ресурсов и ресурсосбережению, и глава 5, посвященная социальной ответственности.

Глава 1. Литературный обзор

Введение

С быстрым развитием лазерной спектроскопии высокого разрешения и чувствительности, а также спектроскопии с преобразованием Фурье, понимание молекулярной спектроскопии становится все более сложным, при этом обеспечивающим получение большого количества спектроскопических данных. Эти данные позволяют глубже понять многие свойства и характеристики молекул, такие, например, как потенциальная поверхность энергии молекул, длина межатомных связей, энергий диссоциации и др. После успешного применения методов многомерной коррекции в спектроскопическом анализе, инфракрасная спектроскопия стала одним из наиболее быстро развивающихся и заметных независимых аналитических методов в силу собственной простоты работы, скорости и легкости анализа, а также отсутствия повреждения образца. Каждая группа соединений имеет свою серию колебательных состояний, и инфракрасная спектроскопия может определить эти различные состояния. Именно с помощью инфракрасной спектроскопии мы получаем спектры высокого разрешения молекулы типа XY_4 для последующих исследований.

В данном разделе работы выполнен обзор литературы и описание теории для дальнейшего анализа инфракрасных спектров высокого разрешения молекулы типа XY_4 . Исследовано применение модели эффективного гамильтониана к молекулам типа сферического волчка (СВ) и соответствующей теории неприводимых тензорных операторов. Завершена интерпретация инфракрасного спектра высокого разрешения молекулы типа XY_4 . Решена обратная спектральная задача и определены параметры гамильтониана, правильно описывающие энергетическую структуру изучаемых полос. Кроме того, представлены три молекулы типа XY_4 .

1.1. Важность и полезность исследуемых молекул

1.1.1. Представление

Изотопная теория замещения [1-3] является одним из наиболее эффективных методов исследования спектроскопических свойств изотопно замещенных (особенно, редких) модификаций многоатомных молекул. Очень часто результаты, полученные в рамках этой теории, дают возможность с высокой точностью предсказать численные значения различных спектроскопических параметров изотопно замещенных модификаций как функции известных "экспериментальных" значений соответствующих параметров основной "материнской" молекулы [4-9]. Это может быть очень важно при изучении многочисленных проблем спектроскопии высокого разрешения многоатомных молекул, таких, например, как (1). предсказание физически подходящих значений спектроскопических параметров высокого порядка изотопно замещенных модификаций (последнее особенно важно в разнотипных обратных спектроскопических задачах, являющихся, в действительности, процедурой регуляризации так называемых некорректных обратных задач); (2). "проверка физической корректности" значений параметров изотопно замещенных модификаций, которые получены другими методами анализа (например, из прямого анализа экспериментальных данных) и т.д. Трудно переоценить роль информации о спектроскопических свойствах различных изотопологов конкретной молекулы в столь важной задаче физической химии, как точное, по возможности, определение многомерной внутримолекулярной потенциальной "поверхности" и "поверхности" дипольного момента молекулы. Все вышеперечисленное требует информации (основанной на высокоточных экспериментальных данных) о как можно большем числе колебательно-вращательных полос как можно большего числа различных изотопологов молекулы. В настоящей работе мы обсуждаем результаты точного экспериментального и теоретического анализа спектров высокого разрешения двух основных молекул ($^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$) важной для многочисленных применений молекулы метана.

Метан, будучи одним из самых распространенных молекул во Вселенной, на протяжении многих десятилетий был и остается одним из наиболее интересных и важных объектов для исследований в области молекулярной спектроскопии высокого разрешения. В частности, трудно переоценить роль изучения спектроскопических свойств метана для таких проблем земной атмосферы, как глобальное потепление и вопросы формирования климата [10], для астрофизики и планетологии [11-19], для понимания химических реакций, контролируемых его обилием в экзопланетных атмосферах, и классификации возможных обитаемых планет [20]. В то же время задачи изучения межзвездной среды и физико-химических свойств атмосфер планет Солнечной системы остро нуждаются в точной информации не только о спектроскопических свойствах самого метана CH_4 , но и его различных изотопологов, как показано в литературе [21-23]. В химической физике метан можно рассматривать как прототип углеводорода, имеющего фундаментальное значение, начиная от теории химической связи [24], вращательной динамики в симметричных молекулах [25], нашего понимания структуры потенциальных гиперповерхностей [26-28], теории скорости унимолекулярных реакций [29], фундаментальной динамики бимолекулярных реакций [30-33]. В последних случаях очень важно знание спектроскопических свойств не только основной модификации CH_4 , но и всех изотопных модификаций метана. Как следствие, в течение многих лет молекула метана и его различные изотопологи интенсивно изучались.

Ранее различные спектроскопические аспекты полностью дейтерированного метана обсуждались в литературе как в спектрах комбинационного рассеяния, [34-39], так и в инфракрасных спектрах, [39-50], начиная с 30-х годов прошлого века. Следует также упомянуть несколько микроволновых, [51-52], и «штарковских», [53], исследований CD_4 . Что касается области диады ν_2/ν_4 молекулы $^{12}\text{CD}_4$, то их колебательно-вращательная структура неоднократно обсуждалась ранее, но наиболее полный анализ был проведен около тридцати лет назад в работе [47].

Результаты последних исследований опубликованы в [54], где более точно представлен анализ положения линий диады $^{12}\text{CD}_4$ по сравнению с ранними исследованиями [47]. В данной работе мы продолжаем анализ области диады и проводим полный анализ положения линий и интенсивности линий метановых модификаций $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$. В данном случае отнесение переходов $^{13}\text{CD}_4$ осложняется (1). слабостью переходов в регистрируемом спектре, принадлежащих молекуле $^{13}\text{CD}_4$, (2). наличием сильных резонансных взаимодействий между полосами ν_4 и ν_2 , и (3). тем, что особенности k-1-расщепления в молекулах такого типа приводят к появлению только одного сильного перехода в любой компоненте k - 1 триплета (все остальные переходы значительно слабее) [55-56]. Как следствие, пригодность метода комбинационных разностей основного состояния, который эффективен при исследовании молекул различных типов [57-64], очень ограничена применительно к изучаемой проблеме, и отнесение переходов в инфракрасных спектрах этой молекулы является непростой задачей. В настоящем исследовании эта проблема была решена на основе использования результатов теории изотопного замещения [1-3] с последующим одновременным анализом переходов и подбором параметров используемой гамильтоновой модели.

1.1.2. Молекула GeH_4

Герман – это химическое соединение с формулой GeH_4 , германиевый аналог метана. Это простейший гидрид германия и одно из самых полезных его соединений. Как и родственные молекулы силан и метан, герман имеет тетраэдрическое строение (рис 1). Он сгорает на воздухе с образованием GeO_2 и воды. Герман относится к гидридам 14 группы. Он также был обнаружен в атмосфере Юпитера[65].

Герман представляет собой бесцветный газ при комнатной температуре и давлении, стабилен и начинает разлагаться при температуре около 280°C ; при 350°C почти весь он разлагается на элементы Ge и H_2 . Он горит на воздухе и при горении испускает сине-красное пламя, однако горение не такое

интенсивное, как у силана. Смеси с кислородом или воздухом взрывоопасны. Реагирует со щелочными металлами в жидком аммиаке при комнатной температуре. Герман обладает высокой автокаталитической активностью и после разложения резко разлагается, образуя покрытую металлом пленку. Нерастворим в воде, но растворим в хлорноватистой кислоте и слегка растворим в горячей концентрированной серной кислоте. Используется для получения германия высокой чистоты.

На рисунке 1 представлена схема молекулярной структуры германа.

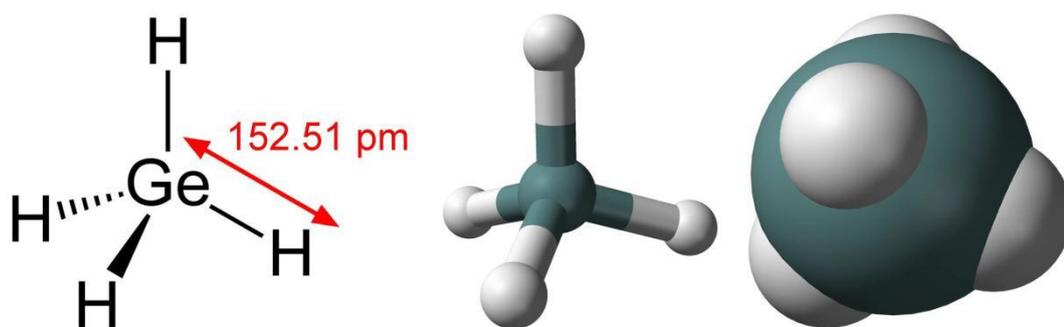
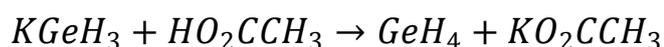
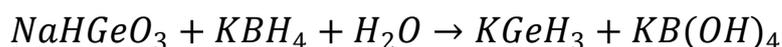


Рисунок 1 - Схема молекулярной структуры германа.

Герман обычно получают восстановлением оксида германия, в частности германатов, с помощью гидридных реагентов, таких как борогидрид натрия, борогидрид калия, борогидрид лития, литийалюминийгидрид, натрийалюминийгидрид. Реакция с борогидридами катализируется различными кислотами и может проводиться как в водном, так и в органическом растворителе. В лабораторных условиях герман может быть получен путем реакции соединений Ge(IV) с этими гидридными реагентами. Типичный синтез включает реакцию германата калия с борогидридом натрия.



Другие методы синтеза германа включают электрохимическое восстановление и плазменный метод. Метод электрохимического восстановления предполагает подачу напряжения на металлический германиевый катод, погруженный в водный раствор электролита, и анодный

противоэлектрод, состоящий из такого металла, как молибден или кадмий. В этом методе из катода выделяются газы герман и водород, а анод реагирует с образованием твердого оксида молибдена или оксида кадмия. Метод плазменного синтеза включает бомбардировку металлического германия атомами водорода (H), которые генерируются с помощью высокочастотного источника плазмы для получения германа и дигермана.

Молекула GeH_4 может быть использована для производства германия высокой чистоты. Герман используется как один из важнейших источников монокристаллического германия высокой чистоты, в основном в полупроводниках, инфракрасной технике и т.д. Газ распадается при температуре около 600 К (327°C) на германий и водород. Благодаря своей термической лабильности герман используется в полупроводниковой промышленности для эпитаксиального выращивания германия методом MOVPE или химической лучевой эпитаксии. Получение монокристаллического германия с использованием германана имеет следующие преимущества: разложение германана происходит при более низких температурах и имеет высокую производительность и высокий выход, исходное соединение и продукты реакции имеют малую реакционную способность и не требуют дополнительных реагентов. Кроме того, молекула GeH_4 может быть использован в солнечных батареях. GeH_4 используется в основном в электронной промышленности для процессов осаждения паров металлоорганических соединений (MOCVD) и в качестве важного газа-прекурсора для солнечных элементов, герман улучшает спектральный диапазон отклика тонкопленочных солнечных элементов на основе кремния и эффективность поглощения света солнечными элементами, что в конечном итоге позволяет повысить эффективность преобразования тонкопленочных солнечных элементов на основе кремния.

Молекула GeH_4 также может быть использована для приготовления транзисторов с гетеропереходом диодов. Как предшественник кремний-германиевых (Si-Ge) пленок, герман обладает значительными

преимуществами в скорости, частоте отклика и коэффициенте усиления, причем скорость и частотная характеристика сравнимы с более дорогими галлий-арсеновыми ГБТ. Кроме того, герман находит широкое применение в таких процессах, как диффузия и ионная имплантация.

В спектроскопии известно, что молекула германа удовлетворяет так называемой модели локальных мод. Модель локальных мод в настоящее время широко признана в качестве достоверного теоретического описания возбужденных колебательных состояний. Структуры уровней колебательной энергии локальных мод имеют большое значение не только потому, что открывают новые области молекулярной спектроскопии, но и благодаря их специфической химической роли в молекулярной динамике и связи. Было установлено, что структуры уровней вращательной энергии тетраэдрических молекул, полученные путем численных расчетов, напоминают уровни молекул с симметрией C_{3v} если принять некоторые жесткие условия для локальных мод. Предсказанная структура энергетических уровней симметричных волчков была обнаружена в спектрах высокого разрешения преобразования Фурье полосы GeH_4 (3000) и полосы SiH_4 ($n000$) при $n=3,4,5$. В пределе локальных мод эффективный вращательный гамильтониан тетраэдрической молекулы имеет ту же форму, что и для сферических волчков. Текущая модель локальных мод основана на предположении, что моды растяжения и изгиба делимы. Однако, в реальных молекулах это может быть не так, особенно, для высокоуровневых колебательных состояний [66].

Валентное колебательное состояние малых симметричных гидридов может быть просто описано моделью локальных мод. Вращательная структура спектров обертонов растяжения была исследована как теоретически, так и экспериментально в работе [67]. Теоретические исследования предсказывают, что в модели локальных мод эффект Кориолиса исчезает на уровне вращательной энергии и существует простая связь между параметрами колебательных диагональных и недиагональных членов. Эти

предсказания были хорошо подтверждены на некоторых молекулах типа XH_n ($n = 2, 3 \dots$). Конечно, они также могут быть очень хорошо применены к молекулам германа [68].

Недавно были зарегистрированы и представлены спектры высокого разрешения обертоновых полос GeH_4 (6000 и 7000) [69]. Оба спектра являются сложными, поскольку их верхние состояния сильно связаны с другими состояниями. В работе [66] были изучены эти валентные обертоновые состояния и их колебательные энергетические уровни. Они могут предоставить ценную информацию для моделирования связи состояний валентной локальной моды с другими состояниями. Кроме того, автор работы [66] обсуждает характеристики локальных мод этих сильно растянутых обертонов и выводит улучшенные параметры колебаний локальных мод для GeH_4 . Результаты показывают, что для обертоновых валентных полос состояния можно рассматривать как локальные моды в приближении нулевого порядка, а затем связь с другими состояниями рассматривается как возмущение. Поэтому для выполнения этой задачи требуется данная работа.

1.1.3. Молекула CH_4

Метан (CH_4) является простейшим по составу насыщенным углеводородом и при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ. Это парниковый газ, более сильный, чем углекислый газ, из-за очень сильных его колебательно-вращательных полос поглощения в инфракрасном спектре (рис.2). Метан образуется при коксовании угля, гидрогенизации угля и гидрогенолизе углеводородов в реакциях каталитического риформинга. Метан также является молекулой типа XH_4 , и его молекулярная структура показана на рисунке 3. Метан образует газовые гидраты, широко распространённые в природе.

На рисунке 2 представлен спектр поглощения метана в ближней и средней ИК-областях.

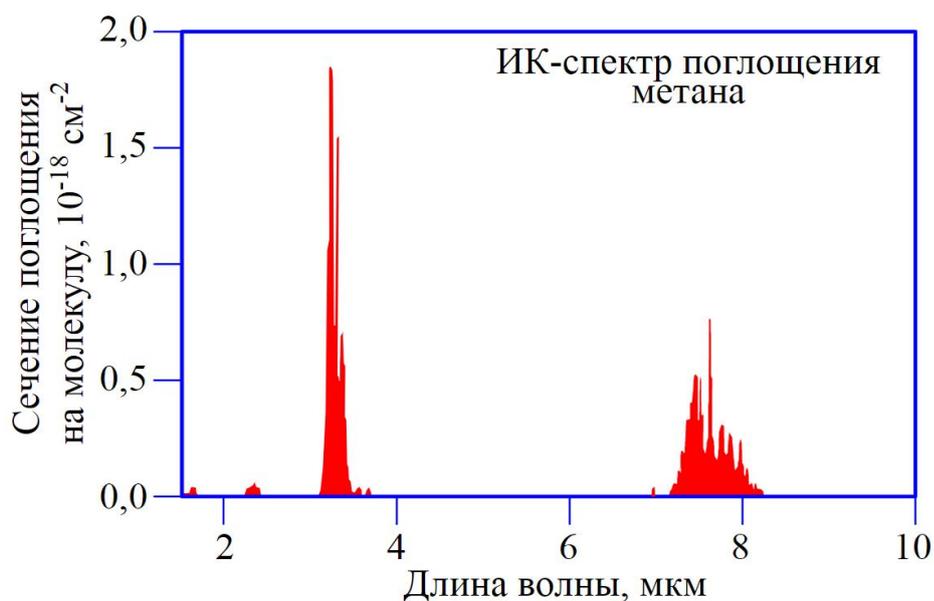


Рисунок 2 - Спектр поглощения метана в ближней и средней ИК-областях. По вертикальной оси отложено сечение поглощения на 1 молекулу [70].

На рисунке 3 показана схема молекулярной структуры метана.

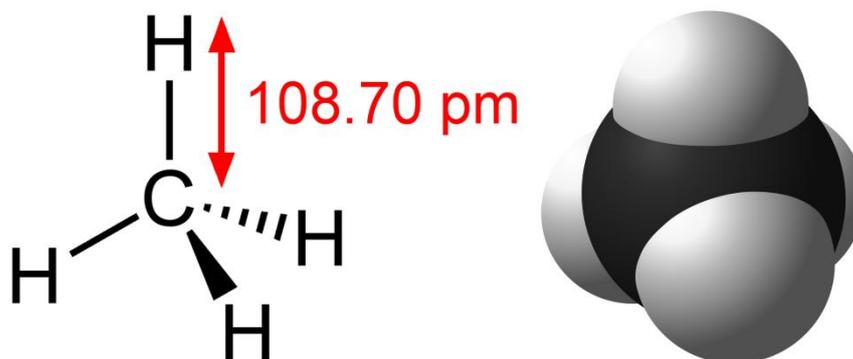


Рисунок 3 - Схема молекулярной структуры метана.

Физические характеристики метана: При комнатной температуре и стандартном давлении метан представляет собой бесцветный газ [71]. Температура кипения метана составляет -164°C при одной атмосфере [72]. В воздухе метан легко воспламеняется при концентрации от 4,4 до 17% по объему при стандартном давлении. Предел взрываемости (воспламеняемости) смеси метана и кислорода при атмосферном давлении от 4,5 до 61 объемных процента.

Химические характеристики метана: Метан является первым членом семейства насыщенных углеводородных (алкановых) соединений и наиболее

устойчив к химическому воздействию. Как и другие алканы, он участвует в реакциях радикального замещения - галогенировании, сульфониловании, сульфоновом окислении, нитровании и т.д., но менее реакционноспособен, чем другие алканы. Метан может подвергаться реакции парового риформинга с водяным паром. Полученный в результате реакции сингаз может быть использован в последующем синтезе таких продуктов, как метанол, углеводороды, уксусная кислота и ацетальдегид, что является основным экономическим способом получения водорода.

Метан подразделяется на четыре следующие категории.

1) Абиотические - образуются в результате химических реакций неорганических соединений, например, при взаимодействии карбидов металлов с водой.

2) Биологические - образуются в результате химического преобразования органических веществ.

3) Бактериальный (микробный) - образованный в результате жизнедеятельности бактерий (микроорганизмов).

4) термогенный - образующийся в ходе термохимических процессов.

Метан слабо растворим в воде и почти в два раза легче воздуха. Метан нетоксичен, но имеет наркотический эффект при высоких концентрациях в воздухе (ПДК 7000 мг/м³) [73]. При использовании в быту в метан (природный газ) часто добавляют одорант (обычно меркаптан) - летучее вещество со специфическим "газообразным запахом", чтобы люди могли вовремя обнаружить аварийные утечки газа по запаху. В промышленном производстве утечки фиксируются датчиками, и во многих случаях метан для лабораторного и промышленного производства подается без добавления запаха. При смешивании с воздухом в помещении метан может быть взрывоопасен при концентрации от 4,4 до 17% [74]. Наиболее взрывоопасная концентрация в смеси метана и воздуха составляет 9,5 об.%. Метан является третьим по значимости парниковым газом в атмосфере Земли (после водяного пара и углекислого газа, вклад которых в парниковый эффект

оценивается в 4-9%) [75] [76].

1.1.4. Молекула CD₄

Молекулярная формула метана-D4 - CD₄, его средняя масса — 20,067 Da (Унификация единиц атомной массы). Молекула CD₄ является одним из изотопов CH₄ и представляет собой нестандартный изотоп. Экспериментальная температура плавления CD₄ составляет -183 °С, экспериментальная температура кипения составляет -161 °С, а экспериментальная температура вспышки составляет -18 °С. Молекула CD₄ также представляет собой молекулу типа XY₄ с элементом симметрии T_d.

На рисунке 4 представлена схема молекулярной структуры метана-D4.

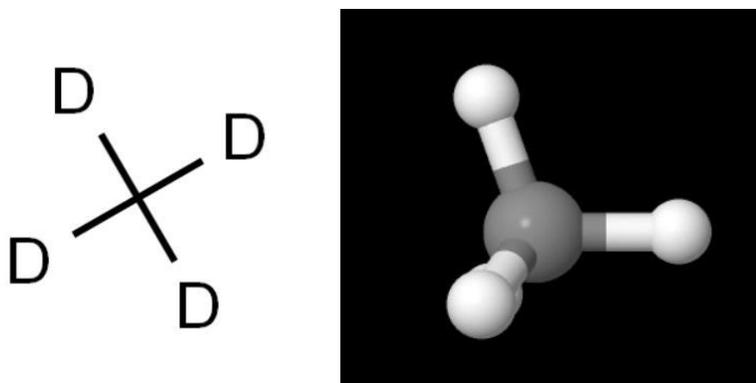


Рисунок 4 - Схема молекулярной структуры метана-D4.

Молекула CD₄ - бесцветный газ, стабильный и легко воспламеняющийся, легко образующий с воздухом взрывоопасные смеси. Молекула CD₄ несовместим с галогенами, сильными окислителями. При проведении экспериментов с CD₄ следует надевать защитные очки, лаборатория должна хорошо проветриваться, а источник огня в рабочей зоне должен быть удален.

Метан-D4 в основном используется как реагент ЯМР, в фармацевтике и синтезе, для модификации оптоэлектронных материалов, как лабораторный реагент, как химикат, для научных исследований, для тестирования и так далее.

Молекулярные спектры метана и метана-D4, как одного из простейших органических соединений, уже давно изучаются экспериментально, а метан является важным примером для квантово-химических расчетов. Однако

ранние спектроскопические методы были недостаточны для получения достаточно тонких молекулярных спектров, поэтому спектральная информация для некоторых молекул сегодня является неполной. Сейчас мы работаем над тем, чтобы придать молекулам более тонкую спектральную структуру с помощью современных методов спектроскопического анализа, чтобы спектральную информацию можно было легче применять для определения концентрации и содержания молекул в веществе.

Нас интересуют спектры молекул CD_4 (рисунки 5, 6), содержащих разные изотопы углерода ($^{13}CD_4$), и очень важной работой является сравнение экспериментальных и расчетных значений спектров молекул CD_4 , чтобы выделить спектральные значения $^{13}CD_4$ из полного (и $^{12}CD_4$, и $^{13}CD_4$) молекулярного спектра[77].

На рисунке 5-6 представлены измеренные спектры CD_4 в области ν_2/ν_4 диад (темно-красный) и рассчитанные спектры $^{12}CD_4$ и $^{13}CD_4$.

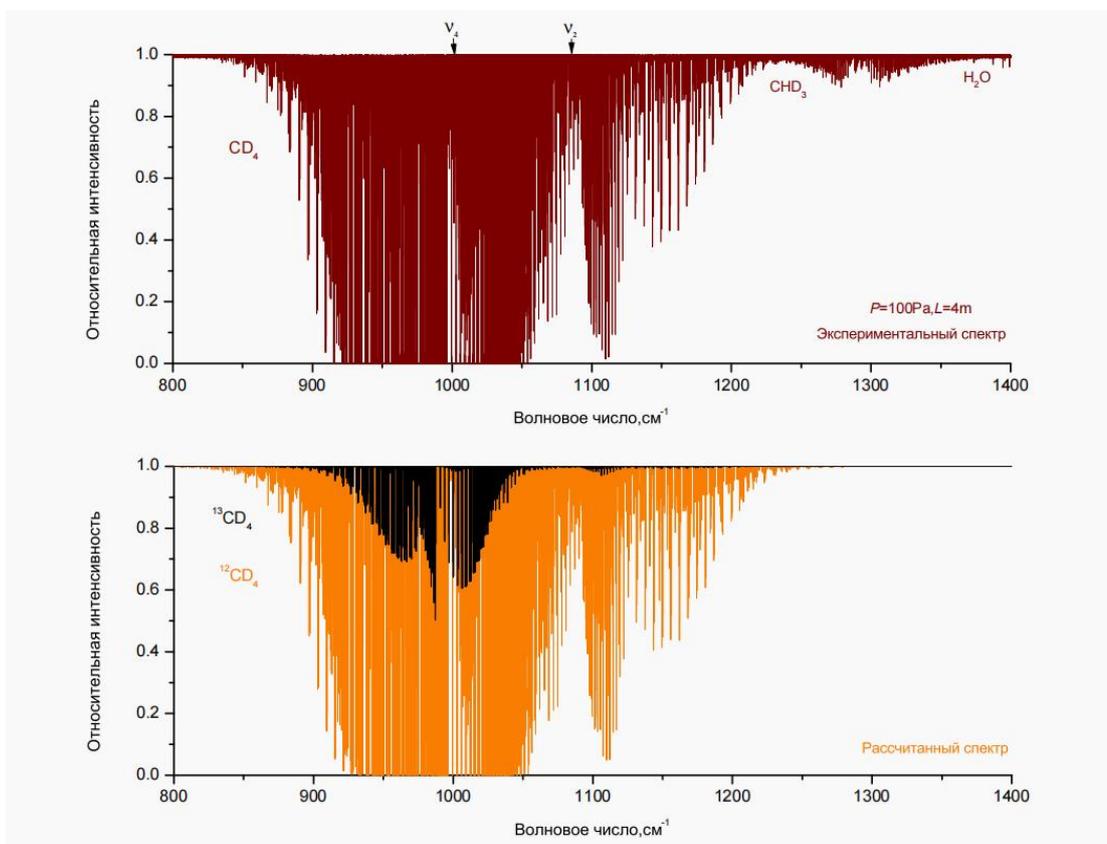


Рисунок 5 - Измеренные спектры CD_4 в области ν_2/ν_4 диад (темно-красный) и рассчитанные спектры $^{12}CD_4$ (оранжевый) и $^{13}CD_4$ (черный). слабый скачок между 1240 и 1380 cm^{-1} принадлежит полосе ν_5 CHD_3 .

Сильная линия в правой части диаграммы принадлежит полосе ν_2 воды. Нижние следы показывают соответствующие смоделированные спектры.

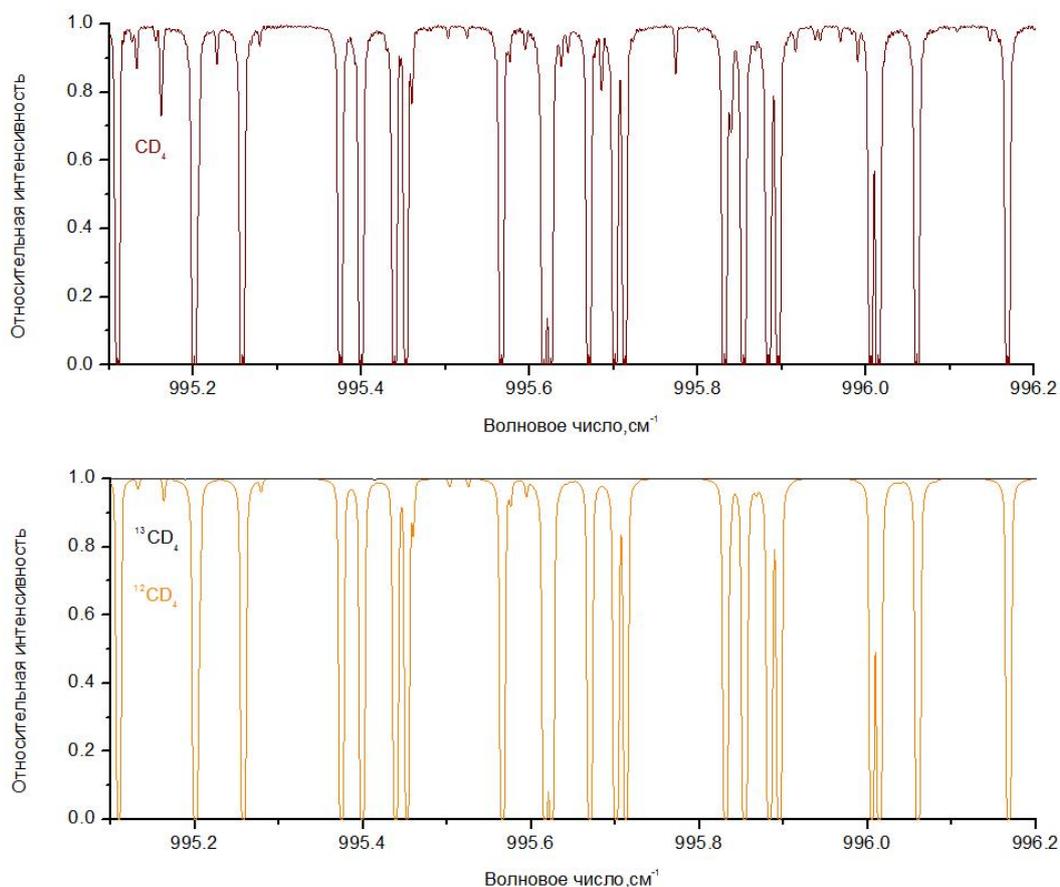


Рисунок 6 - Небольшая часть экспериментального спектра $^{12}\text{CD}_4$ высокого разрешения в области Q-ветви полосы ν_4 (цвет такой же, как на рис. 5). Нижние следы показывают соответствующие смоделированные спектры.

1.2. Методы теоретического исследования

1.2.1. Обзор ключевых особенностей моделирования сферических волчков (СВ)

Формализм неприводимых тензоров, применяемый в молекулярной точечной группе (кубической, тетраэдрической или икосаэдрической для СВ), настроен на систематическое генерирование всех базисных функций и всех разрешенных симметрией эффективных операторов (гамильтониан или моменты перехода), что обеспечивает согласованный анализ как положения линий, так и их интенсивности [78]. Ключ к осуществлению вышеуказанного процесса лежит в колебательных энергетических моделях входных молекул, где большую роль играют фундаментальные свойства симметрии

гамильтониана. В отличие от более традиционных формулировок, самый сложный член взаимодействия (тензор высокого ранга) так же легко рассмотреть, как и самый тривиальный (скалярный член), а матричные элементы всех членов вычисляются через общее выражение. Это означает, что сложность вычислений значительно снижается.

Группировка тензорных операторов (вызванная асимметричной связью фундаментальных колебательных операторов рождения и уничтожения) тесно связана с полиадной структурой молекулы. Это приводит к концепции единого эффективного гамильтониана для молекулы, включающего общий набор настраиваемых параметров для описания всех колебательных состояний. Фактически, в большинстве традиционных методов независимые эффективные гамильтонианы связаны отдельно с колебательными состояниями или полиадами, соответственно. Общность тензорной формулировки и гибкость вычислений значительно упрощают этот подход.

Наконец, проекционное квантовое число K не имеет значения для СВ даже при нулевом порядке приближения, а сферическая симметрия изотропных трижды вырожденных гармонических осцилляторов логично привела к описанию трижды вырожденных нормальных мод СВ сферическим тензором первого ранга. Чисто вращательный угловой момент $R = J, J-1$ или $J+1$ является подходящим квантовым числом, непосредственно связанным с кориолисовыми компонентами инфракрасных активных фундаментальных полос и некоторых связанных с ними гармонических и комбинационных полос. Запутанность колебательных состояний увеличивается с ростом энергии, препятствуя простому и общему назначению вполне определенных квантовых чисел во всех областях, так что большинство близких квантовых чисел, рассмотренных в более ранних исследованиях, больше не актуальны для глобального анализа сложных взаимодействующих систем[78]. Таким образом, в настоящее время только несколько индексов применимы для маркировки всех энергетических уровней: полиадное число P , вращательное квантовое число J , колебательная симметрия C в молекулярной точечной

группе, и индекс α собственных значений в каждом блоке матрицы гамильтониана. Числа P и α фактически зависят от модели, а число α может колебаться в зависимости от параметров модели в рамках одной полиады.

Как упоминалось ранее, свойства симметрии играют доминирующую роль в спектроскопии молекул типа сферического волчка. Фундаментальные и случайные вырождения ответственны за свойства спектра СВ, по сравнению со спектрами молекул с более низкой симметрией.

Молекулы типа сферического волчка имеют главную ось симметрии, поэтому спроецированное квантовое число K углового момента J относительно этой оси обычно является подходящим квантовым числом для обозначения квантовых состояний и переходов. В случае ассиметричных волчков, пары чисел (K_a, K_c) действуют как псевдоквантовое число, и обычно представляется возможным определить серии в этих числах среди спектральных линий. Для молекул типа сферических волчков таких квантовых чисел не существует. Единственный способ обозначить квантовые состояния и переходы - это использовать символы симметрии. На рисунке 7 показана типичная колебательно-вращательная структура СВ. В некоторых случаях, при высоких значениях вращательного квантового числа J , может происходить кластеризация колебательных уровней, которая хорошо видна на рисунке 2.

Колебательные обертоны и комбинационные уровни молекул с определенной степенью симметрии обычно обладают высоким вырождением. Это объясняется существованием двух- и трехмерных осцилляторов. Вырождения их обертонов и комбинационных уровней выше, чем у различных неприводимых представлений молекулярной точечной группы. Однако ангармонические взаимодействия устраняют такие вырождения, что приводит к колебательным подуровням, которые могут быть обозначены неприводимыми представлениями точечных групп.

Соответствующие колебательные полиады существуют для большинства тетраэдрических молекул (метан, силан, герман, ...). Для молекул этих типов

существуют некоторые простые приблизительные соотношения между их колебательными волновыми числами нормальных мод, что приводит к группам колебательных уровней, называемых полиадами. Число взаимодействующих колебательных подуровней в таких полиадах может очень быстро увеличиваться при возбуждении колебаний.

Колебательно-вращательная теория возмущений тетраэдрических молекул типа XU_4 была пересмотрена в свете современной теории связи углового момента. Показано, что даже вблизи приближения третьего порядка колебательно-вращательный уровень, расщепляющийся на тетраэдрический уровень, управляется только одним возмущающим членом фундаментальной симметрии в состоянии, где возбуждены колебательные кванты ν_1 , ν_3 и ν_4 , и в инфракрасном активном состоянии, где возбуждено много квантов ν_1 , ν_3 или ν_4 .

На рисунке 7 представлена типичная колебательно-вращательная структура СВ.

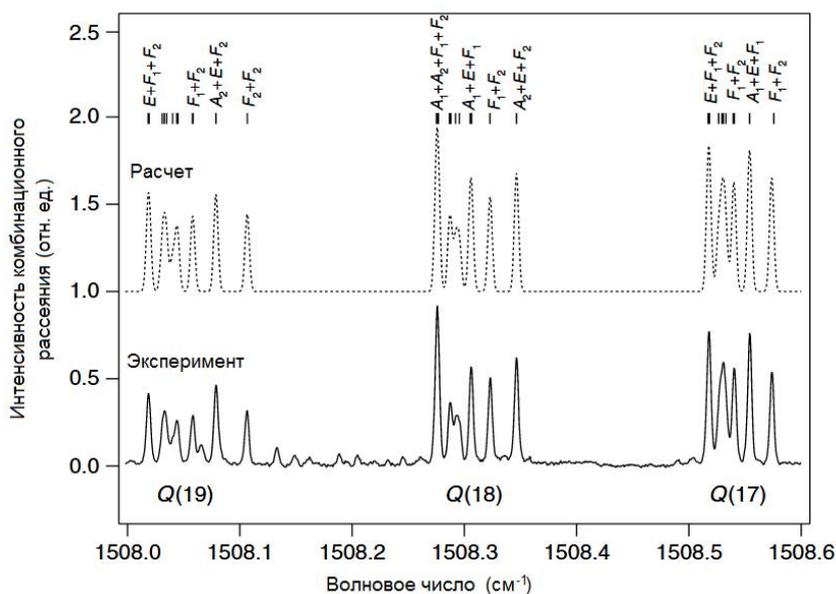


Рисунок 7 - Типичная колебательно-вращательная структура СВ: возбужденные спектры комбинационного рассеяния полосы ν_1 при $^{70}\text{GeD}_4$. Метки показывают неприводимые представления группы T_d для некоторых верхних уровней состояния, которые сгруппированы в кластеры.

Возмущающие члены идентифицируются как комбинации

четырёхуровневых сферических тензорных операторов для тетраэдрических симметричных линейных моделей. В основном приближении характеристики вращательных мод расщепления тонкой структуры определяются исключительно вращательным угловым моментом состояний. Только общая протяженность диапазона мод зависит от квантовых чисел и колебательных свойств колебательного и полного углового момента. Общая протяженность мод зависит от квантовых чисел и колебательных свойств колебаний, а также от общего углового момента. В следующем приближении фундаментальная мода расщепления в определенной степени деформируется диагональными матричными элементами квантового числа вращательного углового момента. Эти факторы нельзя игнорировать, если современные спектры высокого разрешения должны быть интерпретированы в теоретических терминах.

Приближение третьего порядка колебательно-вращательного гамильтониана классифицируется в соответствии с его симметрией. Приведены явные выражения для чистых колебательных энергий более простых полос, а также явные численные значения для матричных элементов вращательных подуровней (матричные элементы типов A_1 , A_2 , E , F_1 , и F_2 , из которых могут быть рассчитаны вращательные энергии колебательного основного состояния и инфракрасного активного основного состояния). Эти матричные элементы дают численные значения для основных мод расщепления любого доминирующего приближения, включающего комбинации ν_1 , ν_3 и ν_4 [79].

В работе [80] ввели приближение второго порядка для полного колебательно-вращательного гамильтониана тетраэдрически симметричной молекулы XU_4 , а также рассчитали матричные элементы этого гамильтониана. Однако чтобы рассчитать энергию на колебательно-вращательном уровне, необходимо полностью использовать симметрию молекулы, чтобы максимально учесть матрицу гамильтониана. Эта симметрия уже была использована для облегчения расчета энергетических уровней основного состояния ν_4 . Однако было рассмотрено только основное возмущение в этой

полосе, а именно кориолисово взаимодействие с близким основным состоянием ν_2 . Для интерпретации современных спектров высокого разрешения необходимо учитывать влияние всех колебаний. Включение эффектов всех колебательно-вращательных взаимодействий должно рассматриваться не только в приближении второго, но и третьего порядка. Классифицируя члены возмущения в соответствии с их симметрией, можно показать, что задача расчета колебательно-вращательных уровней энергии, даже для третьего порядка, не является очень сложной. Это связано с тем, что сами члены возмущения делятся на очень небольшое число основных типов. Поскольку гамильтониан в данном случае обладает сферической симметрией, выгодно классифицировать члены возмущения по неприводимым представлениям полной группы вращения, где на возможные типы членов возмущения накладывается дополнительное ограничение, такое, что они должны быть преобразованы в соответствии с полностью симметричным, интегрируемым представлением (A_1) точечной группы ортотетраэдра (T_d). Благодаря этому ограничению видно, что на большинство колебательных состояний молекулы влияют только два типа членов возмущения. Скалярные члены возмущения не устраняют вырождение первого порядка, а только смещают положение уровней, внося вклад в эффективные значения полосы. Более того, в большинстве состояний только один основной тип тензорного оператора возмущения может разделить колебательно-вращательный уровень на подуровни A_1 , A_2 , E , F_1 и F_2 без смещения центра тяжести.

Таблица 1.1. Наблюдаемые закономерности тонкой структуры для состояний с вращательным угловым моментом.

Теория (основное приближение)	$\nu_3P(4)$	$\nu_3Q(4)$
$A_1(A_2) + 14$	$A_1 + 14,0 \times (0,0138 \text{ см}^{-1})$	$A_2 + 14,0 \times (-0,0173 \text{ см}^{-1})$
$F_1(F_2) + 7$	$F_1 + 7,0$	$F_2 + 7,5$
$E + 2$	$E + 2,3$	$E + 4,4$
$F_2(F_1) - 13$	$F_2 - 13,3$	$F_2 - 15,0$
$\nu_1 + \nu_4P(4)$	$\nu_4P(4)$	$\nu_2 + \nu_3R(4)$

$A_1 + 14,0 \times (0,061 \text{ см}^{-1})$	$A_1 + 14,0 \times (0,060 \text{ см}^{-1})$	$A_1 + 14,0 \times (0,022 \text{ см}^{-1})$
$F_1 + 7,1$	$F_1 + 7,7$	$F_1 + 8,0$
$E + 1,8$	$E + 2,5$	$E + 3,8$
$F_2 - 13,0$	$F_2 - 14,0$	$F_2 - 15,2$

1.2.2. Модель эффективного гамильтониана

Метод моделирования с использованием эффективного гамильтониана по-прежнему необходим для моделирования колебательных спектров с точностью, близкой к экспериментальной. В квантовой теории обычно строят теории в терминах лагранжевых или гамильтоновых величин, которые описывают взаимодействие полей. Когда поле, используемое для построения теории, не является фундаментальным полем, мы обычно говорим, что это эффективная теория, а соответствующая величина - эффективный гамильтониан.

Слово "эффективный" в эффективной теории означает, что теория действительна в определенных пределах, т.е. правильно описывает объективный мир.

Наиболее известной эффективной теорией является теория слабых взаимодействий Ферми, которая описывает распад нейтронов на протоны, электроны и нейтрино. В этом случае ни нейтроны, ни протоны не являются элементарными частицами, а состоят из кварков и глюонов. Но такая "нефундаментальная" теория может описать довольно большой класс слабо взаимодействующих процессов и является очень "эффективной". Только когда эксперименты способны прощупать меньшие масштабы, теория становится "неэффективной".

Так называемый эффективный гамильтониан – это эффективное описание системы, полученное путем устранения части информации о квантовых состояниях, которая нас не волнует при решении квантовомеханических задач, и аппроксимации системы некоторым гильбертовым подпространством.

В частности, предположим, что нам требуется решение уравнения Шредингера с фиксированным состоянием

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (1)$$

Предположим, что все гильбертово пространство системы может быть разложено на два ортогональных дополнительных пространства, соответствующих проекционным операторам P и P^\perp , соответственно, и что они удовлетворяют требованиям

$$P + P^\perp = 1 \quad (2)$$

Кроме того, они также соответствуют $PP^\perp = P^\perp P = 0$. Поэтому мы можем разложить состояние $|\psi\rangle$ ортогонально на $|\psi\rangle = P|\psi\rangle + P^\perp|\psi\rangle$.

Для этого отметим, что уравнение Шредингера с фиксированным состоянием (1), которое мы требуем решить, может быть переписано как

$$H(P|\psi\rangle) + H(P^\perp|\psi\rangle) = E|\psi\rangle$$

Действуя на это уравнение с помощью оператора проекции P и P^\perp , соответственно, получаем

$$\begin{aligned} H_{PP}(P|\psi\rangle) + H_{P^\perp P}(P^\perp|\psi\rangle) &= E(P|\psi\rangle) \\ H_{P^\perp P}(P|\psi\rangle) + H_{P^\perp P^\perp}(P^\perp|\psi\rangle) &= E(P^\perp|\psi\rangle), \end{aligned} \quad (3)$$

где $H_{PP} = PHP$ - действие оператора гамильтона в подпространстве P . $H_{P^\perp P^\perp} = P^\perp H P^\perp$ - действие оператора гамильтона в подпространстве P^\perp , и уравнение $H_{P^\perp P} = (H_{PP^\perp})^\dagger = PHP^\perp$ объединяет два ортогональных подпространства.

И второе уравнение из (3) может быть получено $H_{P^\perp P}(P|\psi\rangle) = (E - H_{P^\perp P^\perp})(P^\perp|\psi\rangle)$. Поскольку мы занимаемся физикой в P -пространстве, мы можем предположить, что все собственные значения энергии E и $H_{P^\perp P^\perp}$ различны. Тогда мы получаем $(E - H_{P^\perp P^\perp})^{-1}H_{P^\perp P}(P|\psi\rangle) = (P^\perp|\psi\rangle)$. Если подставить этот результат в первое уравнение (3) и исключить $(P^\perp|\psi\rangle)$, то получится

$$(H_{PP} + H_{P^\perp P}(E - H_{P^\perp P^\perp})^{-1}H_{P^\perp P})(P|\psi\rangle) = E(P|\psi\rangle). \quad (4)$$

Другими словами, предположим, что для любой энергии $z = \hbar\omega$ мы определяем эффективный гамильтониан $H_{\text{эф}}(z)$, действующий в подпространстве P

$$H_{\text{эф}}(z) = H_{PP} + H_{PP^\perp}(z - H_{P^\perp P^\perp})^{-1}H_{P^\perp P}. \quad (5)$$

Тогда собственное значение E , удовлетворяющее этому эффективному уравнению гамильтониана $H_{\text{эф}}(E)|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$, является собственным значением исходного гамильтониана H , а $|\varphi\rangle$ - проекцией соответствующего собственного состояния $|\psi\rangle$ гамильтониана H на подпространство P , т.е. $|\varphi\rangle = P|\psi\rangle$. Другими словами, для энергии $z = \hbar\omega$, динамика всех квантовых состояний в подпространстве P полностью определяется эффективным гамильтонианом $H_{\text{эф}}(z)$.

На самом деле, можно продемонстрировать, что

$$P(z - H)^{-1}P = (z - H_{\text{эф}}(z))^{-1}$$

(6)

Доказательство состоит в том, что гамильтониан H и проекционный оператор P представлены в двух ортогональных подпространствах P и P^\perp , соответственно, в виде следующих кусковых матриц

$$\begin{pmatrix} H_{PP} & H_{PP^\perp} \\ H_{P^\perp P} & H_{P^\perp P^\perp} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Тогда $P(z - H)^{-1}P$ эквивалентно

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z - H_{PP} & -H_{PP^\perp} \\ -H_{P^\perp P} & z - H_{P^\perp P^\perp} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Наконец, использование метода нахождения обратной блочной матрицы в матричной алгебре дает результат вышеприведенного уравнения в виде

$$\begin{pmatrix} (z - H_{\text{эф}}(z))^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Это уже доказывает нужный нам результат (6).

Формализм, используемый для колебательно-вращательной спектроскопии молекул со сферической вершиной (в синглетном электронном состоянии), подробно описан в работах [81], [82] и [83]. По сравнению с общепринятыми подходами, он включает две ключевые дополнительные особенности: (i) широкое использование неприводимых тензоров и (ii) схема колебательной связи, специально разработанная для

колебательной экстраполяции и глобального анализа. Общие принципы методов тензорного формализма описаны здесь в довольно общем виде, поскольку они применимы к различным группам точек симметрии. Здесь мы кратко рассмотрим некоторые общие свойства тензорных формализмов.

Хотя это в принципе осуществимо, использование гамильтониана типа Уотсона для СВ на практике сложно применимо. Две особенности СВ затрудняют этот подход: (i) отсутствие в спектрах серий вращательных линий, связанных с некоторым проекционным квантовым числом K , как для молекул типа симметричных или асимметричных волчков, и (ii) существование сложных полиадных систем, включающих множество взаимодействующих вырожденных колебательных уровней и подуровней в таких молекулах, как герман. Пункт (i) делает необходимым использование методов теории групп для получения маркировок для квантовых состояний. Пункт (ii) требует метода, позволяющего систематически расширять все возможные взаимодействия внутри колебательной полиады. Симметричный набор операторов, называемый тензорами, является эффективным инструментом для преодоления обеих проблем в этом случае.

Если рассматривать вектор $X(x_1, x_2, x_3)$ в декартовых координатах, то после поворота вектора новые координаты будут следующими

$$X' = [A]X \text{ или } x'_i = \sum_k A_{i,k} x_k \quad (10)$$

где $A_{i,k}$ - вещественная ортогональная матрица. Если далее рассмотреть два вектора $X(x_1, x_2, x_3)$ и $Y(y_1, y_2, y_3)$, то преобразование вектора вращения произведения числа $x_k y_l$ принимает вид

$$x'_i y'_j = \sum_{k,l} A_{i,k} A_{j,l} x_k y_l \quad (11)$$

Тогда вышеприведенную форму $x_k y_l$ можно заменить на неделимое количество F_{kl} , тогда

$$F'_{i,j} = \sum_{k,l} A_{i,k} A_{j,l} F_{kl} \quad (12)$$

где свойства преобразования $x_k y_l, F_{kl}$ аналогичны свойствам декартового тензора второго порядка, в более общем случае, свойства преобразования тензора Γ -порядка

$$F'_{i,j,k} = \sum_{k,l} A_{i,l} A_{j,m} A_{k,n} \dots F_{l,m,n} \dots \quad (13)$$

Обычно F несоизмеримы для ортогональных преобразований $SO(3)$, что позволяет предположить, что независимые преобразования между ними могут быть построены подходящими линейными комбинациями декартовых тензоров $F_{l,m,n} \dots$ вниз по группе $SO(3)$.

Для декартова тензора второго порядка это можно записать как

$$F_{i,k} \equiv S_{i,k}^{(0)} + A_{i,k} + \tau_{i,k} \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \tau_{i,k} &\equiv \frac{1}{3} \delta_{i,k} \text{Tr}(F_{i,k}) \\ A_{i,k} &\equiv \frac{1}{2} (F_{i,k} - F_{k,i}) \\ S_{i,k}^{(0)} &\equiv \frac{1}{2} (F_{i,k} + F_{k,i}) - \tau_{i,k} \end{aligned} \quad (15)$$

где $\tau_{i,k}$ - инвариант, $A_{i,k}$ - векторная компонента и $S_{i,k}^{(0)}$ - пять компонент симметричного тензора второго порядка. Например, для 9-компонентного тензора $x_i x_j$ (xx, xy, \dots, zz) мы можем построить

$$\begin{aligned} \tau_{i,k} &= \frac{1}{3} r^2 \delta_{i,k} \\ A_{i,k} &= \frac{1}{2} (F_{i,k} - F_{k,i}) \\ S_{i,k}^{(0)} &= \frac{1}{2} (yz + zy) - \frac{1}{3} r^2 \delta_{i,k} \end{aligned} \quad (16)$$

где $\tau_{i,k}$ пропорционально длине скалярного произведения $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$, $A_{i,k}$ - три независимые компоненты векторного произведения $\mathbf{r} \times \mathbf{r}$, и $S_{i,k}^{(0)}$ - пять независимых компонент тензора симметрии $\mathbf{r}\mathbf{r} - \frac{1}{3} r^2 \delta_{i,k}$.

Величины $\tau_{i,k}$, $A_{i,k}$ и $S_{i,k}^{(0)}$ сами обратимы друг в друга и поэтому называются интегрируемыми тензорами порядка 0, 1 и 2. В более общем случае для интегрируемого сферического тензора $T_{\kappa}^{(k)}$ k -го порядка $2k+1$ отдельные компоненты могут быть преобразованы при вращении так же, как и сферические гармонические функции Y_{κ}^k k -го порядка, т.е. закон преобразования имеет вид

$$T_{\kappa}^{(k)'} = \sum_{\kappa'} D_{\kappa',\kappa}^{(k)}(R) T_{\kappa}^{(k)}. \quad (17)$$

$S_{\kappa}^{(k)} \equiv (-1)^{\kappa} T_{\kappa}^{(k)'}$ снова образуется интегрируемый тензор k -го порядка, что можно показать соотношением D-матриц

$$D_{\kappa',\kappa}^{(k)*}(R) = (-1)^{\kappa} - \kappa' D_{-\kappa',-\kappa}^{(k)}(R) \quad (18)$$

Например, для вектора r , расположенного в точке P , с картезианскими координатами $r(x,y,z)$, образующего картезианский тензор 1-го порядка, $r(r_{+1}, r_{-1}, r_0)$ соответствующим является

$$\begin{aligned} r_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \\ r_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) \\ r_0 &= z \end{aligned} \quad (19)$$

образует сферический тензор порядка 1, соответствующие $Y_1^{+1}, Y_1^{-1}, Y_1^0$.

1.3. Применение инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия - это избирательное поглощение молекулами определенных длин волн инфракрасного света, что вызывает скачок колебательных и вращательных энергетических уровней молекулы. В молекулах атомы, составляющие химические связи или функциональные группы, находятся в состоянии постоянной вибрации, и их колебательная частота сравнима с колебательной частотой инфракрасного света. Поэтому, когда молекула облучается инфракрасным светом, химические связи или в молекуле могут вибрировать и поглощать излучение. Различные химические

связи или функциональные группы имеют различные частоты поглощения и будут находиться в различных частях инфракрасного диапазона, так что может быть получена информация о том, какие химические связи или функциональные группы содержатся в молекуле.

Один из конкретных методов спектральных измерений называется инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье. ИК-спектроскопия Фурье – это метод определения инфракрасного спектра путем измерения интерферограммы и применения преобразования Фурье к интерферограмме. Существует функция преобразования Фурье между интенсивностью $h(\delta)$ инфракрасного спектра и разностью оптических расстояний δ двух когерентных пучков, формирующих этот свет.

Основным преимуществом метода является мультиплексирование сигнала, которое позволяет измерять всю информацию на всех частотах, значительно улучшая отношение сигнал/шум точность волнового числа до $0,01 \text{ см}^{-1}$; высокое разрешение до $0,1 \sim 0,005 \text{ см}^{-1}$; широкий спектральный диапазон с высокой выходной энергией, которая может измерять диапазон от 10.000 до 10 см^{-1} . Широко используется в химии, физике, биологии, фармакологии и других областях, анализ веществ в окружающей среде и атмосфере, таких как загрязнение при извержениях вулканов, также имеет больше применений.

На рисунке 8 представлены кривые потенциальной энергии для гармонического осциллятора и ангармонического осциллятора.

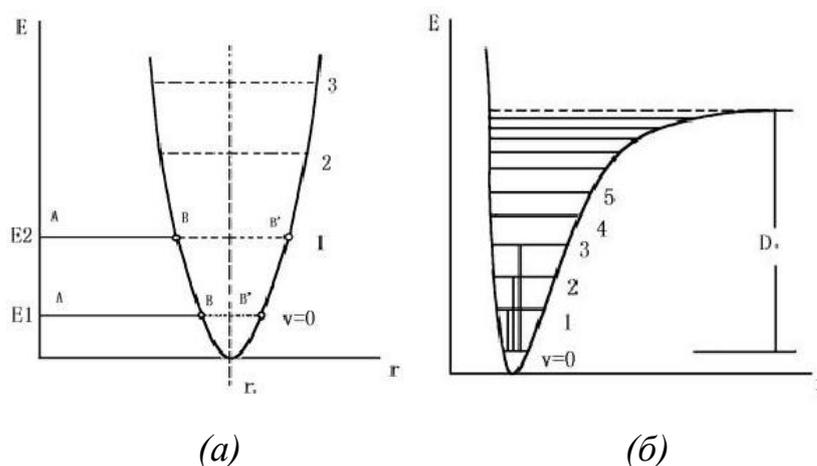


Рисунок 8 - Кривые потенциальной энергии для гармонического осциллятора (а) и ангармонического осциллятора (б).

Когда образец облучается инфракрасным светом постоянно меняющейся частоты, молекула поглощает некоторые из этих частот излучения, заставляя колебательно-вращательные уровни энергии переходить из основного состояния в возбужденное, что соответствует ослаблению интенсивности проходящего света в этих областях, регистрируя кривую процентного пропускания $T\%$ против волнового числа или длины волны, что и является инфракрасным спектром. Существует два основных различных колебательных состояния - гармонического осциллятора и ангармонического осциллятора, и мы можем видеть их соответствующие кривые потенциальной энергии на рисунке 8 соответственно.

Перемещение двух упруго связанных шаров одинакового размера, когда они находятся вне равновесия, известно как простое гармоническое колебание. Потенциальная энергия этой резонансной подсистемы имеет следующий вид:

$$E(r) = \frac{1}{2}k\Delta r^2 \quad (20)$$

Функция $V(r)$ представляет собой симметричную параболу (рис. 3а). Энергия резонансной подсистемы квантована и имеет вид:

$$E_{кол}^{гарм} = h\nu_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (21)$$

Поэтому его энергетические полюса равны $h\nu_0$.

Существует правило выбора скачка между колебательными уровнями энергии гармонического осциллятора, которое выглядит следующим образом:

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (22)$$

В отличие от гармонического осциллятора, истинное молекулярное колебание является ангармонической формой, его потенциальная энергия описывается функцией Морзе

$$E_{\text{ангарм}} = D(1 - e^{-a\Delta r})^2 \quad (23)$$

Выражение для потенциальной энергии нерезонансного осциллятора иллюстрирует, что колебательная потенциальная энергия постепенно стремится к постоянству по мере увеличения квантового числа (рисунок 3б). Правило выбора скачка для нерезонансных осцилляторов включает не только $\Delta v = 1$, но и $\Delta v = 2, 3, \dots$

Метод инфракрасной спектроскопии является одним из главных методов неразрушающего анализа. Инфракрасная спектроскопия используется для изучения внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи. В химии древесины и природных соединений инфракрасный спектр используется для изучения структуры углеводов, лигнина, аминокислоты, терпенов, стероидов и многих других веществ. Метод инфракрасной спектроскопии обеспечивает информацию об относительном положении молекул в очень короткие промежутки времени и о характере их взаимодействия, что имеет основополагающее значение для изучения структурных информационных характеристик различных веществ [84].

Заключение

Исследование инфракрасного спектра молекулы типа XY_4 (например, GeH_4 , CH_4 и CD_4) имеет широкий спектр применений в астрофизике, планетологии и многих других областях. Все эти приложения требуют высокоточной информации о колебательно-вращательных и спектроскопических параметрах молекулы. До сих пор количество такой информации было очень ограниченным по многим причинам, наиболее важными из которых являются высокая симметрия молекулы и наличие большого количества сильнорезонирующих колебательно-вращательных полос. Для решения этой задачи необходимо, с одной стороны, использовать аппарат неприводимых тензорных систем для объяснения высокой симметрии молекул, а с другой стороны, создать программу по теории

эффективных операторов вращения.

Инфракрасная спектроскопия позволяет получить информацию о взаимном расположении молекул в очень короткие промежутки времени и о характере связи между ними, что имеет принципиальное значение для изучения структурно-информационных свойств различных веществ. Поэтому следующей важной задачей было получение инфракрасных спектров высокого разрешения молекул с помощью серии спектроскопических экспериментов и их спектроскопическая интерпретация с целью получения соответствующих точных спектральных параметров.

Глава 2. Исследование спектров молекул типа сферического волчка на примере CD₄

Введение

Выполнен высокоточный колебательно-вращательных анализ (положения линий и их интенсивности) ИК-Фурье спектров молекул ¹²CD₄ и ¹³CD₄. ИК-спектры высокого разрешения ¹²CD₄ и ¹³CD₄ были зарегистрированы на ИК-спектрометрах с Фурье-преобразованием Bruker IFS125 HR с оптическим разрешением 0.003 см⁻¹ и проанализированы в областях 800-1400 см⁻¹, где локализована диада ν₂/ν₄. Переходы 3633/1927 и 689/212 (что более чем в три раза больше по сравнению с числом известных в литературе переходов для ¹²CD₄ и примерно в 5,3 раза больше по сравнению с числом известных переходов для ¹³CD₄) с J^{max} = 31 и 23 были отнесены к полосам ν₄ и ν₂ молекул ¹²CD₄ и ¹³CD₄. Последующая взвешенная подгонка экспериментально определенных переходов проводилась с использованием результатов теории изотопического замещения и модели гамильтониана, учитывающей резонансные взаимодействия между верхними (0001, F₂) и (0100, E) колебательными состояниями. В результате были получены наборы из 43 и 18 подогнанных параметров (0001, F₂)/(0100, E) колебательных состояний ¹²CD₄ и ¹³CD₄, которые воспроизводят положения исходных 5560/901 экспериментальных колебательно-вращательных переходов с d_{rms} = 1.83 × 10⁻⁴ см⁻¹ и 2.59 × 10⁻⁴ см⁻¹, соответственно, что близко к экспериментальной неопределенности зарегистрированных спектров и примерно в 615/1330 раз лучше по сравнению с воспроизведением значений тех же переходов с использованием параметров из (J. Mol. Spectrosc., 99,63-86(1983)). Анализ 1557 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады ¹²CD₄ и 131 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады ¹³CD₄ был выполнен с использованием профиля Артмана-Трана для моделирования измеренной формы линий и определения экспериментальных интенсивностей линий. Определены наборы 6/1

варьируемых параметров эффективного дипольного момента $^{12}\text{CD}_4/^{13}\text{CD}_4$ которые воспроизводят исходные 1557/131 интенсивности линий с $d_{\text{rms}} = 4.80\%$ и 4.21% . Список полученных переходов в исследуемой области представлен в Дополнительных материалах к данной работе.

2.1. Эксперименты

Экспериментальные условия обобщены в таблице 1.1. Три спектра высокого разрешения газа образца CD_4 (приобретенного у Sigma Aldrich с химической чистотой более 99%) были зарегистрированы с помощью инфракрасного спектрометра с Фурье-преобразованием Bruker IFS125HR (прототип ZP2001 в Цюрихе) [118] в области волн $500 - 1800 \text{ см}^{-1}$ и до 5000 см^{-1} . Для этой цели использовалась оптическая одноходовая ячейка (спектр I), а также многоходовая ячейка Уайта (спектры II и III), обе изготовлены из нержавеющей стали. Для всех спектров использовался источник Глобар вместе с KBr-сплиттером и МСТ-детектором при оптическом разрешении $0,003 \text{ см}^{-1}$ с добавлением около 700 сканирований для каждого спектра для улучшения отношения сигнал/шум, которое увеличивается с квадратным корнем из числа сканирований. В спектрах I, II и III давление газа образца составляло 80, 100 и 352 Па, длина оптического пути $230,5 \pm 0,2 \text{ мм}$, $4,0524 \pm 0,002 \text{ м}$ и $24,0524 \pm 0,012 \text{ м}$, апертура 1,7, 1,3 и 1,7 мм.

Таблица 2.1. Экспериментальная установка для получения инфракрасных спектров CD_4 .

Спектр	Область/ см^{-1}	Разрешение / см^{-1}	Количество сканирований	Источник	Детектор
I	500-1800	0.003	700	Глобар	МСТ
II	500-5000	0.003	690	Глобар	МСТ
III	500-1800	0.003	770	Глобар	МСТ
Разделитель- луча	Отверстие/ мм	Вариант длины пути	Температура/К	Давление/Па	Калиброванный газ
KBr	1.7	0.23	$20.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$	80	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$
KBr	1.3	4	$20.8 \pm 0.3^\circ\text{C}$	100	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$
KBr	1.7	24	$21.3 \pm 0.2^\circ\text{C}$	352	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$

Общая ширина линии составляет от 0,0030 до 0,0049 см⁻¹ и может быть аппроксимирована корнем квадратным из суммы квадратов свертки трех ширин линий, приходящихся на доплеровскую ширину, уширение линии давлением и инструментальную ширину (доплеровская ширина линии составляет от 0,0022 до 0,0044 см⁻¹, уширение линии давлением до 0,0008 см⁻¹ и инструментальная ширина линии составляет 0,002 см⁻¹, что является произведением номинального инструментального разрешения 0,003 см⁻¹ и коэффициента аподизации Бокскар 0,68). Общая ширина линии является доплеровской, так как уширение линии давлением практически можно пренебречь. Для получения более подробной экспериментальной информации см. [54]. Используя закон Бера-Ламберта, интенсивность линии S может быть получена из площади линии поглощения A_{Line} , (парциального) давления P газообразного вещества (¹²CD₄ и ¹³CD₄), температуры T и оптической длины пути L (сравните анализ силы линии в разделе 6.2 и 8):

$$S = \frac{k_B T}{PL} A_{\text{Line}}, \quad (24)$$

где

$$A_{\text{Line}} = (\log(e))^{-1} \int \log\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) d\nu. \quad (25)$$

Интенсивности линий были получены путем прямого интегрирования измеренной линии поглощения, которая может быть хорошо подогнана под профиль линии Фойгта или Артмана-Гран.

2.2. Общие сведения о зарегистрированных спектрах

Обзорные спектры I (черный) и II (серый) ^MCD₄ ($M = 12, 13$) в области 800-1400 см⁻¹ показаны на верхней диаграмме рис. 9. В обоих спектрах хорошо видны P, Q и R ветви полосы ν_4 и Q и R ветви полосы ν_2 . Слабый набор регулярных переходов между 1240 и 1360 см⁻¹ - это переходы полосы CHD₃ [85]. Более сильные линии в правой части рис. 9 принадлежат молекуле H₂O, незначительное количество которой было в спектрометре. Для

иллюстрации качества записанных спектров на рис. 10-11 приведены две небольшие части спектров высокого разрешения I и II. Регулярные кластерные структуры видны не только в P, Q и R ветвях "разрешенной" полосы ν_4 (рис. 10), но даже в R ветви (рис. 11) "запрещенной" в поглощении полосы ν_2 (появление переходов полосы ν_2 в спектрах поглощения обусловлено исключительно сильным резонансным взаимодействием между полосами ν_4 и ν_2).

Для правильного определения интенсивностей линий важна точная информация о парциальных давлениях исследуемых молекул. Мы использовали образец чистого дейтерированного метана, однако (как видно из рис. 9) в образце присутствовали по крайней мере некоторое количество CHD_3 и H_2O . Оценка объема CHD_3 и H_2O была сделана с помощью процедуры, рассмотренной в [8]. Расчетные содержания CHD_3 , H_2O , а также $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ в образце представлены в Таблица 2.2.

На рисунке 9-11 представлены обзорные спектры I (черный) и II (оранжевый) $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ в области диады полос ν_2/ν_4 .

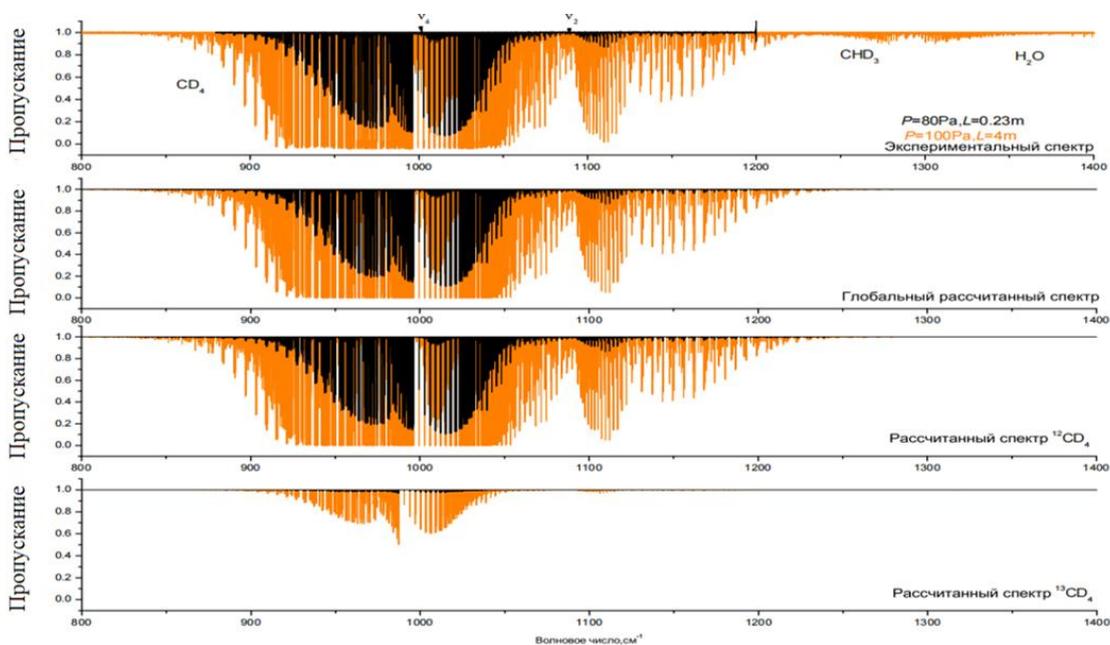


Рисунок 9 - Верхняя диаграмма: Обзорные спектры I (черный) и II (оранжевый) $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ в области диады полос ν_2/ν_4 . Слабые линии, принадлежащие CHD_3 и H_2O (последние были использованы для калибровки), видны в правой части верхней диаграммы. Три нижних диаграммы показывают смоделированные спектры $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

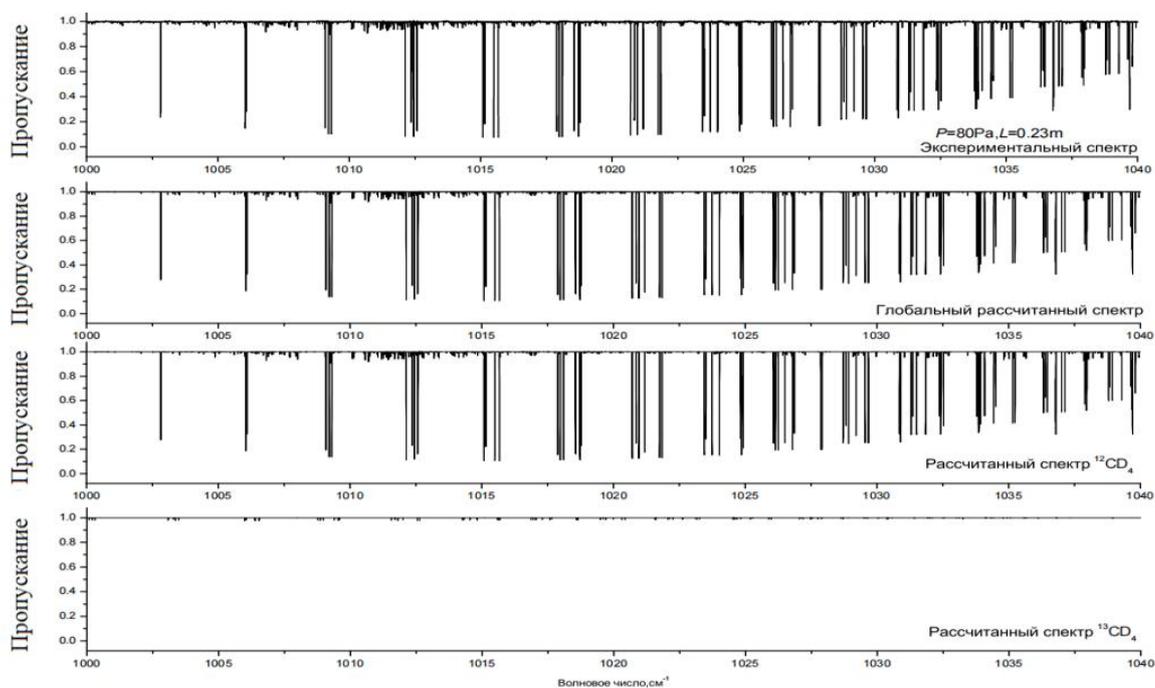


Рисунок 10 - Верхняя диаграмма: Часть записанного спектра высокого разрешения I $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ в области полосы ν_4 . Три нижних диаграммы показывают смоделированные спектры $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

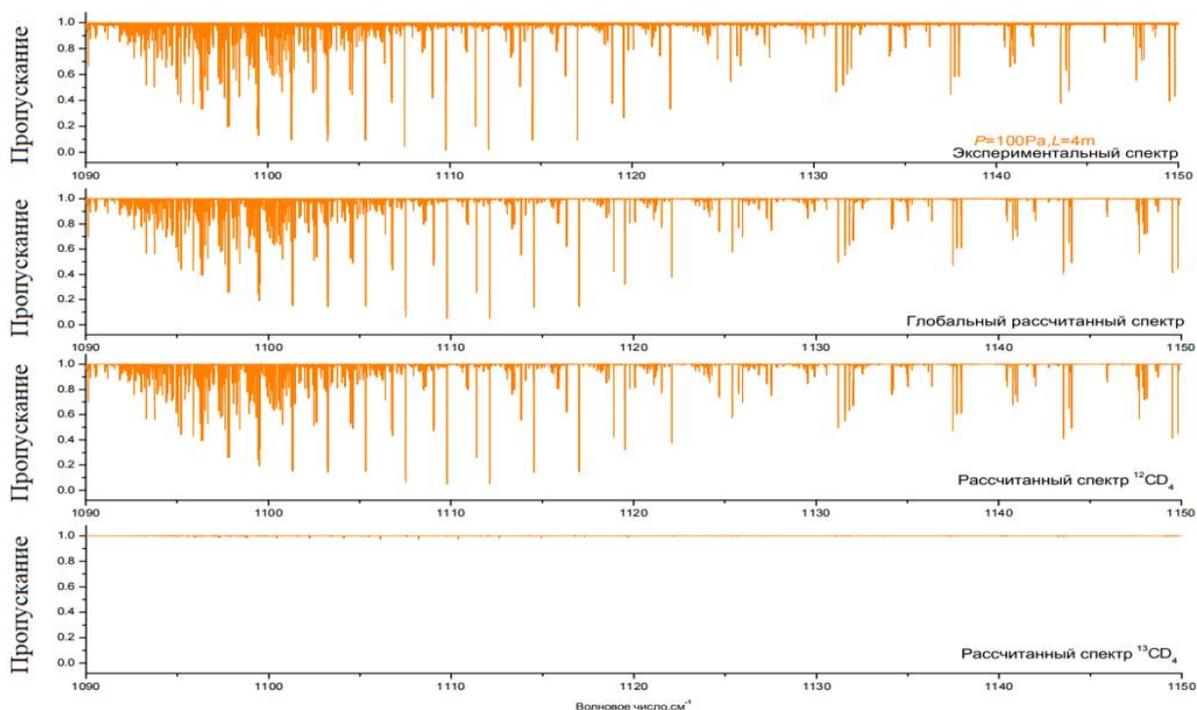


Рисунок 11 - Верхняя диаграмма Часть записанного спектра высокого разрешения II $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ в области полосы ν_2 . Три нижних диаграммы показывают смоделированные спектры $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

Таблица 2.2. Расчетная концентрация различных молекул в экспериментальных образцах дейтерированного метана (в процентах).

H ₂ O	CO ₂	CO	$^{12}\text{CHD}_3$	$^{12}\text{CD}_4$	$^{13}\text{CD}_4$
1	2	3	4	5	6
0.032	0.004	0.040	0.454	98.674	0.796

2.3. Теоретическая основа

Молекула CD_4 представляет собой сферический волчок, имеющую тетраэдрическую структуру и симметрию, изоморфную точечной группе симметрии T_d . Как следствие, ее девять колебательных координат обладают следующей симметрией: $q_1(A_1)$ - невырожденная, $q_2(E)$ - дважды вырожденная, $q_3(F_2)$ и $q_4(F_2)$ - трижды вырожденная. Известно в работе [86], что колебательно-вращательные состояния таких молекул разбиваются на группы (полиады) более или менее изолированных состояний, которые взаимодействуют друг с другом внутри полиады. В общем случае для молекулы XY_4 (T_d -симметрия) (из-за приблизительного соотношения гармонических частот $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2 \approx 2\omega_4$) и основной, и обертоновый, и комбинационный колебательные уровни группируются в так называемые полиады взаимодействующих колебательных уровней одинаковой энергии. В силу T_d -симметрии молекулы CD_4 ее переходы в поглощении допустимы только между колебательными состояниями $(\nu\Gamma)$ и $(\nu'\Gamma')$, для которых выполняется соотношение [87-91].

$$\Gamma \otimes \Gamma' \in F_2 \quad (26)$$

Переходы между колебательными состояниями, которые не удовлетворяют условию уравнения (26), запрещены симметрией молекулы, но они могут появляться в спектрах поглощения из-за резонансных взаимодействий с разрешенными переходами. В случае, рассматриваемом в данной работе, полоса ν_4 удовлетворяет, а полоса ν_2 не удовлетворяет условию уравнения (26).

2.3.1. Колебательно-вращательные энергии: эффективный гамильтониан диады диада ν_2/ν_4

В соответствии с общей колебательно-вращательной теорией [87,92,93], гамильтониан произвольной многоатомной молекулы может быть сведен к так называемому эффективному гамильтониану, или, в более общем случае, к эффективной операторной матрице вида [94,97],

$$H^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{a,b} |a\rangle\langle b| H^{a,b} \quad (27)$$

Где $|a\rangle$ и $\langle b|$ - основные колебательные функции; операторы $H^{a,b}$ зависят только от вращательных операторов J_α , и суммирование производится по всем вырожденным и/или взаимодействующим колебательным состояниям. Для диады взаимодействующих полос ν_2 и ν_4 молекулы XY_4 (симметрия T_d) уравнение (27) может быть переписано в следующей форме:

$$H^{\text{vib.-rot.}} = H_{\text{gr.}}^{\text{vib.-rot.}} + H_{\text{dyad}}^{\text{vib.-rot.}} \quad (28)$$

где

$$H_{\text{gr.}}^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{\Omega K} |0000, A_1\rangle\langle 0000, A_1| R^{\Omega(K, A_1)} Y_{(0000, A_1), (0000, A_1)}^{\Omega(K, A_1)} \quad (29)$$

и

$$\begin{aligned} H_{\text{dyad}}^{\text{vib.-rot.}} = & \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} |0100, E\rangle \otimes \langle 0100, E| R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0100, E), (0100, E)}^{\Omega(K, \Gamma)} \\ & + \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} [(|0001, F_2\rangle \otimes \langle 0001, F_2|)^{\Gamma} R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0001, F_2), (0001, F_2)}^{\Omega(K, \Gamma)} \\ & + \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} [(|0100, E\rangle \otimes \langle 0001, F_2|)^{\Gamma} R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0100, E), (0001, F_2)}^{\Omega(K, \Gamma)} \\ & + \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} [(|0001, F_2\rangle \otimes \langle 0100, E|)^{\Gamma} R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0100, E), (0001, F_2)}^{*\Omega(K, \Gamma)} \quad (30) \end{aligned}$$

Все обозначения в уравнениях (29)-(30) являются традиционными: $|0000, A_1\rangle$, $|0100, E\rangle$ и $\langle 0001, F_2|$ - симметризованные колебательные функции основного и двух однократно возбужденных колебательных состояний; $R_{\sigma}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ - симметризованные вращательные операторы, Ω - суммарная степень вращательных операторов J_α ($\alpha = x, y, z$) в операторе R ; K - ранг этого оператора [98-99], Γ - его симметрия в группе симметрии точки T_d , а n различает возможные различные операторы $R_{\sigma}^{\Omega(K, n\Gamma)}$, имеющие одинаковые значения Ω , K и Γ . Знак \otimes обозначает тензорное произведение, а значения $Y_{ul\gamma, u'l'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ - спектроскопические параметры разного типа [100-103].

2.3.2. Интенсивность линии и расчет матричных элементов оператора эффективного дипольного момента

Интенсивность колебательно-вращательной линии получается как [84-85]:

$$S_{\nu_0} = \frac{8\pi^3\nu_0}{4\pi\epsilon_0 3hc} [1 - \exp(-\frac{hc\nu_0}{k_B T})] N \frac{g_A}{Z(T)} \exp(-\frac{E_A}{k_B T}) \mathcal{R}_A^B, \quad (31)$$

где используются обозначения из статьи [104]. S_{ν_0} - интенсивность отдельной линии; $\nu_0 = (E_B - E_A)/hc$ - волновой число перехода; E_A и E_B - нижняя и верхняя энергии колебательно-вращательного состояния перехода; g_A - статистический вес ядерного спина (для молекулы CD_4 , $g_{A_1} = g_{A_2} = 15$, $g_E = 12$ и $g_{F_1} = g_{F_2} = 18$ для вращательных состояний A_1, A_2, E, F_1 и для симметрии F_2 [106]) ; и $Z(T)$ это функция разделения. В настоящем исследовании мы использовали $Z(293.15) = 8456$ и $Z(293.15) = 8463.3$ для молекул $^{12}CD_4$ и $^{13}CD_4$, соответственно, которые были рассчитаны по формуле из статьи [107]:

$$Q(T) = Q_v(T) \times Q_r(T) = \sum_v \exp(-\frac{hcE_v}{k_B T}) \times (\frac{27}{4})\pi^{1/2} (\frac{kT}{hcB_{gr.}})^{3/2} \exp(\frac{hcB_{gr.}}{4kT}), \quad (32)$$

которая справедлива для молекул типа XY_4 (T_d симметрия) с точностью до 0,01% (в спи. [107] для функции разделения используется обозначение $Q(T)$ вместо $Z(T)$).

Значение

$$\mathcal{R}_A^B = |\langle A | \mu'_z | B \rangle|^2 \quad (33)$$

в уравнении (31) является квадратом матричного элемента так называемого оператора эффективного дипольного момента [105]

$$\mu'_z = \sum_{\substack{\nu_l \gamma_l \\ \nu_u \gamma_u}} \sum_{\substack{\Gamma_v n \Gamma_r \\ \Omega K \tilde{K}}} ([|\nu_l \gamma_l\rangle \otimes \langle \nu_u \gamma_u|]^{(\Gamma_v)} \otimes R^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)})_{A_2} p_{\nu_l \gamma_l, \nu_u \gamma_u}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)} \quad (34)$$

на симметризованных нижней, ($\langle A |$, и верхней, $|B \rangle$), колебательно-вращательных волновых функциях перехода, полученных из диагонализации

соответствующих матриц гамильтониана. В уравнении (34), величины $R_{\nu_l \gamma_l, \nu_u \gamma_u}^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)}$ являются так называемыми эффективными параметрами дипольного момента полосы $(\nu_u \gamma_u) \leftarrow (\nu_l \gamma_l)$; индексы l и u связаны с функциями нижнего и верхнего состояний; и эффективные операторы $R_\mu^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)}$ имеют вид, [105]:

$$R_{\sigma r}^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)} = \sum_{\mu} \tilde{K} G_{n\Gamma_r \sigma r}^{\mu} R_{\sigma}^{\Omega K(\tilde{K})} = \sum_{\mu} \tilde{K} G_{n\Gamma_r \sigma r}^{\mu} (R^{\Omega(K)} \otimes \lambda^{(1)})_{\mu}^{\tilde{K}} \quad (35)$$

Здесь операторы $R_{\nu}^{\Omega(K)}$ ($\nu = -K, -K+1, \dots, K$) являются вращательными неприводимыми тензорными операторами мощности Ω и ранга K группы симметрии $SO(3)$, которые являются различными симметризованными комбинациями операторов углового момента J_x, J_y и J_z . Из трех операторов "косинусов направления", kZ_x, kZ_y и kZ_z , можно легко ограничить неприводимые тензорные операторы $\lambda_{\xi}^{(1)}$ ($\xi = -1, 0, 1$) (операторы первого ранга группы симметрии $SO(3)$) в соответствии со следующими правилами:

$$\lambda_0^{(1)} = kZ_z = \cos\theta, \quad (36)$$

$$\lambda_{\mp 1}^{(1)} = \pm (kZ_z \pm ikZ_y)/\sqrt{2} = \mp \sin\theta \exp(\mp i\chi)/\sqrt{2}. \quad (37)$$

Операторы $R_{\mu}^{\Omega K(\tilde{K})}$ в уравнении (34) являются прямыми тензорными произведениями операторов $R_{\nu}^{\Omega(K)}$ и симметризованных операторов $\lambda_{\xi}^{(1)}$ (при этом \tilde{K} может принимать значения $K-1, K$ или $K+1$).

Вышеупомянутые нижняя и верхняя колебательно-вращательные волновые функции могут быть выражены в следующей форме:

$$|A\rangle_{s_l}^{m_l C_l} = \sum_{\nu_l \gamma_l, n_l \gamma_l^r} A_{\nu_l \gamma_l, J_l n_l \gamma_l^r}^{m_l C_l s_l} [|\nu_l \gamma_l\rangle \otimes |J_l n_l \gamma_l^r\rangle]_{s_l}^{m_l C_l} \quad (38)$$

и

$$|B\rangle_{s_u}^{m_u C_u} = \sum_{\nu_u \gamma_u, n_u \gamma_u^r} B_{\nu_u \gamma_u, n_u \gamma_u^r}^{m_u C_u s_u} [|\nu_u \gamma_u\rangle \otimes |J_l n_u \gamma_u^r\rangle]_{s_u}^{m_u C_u} \quad (39)$$

В уравнениях (37)-(38) (дополнительно к обозначениям, используемым в уравнении (30)) J и γ^r - квантовые числа и симметрии вращательных

состояний; C и s обозначают неприводимые представления и их линии, в соответствии с которыми колебательно-вращательные индексы n и m различают вращательные состояния одной симметрии для конкретного значения вращательного квантового числа J и колебательно-вращательные состояния другой симметрии, соответственно; коэффициенты $A_{\nu_1 \Gamma_1, J_1 n_1 \gamma_1^r}^{m_1 C_1 s_1}$ и $B_{\nu_u \Gamma_u, n_u \gamma_u^r}^{m_u C_u s_u}$ - матричные элементы (унитарных) преобразований, которые выражают собственные функции в терминах базисных функций.

Для вычисления матричных элементов, $\langle A | \mu'_z | B \rangle$, мы используем результаты теории несводимых тензорных множеств [108-110]. В этом случае можно показать, см. [85], что для колебательно-вращательных переходов из основного колебательного состояния в молекуле XY_4 (T_d -симметрия) матричный элемент $\langle A | \mu'_z | B \rangle$ (с учетом соотношений (32)-(36)) может быть записан в следующем виде:

$$\langle A | \mu'_z | B \rangle = \sum_{\substack{n_{gr} \gamma_{gr}^r \\ n_u \gamma_u^r}} A_{0 A_1, J_{gr} n_{gr} \gamma_{gr}^r}^{* C_{gr} S_{gr}} B_{\nu_u \Gamma_u, J_u n_u \gamma_u^r}^{C_u S_u} \mathcal{R}_{0 A_1, J_{gr} n_{gr} \gamma_{gr}^r; C_{gr} S_{gr}}^{\nu_u \gamma_u; J_u n_u \gamma_u^r; C_u S_u} \quad (40)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{0 A_1, J_{gr} n_{gr} \gamma_{gr}^r; C_{gr} S_{gr}}^{\nu_u \gamma_u; J_u n_u \gamma_u^r; C_u S_u} &= \sum_{n \Gamma_r} \sum_{\Omega K(\tilde{K})} (-1)^{J_{gr}} (-1)^{\gamma_u + C_{gr} + C_u + \Gamma_r} \delta_{C_{gr} \gamma_{gr}^r} [\gamma_u]^{-1/2} \\ &\left\{ \begin{array}{ccc} C_{gr} & A_2 & C_u \\ \gamma_u & \gamma_u^r & \Gamma_r \end{array} \right\} K_{(n \Gamma_r, n_{gr} \gamma_{gr}^r, n_u \gamma_u^r)}^{(\tilde{K} J_{gr} J_u)} (J_{gr} \| R^{\Omega K(\tilde{K})} \| J_u) P_{\nu_{gr} A_1, \nu_u \gamma_u}^{\Omega K(\tilde{K}, n \Gamma_r)}. \end{aligned} \quad (41)$$

В уравнении (40), $[\gamma]$ - размерность несводимого представления γ (т.е., $[A1]=[A2]=1$, $[E]=2$ и $[F1]=[F2]=3$); величины $(-1)^{A_1} = -(-1)^{A_2} = (-1)^E = -(-1)^{F_1} = (-1)^{F_2} = 1$; и $\left\{ \begin{array}{ccc} C_{gr} & A_2 & C_u \\ \gamma_u & \gamma_u^r & \Gamma_r \end{array} \right\}$ - символы 6Γ [111]); а величины $K_{(n \Gamma_r, n_{gr} \gamma_{gr}^r, n_u \gamma_u^r)}^{(\tilde{K} J_{gr} J_u)}$ и $(J_{gr} \| R^{\Omega K(\tilde{K})} \| J_u)$ - изоскалярные коэффициенты и приведенные матричные элементы операторов $R_{\mu}^{\Omega K(\tilde{K})}$, уравнение (34). Последние два могут быть рассчитаны по следующим формулам, см. [105]:

$$\begin{aligned}
& K_{(n\Gamma_r n_{gr}\gamma_{gr}^r n_u\gamma_u^r)}^{(\tilde{K} J_{gr} J_u)} = (-1)^{\tilde{K}} [(2\tilde{K} + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} \Gamma_r & \gamma_{gr}^r & \gamma_u^r \\ \sigma & \sigma_{gr}^r & \sigma_u^r \end{pmatrix}]^{-1} \\
& \times \sum_{\mu m_{gr} m_u} (\tilde{K}) G_{n\Gamma_r \sigma}^{\mu*} (J_{gr}) G_{n_{gr}\gamma_{gr}^r \sigma_{gr}^r}^{m_{gr}} (J_u) G_{n_u\gamma_u^r \sigma_u^r}^{m_u} C_{J_{gr} m_{gr} J_u m_u}^{\tilde{K} \mu}
\end{aligned} \quad (42)$$

и

$$\begin{aligned}
& (J_{gr} \| R^{\Omega K(\tilde{K})} \| J_u) = (-1)^{\tilde{K} + J_{gr} + J_u} (2\tilde{K} + 1)^{1/2} \left\{ \begin{matrix} K & 1 & \tilde{K} \\ J_u & J_{gr} & J_{gr} \end{matrix} \right\} \\
& (J_{gr} \| R^{\Omega K} \| J_{gr}) (J_{gr} \| \lambda^{(1)} \| J_u) \\
& = \frac{(-1)^{\tilde{K} + J_{gr} + J_u}}{2^K} (2\tilde{K} + 1)^{1/2} (2J_{gr} + 1)^{1/2} (2J_u + 1)^{1/2} (1 - 2\delta_{J_u - J_{gr}, 1}) \\
& \times \left\{ \begin{matrix} K & 1 & \tilde{K} \\ J_u & J_{gr} & J_{gr} \end{matrix} \right\} \left(\frac{-J_{gr}(J_{gr} + 1)}{\sqrt{3}} \right)^{(\Omega - K)/2} \left(\frac{K! (2J_{gr} + K + 1)!}{(2J_{gr} - K)! (2K - 1)!!} \right)^{1/2}
\end{aligned} \quad (43)$$

Значения $C_{J_{gr} m_{gr} J_u m_u}^{\tilde{K} \mu}$ и $(K) G_{n\Gamma_r \sigma}^m$ определены выше; значения $\begin{pmatrix} \Gamma_r & \gamma_{gr}^r & \gamma_u^r \\ \sigma & \sigma_{gr}^r & \sigma_u^r \end{pmatrix}$ в

уравнении (40) и $\left\{ \begin{matrix} K & 1 & \tilde{K} \\ J_u & J_{gr} & J_{gr} \end{matrix} \right\}$ в уравнении (43) являются 3Γ -символами T_d

[111], и $6J$ -символы $SO(3)$ [110], группы симметрии; остальные значения в

уравнениях (42) (43) являются традиционными. В частности, $(J_{gr} \| R^{\Omega K} \| J_{gr})$ и

$(J_{gr} \| \lambda^{(1)} \| J_u)$ очень хорошо известны в теории углового момента и могут быть

воспроизведены из [88-90] в следующем виде:

$$(J' \| R^{\Omega(K)} \| J_{gr}) = \delta_{JJ'} 2^{-K} \left(\frac{-J(J+1)}{\sqrt{3}} \right)^{(\Omega - K)/2} \left(\frac{K! (2J + K + 1)!}{(2J - K)! (2K - 1)!!} \right)^{1/2} \quad (44)$$

и

$$(J \| \lambda^{(1)} \| J + \Delta J) = (1 - 2\delta_{\Delta J, 1}) (2J + 1)^{1/2} (2J + 2\Delta J + 1)^{1/2}, \quad (45)$$

где $\Delta J = 0, \pm 1$ и

$$(J \| \lambda^{(1)} \| J \pm 1) = - (1 \pm J \| \lambda^{(1)} \| J). \quad (46)$$

2.4. Анализ положения линий и параметры эффективного гамильтониана для диады ν_2/ν_4 в $^{13}CD_4$

Недавно в работе [54] мы выполнили точный анализ колебательно-вращательной структуры. [54] мы выполнили точный анализ колебательно-

вращательной структуры диады ν_2/ν_4 в $^{12}\text{CD}_4$. Полученный в [54] набор из 52 спектроскопических параметров дал нам возможность воспроизвести положения 5560 переходов ($J_{\max} = 31$) с $d_{\text{rms}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что примерно в 615 раз лучше, чем воспроизведение тех же 5560 переходов с ранее известным в литературе набором параметров из работы [47]. В данном случае, как показал анализ, зарегистрированные спектры (те же, что и в [47]) содержат переходы, принадлежащие незначительному количеству молекулы $^{13}\text{CD}_4$. По этой причине (вспоминая сравнение результатов [54] и [47] для молекулы $^{12}\text{CD}_4$) можно предположить, что для молекулы $^{13}\text{CD}_4$ анализ наших экспериментальных данных может позволить получить значительно более корректную и обширную информацию о колебательно-вращательной структуре диады молекулы $^{13}\text{CD}_4$.

В качестве первого шага настоящего анализа зарегистрированных экспериментальных данных анализ переходов диады молекулы $^{13}\text{CD}_4$ был сделан одновременно с подгонкой параметров $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ эффективного гамильтониана, уравнение (26), с помощью специально созданного компьютерного кода SPHETOM, [103]. В этом случае, в соответствии с общими положениями теории изотопного замещения, можно предположить, что эффективные спектроскопические параметры молекулы $^{13}\text{CD}_4$ должны быть очень близки к значениям соответствующих параметров молекулы $^{12}\text{CD}_4$. По этой причине начальные значения всех спектроскопических параметров $^{13}\text{CD}_4$ были взяты из колонки 2 таблицы 2.3 (параметры в колонке 2 - это параметры молекулы $^{12}\text{CD}_4$, которые воспроизведены из работы [54]). В результате анализа мы определили 689 переходов со значением квантового числа $J_{\max} = 23$ к полосе ν_4 (для сравнения, в [47] только 171 переход с $J_{\max} = 12$) и 212 переходов со значением квантового числа $J_{\max} = 21$ (в [47] вообще не было найдено переходов) к полосе ν_2 . Полученный результат значительно расширяет ранее известную информацию о спектроскопических свойствах диады молекулы $^{13}\text{CD}_4$ (в целом, число 901 переходов, отнесенных в настоящей работе к диаде $^{13}\text{CD}_4$ в 5,3 раза больше по сравнению с

соответствующим числом переходов в [47]). Полный список установленных экспериментальных переходов представлен в Дополнительных данных к данной работе, и, в качестве иллюстрации, несколько небольших частей этого списка представлены в таблице 2.4 (столбец 3 таблицы 2.4 представляет позиции линий и столбец 4 показывает значения соответствующих экспериментальных интенсивностей линий; см. также статистическую информацию в таблице 2.5). Хотелось бы отметить, что на заключительном этапе анализа (для удобства читателя, поскольку читатель более знаком с дижонской программой STDS (Spherical Top Data Set), [80], чем с нашей программой SPHETOM (Spherical Top Molecules)) обозначения данных в Дополнительном материале и в Таблице 2.4 были изменены на обозначения STDS.

Знание переходов позволило нам провести подгонку параметров эффективного гамильтониана, уравнение (28). Как уже говорилось, на первом этапе анализа с помощью кода SPHETOM было выполнено как задание, так и предварительная подгонка спектроскопических параметров. Однако окончательная подгонка была выполнена на основе программы STDS/Dijon, [112]. Значения 18 параметров (1 параметр основного колебательного состояния, 8 параметров (0001, F₂) и 4 параметров (0100, E) возбужденных колебательных состояний и 5 параметров резонансного взаимодействия), полученных в результате подгонки, представлены в колонке 3 таблицы 2.3 вместе с их 1σ доверительными статистическими интервалами, которые приведены в скобках (для сравнения, в столбце 2 таблицы 2.3 приведены соответствующие эффективные параметры диады ν_2/ν_4 молекулы ¹²CD₄, которые воспроизведены из [54]). Параметры, которые представлены в столбце 3 без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров из столбца 2 и не варьировались (это подходящее предположение из-за малого значения отношения ядерных масс: (13C -12C)/13C).

Хорошее качество подгонки можно увидеть в колонке 5 дополнительных данных и столбце 5 таблицы 2.4, где показаны различия между экспериментальными положениями линий и положениями линий, рассчитанными с использованием параметров из столбца 5 таблицы 2.3. В целом получено значение $d_{\text{rms}} = 2.59 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (901 исходное положение линии, 18 подогнанных параметров), что сравнимо с экспериментальными неопределенностями достаточно слабых линий изотополога $^{13}\text{CD}_4$ (см. также статистическую информацию в таблице 2.4). Из сравнения значений варьируемых параметров в столбце 5 и значений соответствующих параметров в столбце 4 таблицы 2.3 можно сделать дополнительный вывод о корректности результата, поскольку пары соответствующих параметров очень хорошо коррелируют друг с другом. Интересно также сравнить результаты настоящего анализа с результатами предшествующего исследования ν_2/ν_4 диады $^{13}\text{CD}_4$ в [47]. Использование параметров из [47] при расчете значений положения тех же 901 переходов, которые были присвоены в настоящей работе, дает значение $d_{\text{rms}} = 3448 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что примерно в 1330 раз хуже по сравнению со значением d_{rms} в нашем исследовании. В качестве еще одной иллюстрации качества полученных результатов на рис. 12 показаны разности подгонки для значений переходов как функция квантового числа J.

Таблица 2.3. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\nu',\nu'\gamma'}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ колебательных состояний (0000) и (0100)/(0001) $^{13}\text{CD}_4$ (в см^{-1})^a.

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$^{12}\text{CD}_4^b$	$^{13}\text{CD}_4^b$	$^{13}\text{CD}_4^c$
1	2	3	4	5	6
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	2(0,0A ₁)	2.63271835(22)	2.63289325(12)	2.632729(8)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	4(0,0A ₁)10 ⁵	-2.758924(83)	-2.758924	-2.7635(45)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	4(4,0A ₁)10 ⁷	-7.45145(13)	-7.45145	-7.4563(4)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(0,0A ₁)10 ¹⁰	7.842(13)	7.842	8.69(90)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(4,0A ₁)10 ¹¹	-1.9056(11)	-1.9056	-1.9577(43)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(6,0A ₁)10 ¹²	-6.3876(90)	-6.3876	-6.1767(87)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(0,0A ₁)10 ¹⁴	-2.337(69)	-2.337	
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(4,0A ₁)10 ¹⁶			
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(6,0A ₁)10 ¹⁶	-2.802(61)	-2.802	

(0000,A ₁)	(0000,A ₁)	8(8,0A ₁)10 ¹⁷			
(0100,E)	(0100,E)	0(0,0A ₁)	1091.6516918(56)	1091.801144(12)	1091.6619(7)
(0100,E)	(0100,E)	2(0,0A ₁)10 ³	3.110896(55)	2.86032(11)	-0.725(7)
(0100,E)	(0100,E)	2(2,0E)10 ³	-6.64627(17)	-6.87031(19)	-9.987(5)
(0100,E)	(0100,E)	3(3,0A ₂)10 ⁵	-8.2625(51)	-8.1621(29)	-1.66(10)
(0100,E)	(0100,E)	4(0,0A ₁)10 ⁷	1.016(24)	1.016	
(0100,E)	(0100,E)	4(2,0E)10 ⁷	-3.697(17)	-3.697	
(0100,E)	(0100,E)	4(4,0A ₁)10 ⁷	-1.1614(82)	-1.1614	
(0100,E)	(0100,E)	4(4,0E)10 ⁷	1.7659(78)	1.7659	
(0100,E)	(0100,E)	5(3,0A ₂)10 ⁹			
(0100,E)	(0001,F ₂)	1(1,0F ₁)	-5,1543227(23)	-5.0766147(35)	-5.233
(0100,E)	(0001,F ₂)	2(2,0F ₂)10 ²	-1.49348(34)	-1.47603(22)	-1.695(7)
(0100,E)	(0001,F ₂)	3(1,0F ₁)10 ⁵	-4.2580(69)	-4.0097(19)	-6.90(7)
(0100,E)	(0001,F ₂)	3(3,0F ₁)10 ⁵	4.0037(41)	4.2716(19)	1.38(7)
(0100,E)	(0001,F ₂)	3(3,0F ₂)10 ⁵	3.6873(19)	3.9029(11)	-1.64(5)
(0100,E)	(0001,F ₂)	4(2,0F ₂)10 ⁷	-3.7924(37)	-3.7924	
(0100,E)	(0001,F ₂)	4(4,0F ₁)10 ⁷	2.3788(34)	2.3788	
(0100,E)	(0001,F ₂)	4(4,0F ₂)10 ⁷	2.1929(46)	2.1929	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(1,0F ₁)10 ⁹			
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(3,0F ₁)10 ¹⁰	8.947(28)	8.947	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(3,0F ₂)10 ⁹	1.4010(19)	1.4010	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,0F ₁)10 ⁹	-1.0681(32)	-1.0681	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,1F ₁)10 ¹⁰	-5.814(21)	-5.814	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,0F ₂)10 ¹⁰			
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	0(0,0A ₁)	997.8711014(46)	989.2502435(70)	989.2509(4)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	1(1,0F ₁)	3.83980418(95)	4.0296197(13)	4.03241(8)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(0,0A ₁)10 ³	-2.266577(54)	-2.361540(82)	0.004(4)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(2,0E)10 ³			-3.625(3)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(2,0F ₂)10 ²	-1.357487(13)	-1.345759(12)	-1.0539(4)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	3(1,0F ₁)10 ⁴	1.66880(74)	1.67052(41)	0.796(4)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	3(3,0F ₁)10 ⁴	1.00493(68)	0.99070(38)	0.201(3)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(0,0A ₁)10 ⁷	-6.125(16)	-6.0173(16)	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(2,0E)10 ⁸	7.68(18)	7.68	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(2,0F ₂)10 ⁹			
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,0A ₁)10 ⁸	5.661(66)	5.661	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,0E)10 ⁷	-1.915(12)	-1.8173(17)	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,0F ₂)10 ⁷			
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(1,0F ₁)10 ⁹	1.0936(17)	1.0936	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(3,0F ₁)10 ¹⁰	5.307(53)	5.307	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(5,0F ₁)10 ⁹	1.2916(63)	1.2916	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(5,1F ₁)10 ⁸			
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	6(0,0A ₁)10 ¹¹		2.467	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	6(2,0F ₂)10 ¹²		-4.393	

$d_{rms}^e)$			1.83	2.59	x.xxxx
--------------	--	--	------	------	--------

a) Значения в скобках - 1σ статистическая стандартная ошибка.

б) Воспроизведено из списка [54].

в) Получено в настоящем исследовании.

г) Воспроизведено из списка [47].

е) В 10^{-4} см^{-1} .

Таблица 2.4. Часть списка положений зарегистрированных линий в диаде ν_2/ν_4 $^{13}\text{CD}_4$.

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu^{\text{Эксп}} \text{ см}^{-1}$	Кoeffициент пропускания %	$\delta \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Полос	Спектр
1	2		3			4	5	6	7	
11	F ₂	1	10	F ₁	2	1019.69233	73.2	-0.2	ν_4	II
14	A ₁	5	15	A ₂	1	1019.86411	94.5	4.8	ν_2	III
11	A ₂	1	10	A ₁	1	1019.98004	79.0	-0.4	ν_4	II
11	F ₂	2	10	F ₁	1	1020.30777	75.6	-1.4	ν_4	II
11	F ₁	2	10	F ₂	2	1020.43122	75.5	-1.3	ν_4	II
11	A ₁	1	10	A ₂	1	1021.55514	79.2	-1.2	ν_4	II
11	F ₁	3	10	F ₂	1	1021.58831	75.8	-1.8	ν_4	II
11	E	2	10	E	1	1021.60373	83.1	-1.9	ν_4	II
12	F ₂	1	11	F ₁	3	1022.05576	79.7	-0.3	ν_4	II
12	E	1	11	E	2	1022.11298	82.0	0.3	ν_4	II
12	F ₁	1	11	F ₂	3	1022.25119	79.6	-0.4	ν_4	II
7	A ₁	2	6	A ₂	1	1022.53184	86.4	-1.8	ν_4	III
12	F ₂	2	11	F ₁	2	1022.61270	41.8	0.8	ν_4	II
7	F ₁	4	6	F ₂	1	1023.02196	90.2	-0.9	ν_4	III
12	E	2	11	E	1	1023.10121	85.9	-0.4	ν_4	II
12	F ₁	2	11	F ₂	2	1023.16390	78.5	1.2	ν_4	II
12	A ₁	1	11	A ₂	1	1023.26313	82.7	-1.2	ν_4	II
7	E	2	6	E	1	1023.33689	91.1	1.5	ν_4	III
13	F ₂	12	14	F ₁	1	1024.29898	93.6	1.9	ν_2	III
12	F ₁	3	11	F ₂	1	1024.53255	80.3	-1.6	ν_4	II
13	A ₂	1	12	A ₁	2	1024.54122	79.4	2.1	ν_4	II
12	F ₂	3	11	F ₁	1	1024.55258	80.0	-1.5	ν_4	II
16	E	12	17	E	3	1024.57801	87.4	-1.2	ν_2	III
13	F ₂	1	12	F ₁	3	1024.59955	83.4	0.2	ν_4	II

13	A ₁	1	12	A ₂	1	1024.81810	79.5	-4.3	ν_4	II
13	F ₁	2	12	F ₂	2	1025.18458	83.9	0.1	ν_4	II
16	F ₁	20	17	F ₂	2	1025.28032	87.3	-1.1	ν_2	III
13	F ₂	2	12	F ₁	2	1025.88486	84.0	-0.4	ν_4	II
13	F ₁	3	12	F ₂	1	1025.97588	83.6	-0.3	ν_4	II
14	F ₂	1	13	F ₁	4	1027.04695	87.0	1.8	ν_4	II
8	F ₁	3	7	F ₂	1	1027.21284	80.6	-1.6	ν_4	III
15	F ₁	17	16	F ₂	4	1027.40888	86.2	2.3	ν_2	III
13	F ₂	3	12	F ₁	1	1027.47300	78.4	-0.4	ν_4	II
14	A ₁	1	13	A ₂	1	1027.53749	89.4	0.9	ν_4	II
15	F ₂	18	16	F ₁	4	1027.66384	87.9	3.9	ν_2	III
12	F ₁	11	13	F ₂	1	1027.69329	82.3	-3.3	ν_2	III
15	F ₁	18	16	F ₂	3	1027.72905	86.9	2.2	ν_2	III
15	F ₂	18	16	F ₁	3	1027.73467	86.4	-3.5	ν_2	III
14	F ₁	2	13	F ₂	2	1027.75471	87.2	0.2	ν_4	II
8	F ₂	4	7	F ₁	1	1027.82377	74.5	0.2	ν_4	III
14	F ₂	2	13	F ₁	3	1027.88281	85.0	1.4	ν_4	II
15	A ₁	6	16	A ₂	1	1028.12667	87.5	-0.7	ν_2	III
15	F ₁	19	16	F ₂	2	1028.13187	85.4	-2.8	ν_2	III
15	E	13	16	E	2	1028.13187	85.4	-4.6	ν_2	III
14	A ₂	1	13	A ₁	1	1028.61774	89.3	-0.1	ν_4	II
14	F ₂	3	13	F ₁	2	1028.68300	87.1	0.3	ν_4	II
14	E	2	13	E	1	1028.71104	87.3	1.9	ν_4	II
12	A ₂	4	13	A ₁	1	1028.78153	82.7	2.5	ν_2	III
15	F ₁	1	14	F ₂	4	1029.50070	89.6	1.5	ν_4	II
15	F ₂	1	14	F ₁	3	1029.63653	89.9	1.7	ν_4	II
15	F ₁	2	14	F ₂	3	1030.03827	90.1	-0.1	ν_4	II

Таблица 2.5. Статистическая информация для диады ν_2/ν_4 $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

Оркестр	Центр/см ⁻¹	N _т ^{a)}	J ^{max}	m ₁ ^{b)}	m ₂ ^{b)}	m ₃ ^{b)}	d _{rms} ^{r)}
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{12}\text{CD}_4$							
ν_4 , наш список [54]	997.87110	3633	31	68.1	22.9	9.0	1.77
ν_2 , наш список [54]	1091.65169	1927	28	77.7	17.3	5.0	1.95
ν_2 , список [47]	997.8779	1650 ^{e)}	17 ^{e)}				1113.51 ^{e)}
ν_4 , список [47]	1091.6619						
ν_4/ν_2 , список [112]							28.37 ^{e)}
$^{13}\text{CD}_4$							
ν_4 , эта работа	989.25024	689	23	57.7	30.9	11.4	2.39
ν_2 , эта работа	1091.80114	212	21	35.4	38.7	25.9	3.20
ν_4 , список [47]	989.2509	171	12				3448

ν_4/ν_2 , список [112]							3.41 ^{e)}
------------------------------	--	--	--	--	--	--	--------------------

a) N_{tr} - число назначенных переходов.

b) N_1 - число полученных энергий верхнего состояния.

b) Здесь $m_i = n_i / N_1 \times 100 \%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 и n_3 - числа энергий верхних состояний.

для которых разности $\delta = E_{экс} - E_{расч}$ удовлетворяют условиям $\delta \leq 1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

г) В 10^{-4} см^{-1} .

e) Для полосы ν_4 и ν_2 вместе.

В качестве дополнительной иллюстрации качества полученных результатов на рисунке 4 показана невязка 300 совпадений для значений перехода в зависимости от квантового числа J .

На рисунке 12 представлены разности между рассчитанными и экспериментальными значениями положений линий, также статистическая информация о подгонки для полос ν_2 и ν_4 $^{13}\text{CD}_4$.

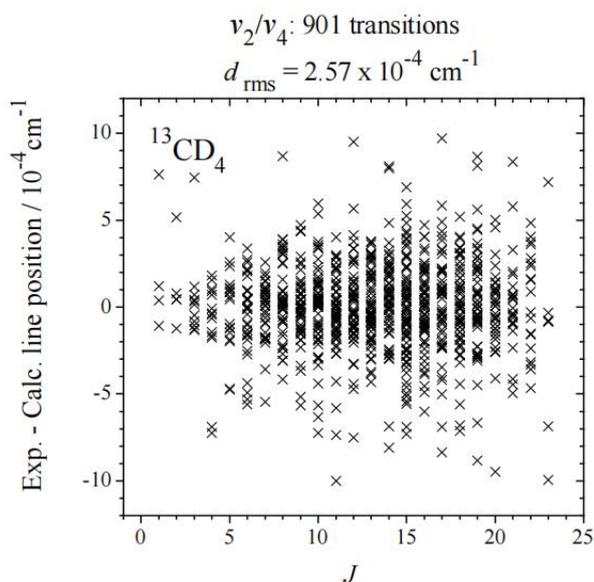


Рисунок 12 - разности между рассчитанными и экспериментальными значениями положений линий и статистическая информация о подгонки для полос ν_2 и ν_4 $^{13}\text{CD}_4$.

Необходимо отметить, что, в принципе, можно найти набор спектроскопических параметров диады ν_2/ν_4 молекулы $^{13}\text{CD}_4$, который не

опубликован в литературе, но, тем не менее, представлен в программном комплексе STDS, [112] (см. столбец 3 таблицы 2.6, где соответствующие параметры $^{13}\text{CD}_4$ воспроизведены из программного комплекса STDS). В колонке 4 этой таблицы приведены соответствующие параметры молекулы $^{12}\text{CD}_4$ из того же программного пакета STDS. Как видно, значения параметров в ряде пар одноименных параметров резко отличаются друг от друга (не только порядком величины, но, во многих случаях, и знаком). Это означает, что они физически непригодны, поскольку (в соответствии с общими принципами колебательно-вращательной теории и теории изотопного замещения) значения во всех таких парах не могут отличаться друг от друга более чем на несколько процентов. По этой причине (несмотря на то, что упомянутое выше значение d_{rms} (при использовании параметров из STDS) близко к значению d_{rms} , полученному в нашем анализе, мы считаем, что набор параметров из настоящей работы значительно более физически обоснован в настоящей работе значительно более физически пригоден по сравнению с данными STDS.

Таблица 2.6. Спектроскопические параметры $Y_{\nu, \nu', \gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ колебательных состояний (0000) и (0100)/(0001) $^{13}\text{CD}_4$ и $^{12}\text{CD}_4$ из программного пакета STDS, [112] (в cm^{-1})

(ν, γ)	(ν', γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	$^{13}\text{CD}_4$	$^{12}\text{CD}_4$
1	2	3	4	5
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	2(0,0A1)	0.26327286	0.26328943
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	4(0,0A1)10 ⁴	-0.27633704	-0.27608309
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	4(4,0A1)10 ⁶	-0.74566666	-0.74584755
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(0,0A1)10 ⁹	0.86663451	0.79141741
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(4,0A1)10 ¹⁰	-0.20055684	-0.20016820
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(6,0A1)10 ¹¹	-0.64303939	-0.65441969
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(0,0A1)10 ¹⁴		0.87836132
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(4,0A1)10 ¹⁵	-0.51130443	-048266431
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(6,0A1)10 ¹⁵	-0.34701352	-0.32379282
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(8,0A1)10 ¹⁶	-0.28308687	-025642257
(0100, E)	(0100, E)	0(0,0A1)	1091.6516460	1091.8007598
(0100, E)	(0100, E)	2(0,0A1)10 ³	-0.55798994	
(0100, E)	(0100, E)	2(2,0E)10 ²	-0.97890227	-0.97425907

(0100,E)	(0100,E)	3(3,0A2)10 ⁴	-0.93787274	0.32373532
(0100,E)	(0100,E)	4(0,0A1)10 ⁶	0.02860247	-0.77218293
(0100,E)	(0100,E)	4(2,0E)10 ⁶	-0.60125841	-0.09207850
(0100,E)	(0100,E)	4(4,0A1)10 ⁸	0.89119318	
(0100,E)	(0100,E)	4(4,0E)10 ⁶	0.29105155	
(0100,E)	(0100,E)	5(3,0A2)10 ⁸	0.15598249	-0.05486681
(0100,E)	(0001,F ₂)	1(1,0F1)	-5.30100000	-5.20402145
(0100,E)	(0001,F ₂)	2(2,0F2)10 ¹	-0.12088991	-0.21311185
(0100,E)	(0001,F ₂)	3(1,0F1)10 ³	-0.02873388	-0.10223213
(0100,E)	(0001,F ₂)	3(3,0F1)10 ⁴	0.62098031	-0.20679374
(0100,E)	(0001,F ₂)	3(3,0F2)10 ⁴	0.33802757	-0.10780908
(0100,E)	(0001,F ₂)	4(2,0F2)10 ⁶	-0.64672721	-0.01566028
(0100,E)	(0001,F ₂)	4(4,0F1)10 ⁷	0.23130314	-0.03907948
(0100,E)	(0001,F ₂)	4(4,0F2)10 ⁷	-0.39083012	-0.50627146
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(1,0F1)10 ⁸	-0.18326648	-0.03779413
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(3,0F1)10 ⁸	0.11273390	0.11804534
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(3,0F2)10 ⁹	-0.65217150	0.42544893
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,0F1)10 ⁹	-0.14246823	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,1F1)10 ⁸	-0.24316120	
(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,0F2)10 ⁸	0.04265396	-0.12586260
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	0(0,0A1)	997.87112570	989.25032596
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	1(1,0F1)	3.84372385	4.03249876
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(0,0A1)10 ³	0.17816941	-0.45792403
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(2,0E)10 ²	-0.36671947	-0.28628241
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(2,0F2)10 ¹	-0.10855433	-0.10968007
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	3(1,0F1)10 ³	0.18235868	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	3(3,0F1)10 ³	0.11676404	-0.05584746
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(0,0A1)10 ⁶	-0.55023223	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(2,0E)10 ⁶	0.14377586	-0.11441411
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(2,0F2)10 ⁸	-0.68323520	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,0A1)10 ⁷	-0.28875429	-0.28570348
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,0E)10 ⁶	-0.55567725	0.38087952
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,0F2)10 ⁶	0.12270254	0.44110038
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(1,0F1)10 ⁸	-0.38051591	0.18737794
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(3,0F1)10 ⁸	-0.31129769	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(5,0F1)10 ⁹	0.55228344	
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	5(5,1F1)10 ⁸	-0.38662113	-0.07091715

2.5. Абсолютные интенсивности линий и параметры эффективного дипольного момента

Абсолютные интенсивности линий ν_2/ν_4 диад как молекулы $^{12}\text{CD}_4$, так и $^{13}\text{CD}_4$ ранее не были представлены в спектроскопической литературе (в [113] можно найти только параметры для молекулы $^{12}\text{CD}_4$).

2.5.1. Диада ν_2/ν_4 в $^{12}\text{CD}_4$

Для измерений абсолютных интенсивностей линий полосы ν_4 использовался спектр I. Значительно более слабая полоса ν_2 была проанализирована в более сильном спектре II. В качестве первого шага анализа индивидуальные интенсивности линий 777 несмешанных ненасыщенных и не слишком слабых переходов полосы ν_4 и 780 переходов полосы ν_2 были определены из соответствия их форм линий профилю Артмана-Трана [114-116] (в качестве иллюстрации на рис. 13 и 14 представлены некоторые примеры соответствия измерений интенсивности линий в полосах ν_4 и ν_2 ; см. также столбцы 4 в Дополнительных данных 2 и табл. 8).

На рисунке 13-14 представлены примеры экспериментальных форм отдельных линий P, Q и R переходов в полосе ν_4 и ν_2 $^{12}\text{CD}_4$.

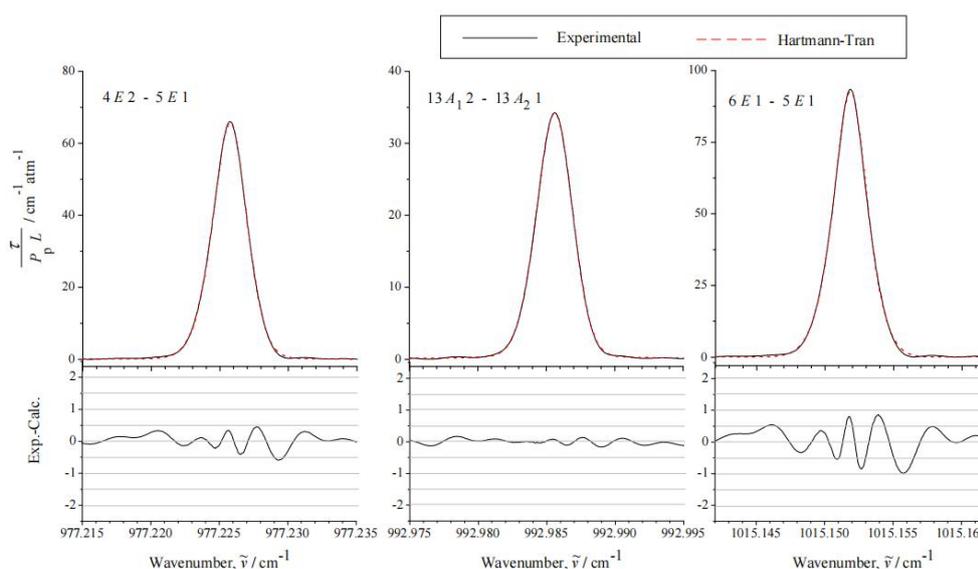


Рисунок 13 - Примеры экспериментальных форм отдельных линий P, Q и R переходов в полосе ν_4 $^{12}\text{CD}_4$ (спектр I). Подгонка экспериментальных форм линий будет производиться с помощью профиля Артмана-Тран

для каждой отдельной линии. Сплошные и пунктирные линии соответствуют экспериментальному и расчетному значению. В нижней части рисунка показана разница (эксп.-расч.).

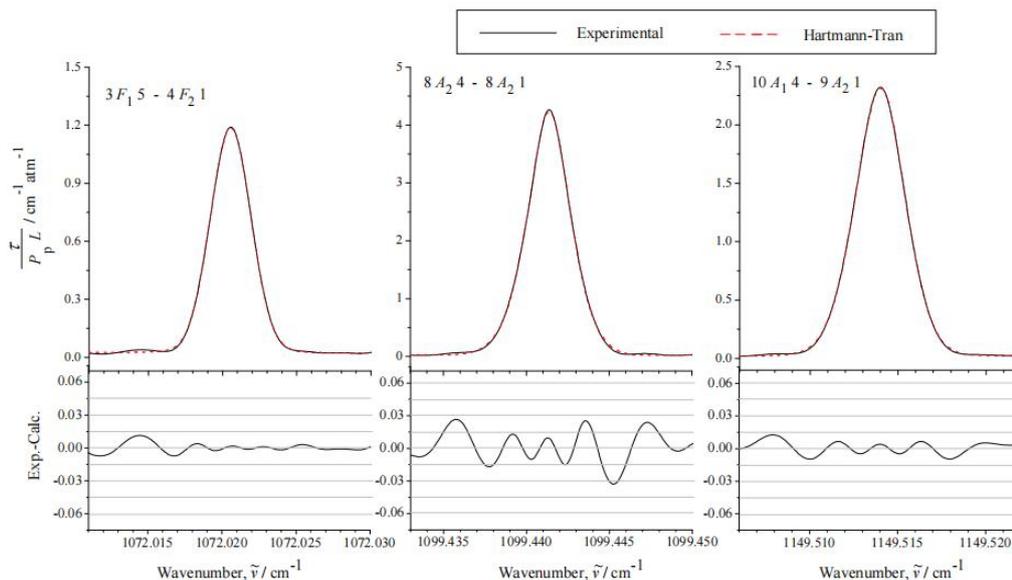


Рисунок 14 - Примеры экспериментальных форм отдельных линий Р, Q и R переходов в полосе ν_2 $^{12}\text{CD}_4$ (спектр I). Подгонка экспериментальных форм линий будет производиться с помощью профиля Артамана-Тран для каждой отдельной линии. Сплошные и пунктирные линии соответствуют экспериментальному и расчетному значению. В нижней части рисунка показана разница (эксп.-расч.).

Таблица 2.7. Небольшие фрагменты списка экспериментальных сил линий для диады ν_2/ν_4 $^{12}\text{CD}_4^a$.

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu^{\text{Эксп}} \text{ см}^{-1}$	Интенсивность ^Э $\text{ксп.} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ат.}^{-1}$	$\delta \%$	Полос
1			2			3	4	5	6
11	E	4	11	E	2	995.0694	0.1529E+00	-1.3	ν_4
13	F ₂	7	13	F ₁	4	995.1097	0.1482E+00	2.8	ν_4
6	F ₁	3	6	F ₂	2	995.2008	0.4008E+00	-5.1	ν_4
3	F ₂	1	3	F ₁	1	995.2579	0.3273E+00	-3.9	ν_4
11	F ₂	5	11	F ₁	3	995.3744	0.2334E+00	-1.4	ν_4
9	F ₁	4	9	F ₂	2	995.3991	0.3252E+00	-3.2	ν_4
8	E	3	8	E	2	995.4389	0.2481E+00	-2.0	ν_4
12	A ₂	2	12	A ₁	2	995.4524	0.1560E+00	-1.8	ν_4
10	F ₁	5	10	F ₂	3	995.5659	0.2804E+00	-3.3	ν_4
6	F ₂	3	6	F ₁	1	995.6166	0.4077E+00	-4.9	ν_4
3	F ₁	2	3	F ₂	1	995.6242	0.3167E+00	-7.1	ν_4
5	E	2	5	E	1	995.6698	0.2764E+00	-2.3	ν_4
8	F ₁	4	8	F ₂	2	995.7009	0.3650E+00	-4.8	ν_4
2	E	1	2	E	1	995.7127	0.1760E+00	-0.1	ν_4
9	A ₁	1	9	A ₂	1	995.8312	0.2778E+00	-2.8	ν_4

7	F ₂	3	7	F ₁	2	995.8539	0.4014E+00	-4.0	v ₄
5	F ₂	3	5	F ₁	2	995.8833	0.4071E+00	-4.5	v ₄
2	F	1	2	F ₂	1	995.8951	0.2591E+00	-1.9	v ₄
1	F ₂	1	1	F ₁	1	996.0051	0.1671E+00	-0.2	v ₄
4	F	2	4	F ₂	1	996.0140	0.3786E+00	-5.1	v ₄
6	A ₂	1	6	A ₁	1	996.0599	0.3495E+00	-3.8	v ₄
3	A ₁	1	3	A ₂	1	996.1678	0.2810E+00	-2.1	v ₄
1	A ₂	1	0	A ₁	1	999.4944	0.1448E+00	1.2	v ₄
3	F	3	3	F ₂	1	1002.0782	0.3235E-02	3.5	v ₄
2	F ₂	1	1	F ₁	1	1002.8181	0.2735E+00	-1.7	v ₄
4	F ₂	3	4	F ₁	1	1003.2807	0.3113E-02	-4.0	v ₄
4	E	2	4	E	1	1003.5406	0.5856E-02	9.7	v ₄
5	F ₂	4	5	F ₁	1	1004.4530	0.4128E-02	2.1	v ₄
15	F ₂	13	14	F ₁	2	1176.1224	0.1095E-02	-0.4	v ₄
15	A ₂	5	14	A ₁	1	1176.1335	0.1001E-02	-4.7	v ₂
13	F ₁	15	12	F ₂	2	1176.5233	0.2679E-02	0.4	v ₂
13	F	15	12	F ₂	2	1176.5233	0.2641E-02	-1.0	v ₂
13	E	10	12	E	2	1176.5667	0.1939E-02	0.4	v ₂
13	F ₂	15	12	F ₁	2	1176.7319	0.2258E-02	-1.1	v ₂
13	F ₁	16	12	F ₂	1	1176.8660	0.2856E-02	-0.9	v ₂
13	F ₁	16	12	F ₂	1	1176.8660	0.2845E-02	-1.3	v ₂
13	E	11	12	E	1	1177.2890	0.1164E-02	-0.4	v ₂
13	F ₂	16	12	F ₁	1	1177.3006	0.1854E-02	3.4	v ₂
13	F ₂	16	12	F ₁	1	1177.3006	0.1909E-02	6.2	v ₂
13	A ₂	6	12	A ₁	1	1177.3209	0.1468E-02	-5.9	v ₂
13	A ₂	6	12	A ₁	1	1177.3209	0.1615E-02	3.8	v ₂
15	F ₂	14	14	F ₁	3	1178.0160	0.8854E-03	-2.6	v ₂
15	F ₁	14	14	F ₂	3	1178.0808	0.1706E-02	5.6	v ₂
15	F ₁	15	14	F ₂	4	1179.3412	0.4838E-03	-6.8	v ₂
15	F ₁	15	14	F ₂	3	1179.3877	0.6936E-03	1.4	v ₂
15	E	10	14	E	3	1179.4308	0.8778E-03	-0.9	v ₂
15	E	10	14	E	2	1179.4956	0.4765E-03	-4.1	v ₂
15	F ₂	15	14	F ₁	2	1180.0583	0.5411E-03	-1.8	v ₂
15	F ₂	15	14	F ₁	1	1180.1174	0.5339E-03	1.2	v ₂
15	F ₁	16	14	F ₂	4	1180.5284	0.4475E-02	-1.5	v ₂

^{a)}Спектр I ; температура равна 293.15 К.

Эти экспериментальные интенсивности линий были использованы затем для определения параметров эффективного дипольного момента $\rho_{\nu_1\nu_1,\nu_u\nu_u}^{\Omega(\tilde{K},n\Gamma_r)}$

полос ν_4 и ν_2 из процедуры взвешенной подгонки в соответствии с формулами из раздела 6.2. Полученные значения параметров эффективного дипольного момента приведены в колонке 2 таблицы 2.7 вместе с их 1σ статистическими доверительными интервалами (для удобства читателя обозначения параметров в таблице 2.7 соответствуют обозначениям STDS, см. [112]). Они воспроизводят исходные значения интенсивности линий 777/780 экспериментальных полос ν_4/ν_2 с $d_{rms} = 4,47\%$ и $5,10\%$. Величина d_{rms} была определена в соответствии с

$$\left\{ \frac{1}{n} \sum_i \left(100 \times \frac{S_{\nu_i}^{N_{exp.}} - S_{\nu_i}^{N_{calc.}}}{S_{\nu_i}^{N_{exp.}}} \right)^2 \right\}^{1/2} \equiv \left\{ \frac{1}{n} \sum_i \delta_i^2 \right\}^{1/2}, \quad (47)$$

где n - число индивидуальных значений интенсивностей линии, используемых в подгонке. Для иллюстрации качества подгонки и правильности полученных параметров эффективного дипольного момента, в колонках 5 Дополнительного материала 2 и в таблице 2.3 приведены значения разностей (в процентах) между экспериментальными значениями напряженности линий и значениями напряженности линий, рассчитанными с использованием параметров из колонки 2 таблицы 2.7. Также в качестве иллюстрации качества результата, в левой части рис. 15 представлены остатки подгонки для интенсивностей линий как функция квантового числа J (см. также моделирование спектров в нижней части следы на рис. 9-11). Интересно сравнить значения параметров, полученные в данной работе, со значениями параметров из неопубликованной работы [113] (они воспроизведены из [113] в колонке 3 таблицы 2.7). Использование параметров из [113] при расчете тех же экспериментальных напряжений линий, что и в настоящем исследовании, дает значение $d_{rms} = 22.8\%$, что примерно в 4.75 раз хуже по сравнению со значениями d_{rms} нашего исследования.

2.5.2. Диада ν_4 в $^{13}\text{CD}_4$

Аналогичный экспериментальный анализ интенсивности линий диады ν_2/ν_4 молекулы $^{13}\text{CD}_4$ привел к следующему результату: индивидуальные интенсивности линий 131 переходов диады ν_4/ν_4 были определены из соответствия формы их линий профилю Артмана-Трана (см. колонки 4 в Дополнительных данных 1 и Таблицу 2.9). Аналогично молекуле $^{12}\text{CD}_4$, эта информация была использована в процедуре подгонки с целью определения параметров эффективного дипольного момента, $\rho_{\nu_1\nu_1, \nu_u\nu_u}^{\Omega K(\tilde{K}, n\Gamma_r)}$, диады ν_4 из уравнения (32). Результаты подгонки приведены в столбце 5 таблицы 2.9. Как видно, варьировался только один главный параметр эффективного дипольного момента $^{13}\text{CD}_4$. Все остальные параметры были ограничены значениями соответствующих параметров молекулы $^{12}\text{CD}_4$, что было сделано в соответствии с общими выводами теории изотопного замещения. В данном случае эта модель с одним варьируемым параметром воспроизводит 131 исходные экспериментальные интенсивности линий ν_4 полосы $^{13}\text{CD}_4$ с $d_{\text{rms}} = 4.21\%$. Качество результатов можно увидеть в столбцах 6 Дополнительного материала 1 и табл. 10, где показаны значения разностей (в процентах) между экспериментальными интенсивностями линий и интенсивностями линий, рассчитанными с параметрами из столбца 5 табл. 9 (см. также невязка подгонки для интенсивностей линий в зависимости от квантового числа J в правой части рис. 15 и моделирование спектров в нижних диаграммах рис. 9-11).

Таблица 2.8. Спектроскопические параметры $\rho_{\nu_{\text{gr}}A_1, \nu_u\Gamma_u}^{\Omega K(1, n\Gamma_r)}$, параметр эффективного дипольного момента CD_4 (в D)^{a)}

(ν_u, Γ_u)	$(\Omega, K, n\Gamma)$	$^{12}\text{CD}_4^{(b)}$	$^{12}\text{CD}_4^{(b)}$	$^{13}\text{CD}_4^{(b)}$
1	2	3	4	5
(0001, F ₁)	(0,0, A ₁)	0.088123(24)	0.0876	0.087933(69)
	(1,1, F ₁)10 ³	0.15336(92)	-0.143	0.15336
	(2,0, A ₁)10 ⁵	-0.2423(41)		-0.2423
	(2,2, F ₂)10 ⁵	-0.1615(32)		-0.1615
(0100, E)	(1,1, F ₁)10 ⁴	0.4604(30)	-0.92	0.4604

	$(2,2,F_2)10^5$	-0.1133(16)		-0.1133
--	-----------------	-------------	--	---------

а) Значения в скобках - 1σ статистические доверительные интервалы. Параметры молекулы $^{13}\text{CD}_4$, представленные без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров молекулы $^{12}\text{CD}_4$ и были зафиксированы в подгонке. б) Получено в данной работе. в) Воспроизведено из ссылки. [114].

На рисунке 15 представлены наблюдаемые минус рассчитанные интенсивности линий.

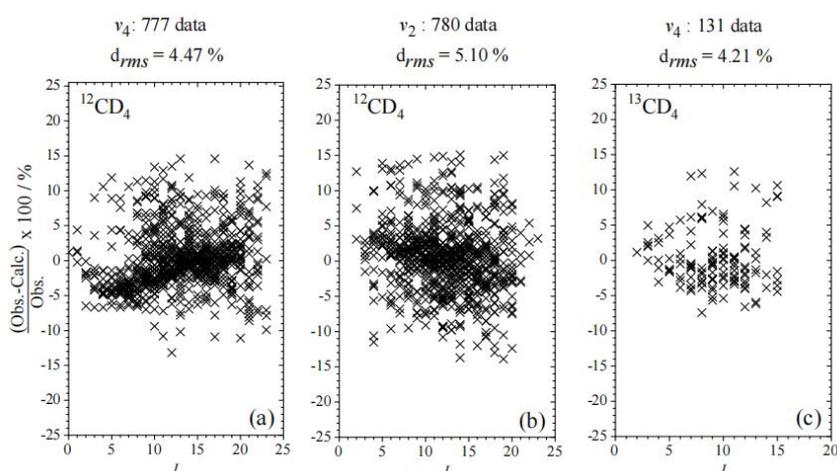


Рисунок 15 - Наблюдаемые минус рассчитанные интенсивности линий (в процентах), включая статистику подгонки для полос ν_2/ν_4 диад $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

Таблица 2.9. Небольшие фрагменты списка экспериментальных интенсивностей линий для диады ν_4 $^{13}\text{CD}_4$ а).

J	γ	n	J'	γ'	n'	$\nu_{\text{Эксп}}$ см^{-1}	Интенсивность Эксп. $\text{см}^{-2} \cdot \text{ат.}^{-1}$	δ %	Поло с
1			2			3	4	5	6
12	A ₁	3	13	A ₂	1	935. 3257	0.8839E-01	-6.6	ν_4
12	F ₁	8	13	F ₂	2	936. 0153	0.1130E+00	-0.9	ν_4
11	F ₂	6	12	F ₁	3	937. 0744	0.1475E+00	-3.0	ν_4
11	F ₁	7	12	F ₂	3	937. 4677	0.1470E+00	-2.4	ν_4
11	A ₁	3	12	A ₂	2	938. 0068	0.1238E+00	-2.2	ν_4
11	F ₁	8	12	F ₂	3	940. 4317	0.1493E+00	0.2	ν_4
10	F ₂	6	11	F ₁	1	941. 9400	0.1874E+00	-2.6	ν_4
12	F ₂	10	13	F ₁	2	942. 0550	0.1295E+00	-1.9	ν_4
10	E	4	11	E	3	942. 2592	0.1262E+00	-0.7	ν_4

11	F ₁	9	12	F ₂	1	942.7511	0.1566E+00	-0.4	ν_4
10	F ₁	6	11	F ₂	1	942.8084	0.1812E+00	-5.4	ν_4
11	E	6	12	E	1	945.5674	0.1093E+00	-3.0	ν_4
11	F ₂	8	12	F ₁	1	945.5845	0.1694E+00	0.2	ν_4
10	F ₁	7	11	F ₂	2	946.3998	0.1987E+00	1.8	ν_4
10	A ₁	3	11	A ₂	1	946.7399	0.1605E+00	-2.3	ν_4
9	F ₁	5	10	F ₂	3	946.7905	0.2299E+00	-1.7	ν_4
9	E	4	10	E	2	947.2355	0.1549E+00	-0.4	ν_4
9	F ₂	6	10	F ₁	2	947.6529	0.2192E+00	-5.2	ν_4
10	F ₁	8	11	F ₂	1	949.0921	0.2060E+00	-1.7	ν_4
10	F ₂	8	11	F ₁	1	949.1429	0.2181E+00	3.8	ν_4
9	A ₂	3	10	A ₁	1	949.1691	0.1846E+00	-3.8	ν_4
9	F ₂	7	10	F ₁	1	950.0054	0.2317E+00	-0.6	ν_4
9	F ₁	6	10	F ₂	2	950.3963	0.2357E+00	-0.3	ν_4
8	A ₁	2	9	A ₂	1	951.3546	0.2266E+00	-1.1	ν_4
8	F	5	9	F ₂	2	951.7007	0.2682E+00	-1.9	ν_4
8	F ₂	5	9	F ₁	3	952.1200	0.2629E+00	-3.1	ν_4
9	A ₁	2	10	A ₂	1	952.5627	0.2120E+00	1.4	ν_4
9	F ₁	7	10	F ₂	2	952.6454	0.2444E+00	-2.8	ν_4
9	E	5	10	E	1	952.6820	0.1609E+00	-4.2	ν_4
8	A ₂	2	9	A ₁	1	952.8673	0.2207E+00	-3.9	ν_4
8	F ₂	6	9	F ₁	1	954.0399	0.2903E+00	6.1	ν_4
7	F ₁	5	8	F ₂	2	956.0924	0.2953E+00	-4.3	ν_4
8	F ₂	7	9	F ₁	1	956.2192	0.2814E+00	-3.2	ν_4
7	E	3	8	E	2	956.3792	0.1994E+00	-2.4	ν_4
7	F ₂	4	8	F ₁	2	957.0713	0.3061E+00	-0.7	ν_4

a) Спектр II ; температура равна 293.95 К.

2.6. Заключение

Были зарегистрированы ИК-Фурье спектры высокого разрешения молекул $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ с помощью спектрометра с Фурье преобразованием Bruker IFS 125HR в области диад. На 3633/1927 и 689/212 переходов (что более чем в три раза выше по сравнению с числом известных в литературе переходов для $^{12}\text{CD}_4$ и примерно в 5,3 раза больше по сравнению с числом известных переходов для $^{13}\text{CD}_4$) с $J^{\max} = 31/28$ и $23/21$ были отнесены к полосам ν_4 и ν_2 $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$. Полученные из взвешенной подгонки наборы эффективных спектроскопических параметров воспроизводят исходные экспериментальные данные с $d_{\text{rms}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $2.59 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для

молекул $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$, соответственно. Абсолютные интенсивности линий 1557 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{12}\text{CD}_4$ и 131 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{13}\text{CD}_4$ были выполнены с использованием профиля Артмана-Трана для моделирования измеренной формы линии и определения экспериментальных интенсивностей линий. Определены наборы 6/1 варьируемых параметров эффективного дипольного момента $^{12}\text{CD}_4/^{13}\text{CD}_4$, которые воспроизводят исходные 1557/131 интенсивности линий с $d_{\text{rms}} = 4.80\%$ и 4.21% .

Глава 3. Исследование спектров молекул типа сферического волчка на примере GeH₄

Введение

Инфракрасный спектр GeH₄ (88.1% ⁷⁶GeH₄, 11.5% ⁷⁴GeH₄ и незначительные количества трех других стабильных изотопных модификаций в образце) был измерен в области 700-1080 см⁻¹ на интерферометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS 125HR (Нижний Новгород, Россия) и проанализирован. 1922 перехода с $J^{\max} = 26$ были отнесены к полосам ν_4 и ν_2 ⁷⁶GeH₄ (ν_2 является запрещенной по симметрии полосой поглощения, и ее переходы появляются в спектре только из-за сильного кориолисова взаимодействия с полосой ν_4). Параметры вращательного, центробежного искажения, тетраэдрического расщепления и взаимодействия для основного, (0100) и (0001) колебательных состояний были определены из соответствия экспериментальным положениям линий. Полученный набор параметров воспроизводит исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к экспериментальным неопределенностям. Представлен также результат аналогичного анализа изотополога ⁷⁴GeH₄ (число приписанных переходов - 788).

3.1. Представление

Герман в естественном изотопном составе используется для получения высокочистого германия. На его основе производятся различные физические приборы (например, высокочувствительные детекторы ядерного излучения) [119]. Германий является одним из важных компонентов атмосфер газовых планет-гигантов, таких как Юпитер и Сатурн [120-122], и его присутствие необходимо учитывать при изучении состава и химии их атмосфер. В частности, в атмосферах Юпитера и Сатурна герман был обнаружен в количествах, на порядки превышающих их термодинамические равновесные значения в верхних тропосферах [123]. По этой причине лабораторные

исследования спектров германа с высоким разрешением являются интересными и важными.

Герман в природном изотопном составе дает сложные инфракрасные спектры, прежде всего из-за существования пяти стабильных изотопологов с массовыми числами 70 (20,55%), 72 (27,37%), 73 (7,67%), 74 (36,74%) и 76 (7,67%). Дополнительная сложность спектров германа возникает из-за наличия очень сильного кориолисова взаимодействия между двумя его деформационными основами ν_2 и ν_4 . GeH_4 - молекула типа сферического волчка, поэтому у нее нет постоянного дипольного момента, и возможности метода комбинационных разностей основного состояния (который очень эффективен для изучения молекул другого типа) применительно к герману весьма ограничены.

Спектры различных изотопологов германа $^M\text{GeH}_4$ ($M=70, 72, 73, 74, 76$) были объектом изучения в течение многих лет (см., например, работы [124-158]). До 1972 года спектры регистрировались с низким или средним разрешением. Начиная с 1973 года, Ока с соавторами интенсивно изучали чистые вращательные спектры молекул XH_4 (T_d симметрия) ($X=\text{C}, \text{Ge}, \text{Si}$) методом инфракрасно-микроволнового двойного резонанса [135-139]. Первый инфракрасный спектр высокого разрешения германа (полосы ν_3 и $2\nu_3$ всех пяти изотопологов) был исследован в [143]. Спектры высокого разрешения высоковозбужденных обертоновых полос растяжения германа подробно обсуждались в ряде работ Zhu и соавторов [152-158] в рамках модели локальных мод. Что касается изгибных полос, то ранее с высоким разрешением анализировались только основы ν_2 и ν_4 [145,147,149,150].

Кроме того, обсуждались только спектры в отдельных узких областях полос ν_2 и ν_4 даже для наиболее сильных полос. Поэтому анализ с высоким разрешением полос ν_2 и ν_4 любого изотопного модификации германа в широкой спектральной области является актуальным и своевременным.

В данной работе мы представляем результаты анализа Фурье-преобразованного спектра высокого разрешения $^M\text{GeH}_4$ ($M=74, 76$) в области

700-1080 cm^{-1} , где расположены полосы ν_2 и ν_4 . Экспериментальные детали приведены в разделе 3.2. Теоретические предпосылки нашего исследования кратко обсуждаются в разделе 3.3. Результаты и их обсуждение представлены в разделе 3.4.

3.2. Экспериментальные данные

В настоящем исследовании использовался образец германа, содержащий $^{76}\text{GeH}_4$ (88,1%), $^{74}\text{GeH}_4$ (11,5%), $^{73}\text{GeH}_4$ (0,07%), $^{72}\text{GeH}_4$ (0,17%) и $^{70}\text{GeH}_4$ (0,12%). Сначала образец германа в природном изобилии был синтезирован в Институте химии высокочистых веществ РАН по реакции между GeCl_4 и борогидридом натрия с последующей очисткой методом ректификации. Затем образец был обогащен изотопом ^{76}Ge центробежным методом в акционерном обществе "Производственное объединение Электрохимический завод", Зеленогорск, Россия. Обогащенная проба была повторно очищена методом ректификации. В итоге количество углеводородных, углекислых, ди- и тригермановых примесей в образце, обогащенном ^{76}Ge , составило менее 10^{-5} моль%, 10^{-4} моль%, 10^{-1} - 10^{-3} моль%, соответственно. Количество других примесей составляло менее 3×10^{-5} моль%.

Спектры высокого разрешения GeH_4 регистрировались при комнатной температуре в диапазоне волн 700-1080 cm^{-1} на спектрометре Фурье-трансформации Bruker IFS125HR (Институт химии высокочистых веществ, Нижний Новгород, Россия), оснащенном источником Глобар, KBr-сплиттером и охлаждаемым жидким азотом ртутно-кадмиево-теллуридным детектором. Размер апертуры составлял 1,7 мм. Разрешение из-за максимальной разницы оптических путей составляло 0,003 cm^{-1} , применялась функция аподизации Нортон-Бира (слабая). Одноходовая 20-см ячейка, оснащенная окнами из ZnSe, была постоянно подключена к вакуумной системе с вакуумной системой для газовых проб, турбомолекулярным насосом и манометрами, охватывающими диапазон давлений 10^{-3} -100 Торр. Оптический отсек спектрометра откачивался механическим насосом до 0,02 Торр и оставался при этом давлении во время эксперимента.

Экспериментальные спектры (см. рис.16) были получены путем усреднения 1000 сканов. Спектры были записаны при значительно отличающихся давлениях - 0,4 (спектр W) и 10 (спектр S) Торр, чтобы охватить более широкий диапазон чисел J и оценить величину возможных систематических ошибок в положении линий, вызванных сдвигом давления. Сравнение положений ненасыщенных несмешанных линий в двух спектрах, записанных при давлении 0,4 и 10 Торр, показывает хорошее согласие между парами линий в пределах $\pm 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии сдвига давления. Спектры были откалиброваны по 400 OCS пикам полос ν_1 и $2\nu_2$ (с центром на 860 см^{-1} и 1047 см^{-1} , соответственно), а также по калибровочным таблицам NIST [159], основанным на гетеродинных измерениях частоты. После калибровки стандартное отклонение разницы между измеренными и табличными положениями пиков составило менее 10^{-4} см^{-1} .

3.3. Неприводимые тензорные множества и эффективный гамильтониан молекулы XY_4 (T_d)

Герман представляет собой молекулу типа сферического волчка T_d -симметрии. Эта молекула имеет тетраэдрическую структуру, приводящую к одной невырожденной (q_1, A_1), одной дважды вырожденной (q_2, E) и двум трижды вырожденным (q_3 и q_4, F_2) колебательным модам. В этом случае основы ν_2 и ν_4 связаны очень сильным кориолисовым взаимодействием. Как следствие, спектр полос ν_2 и ν_4 может быть описан только в рамках модели эффективного гамильтониана, учитывающей взаимодействие между состояниями $(0100, E)$ и $(0001, F_2)$. С другой стороны, высокая симметрия молекулы требует использования специального математического формализма (теория неприводимых тензорных операторов, см., например, работы [163-166] и недавний обзор в работе [172]) для описания ее свойств. Применение указанного формализма к молекулам XY_4 (T_d) неоднократно обсуждалось в спектроскопической литературе (см., например, работы [160-162]). По этой причине мы приводим здесь очень кратко только основные моменты,

необходимые для понимания структуры фортрановского кода, рассмотренного в разделе 3.3.

На рисунке 16 представлен обзорный спектр $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ в области диады.

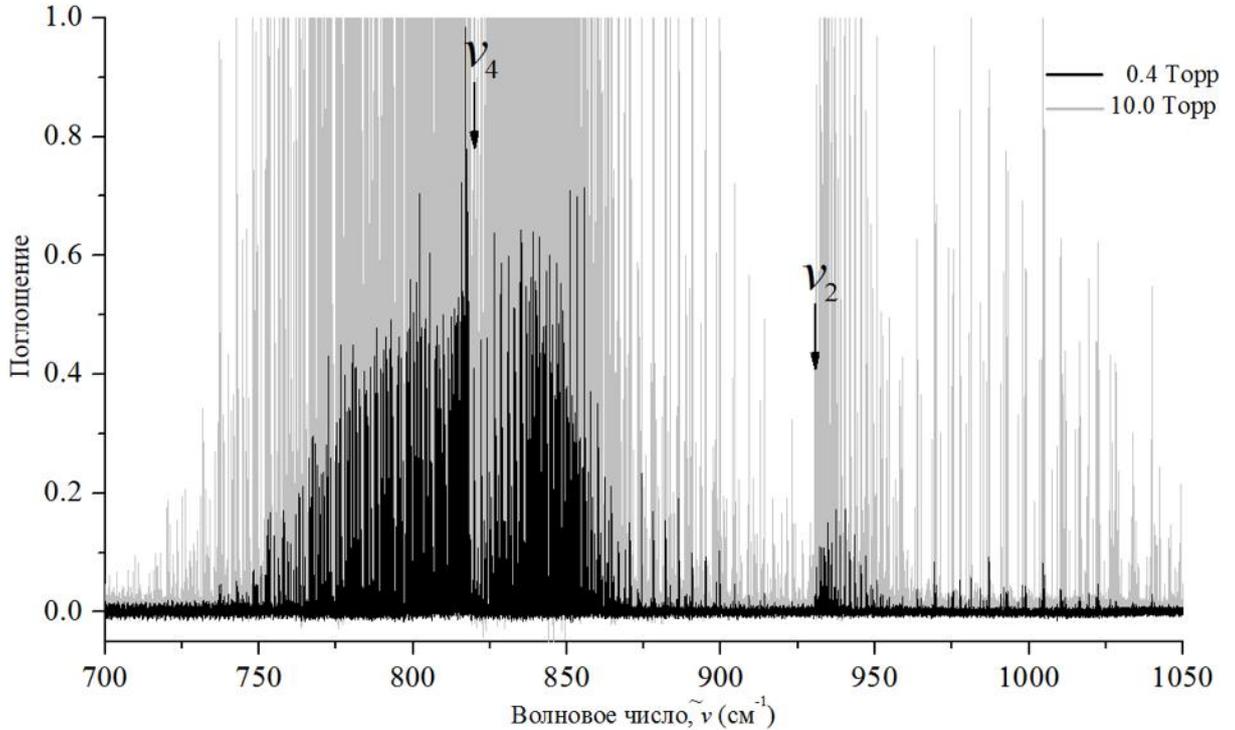


Рисунок 16 - Обзорный спектр $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ в области диады.

Условия эксперимента: длина пути поглощения 20 см; комнатная температура; число сканирований 1000; давление образца 0,4 Торр для "черного" спектра и 10 Торр для "серого" спектра.

3.3.1. Операторы вращения

(а) Операторы вращения группы $\text{SO}(3)$: В соответствии с общими положениями теории неприводимых тензорных операторов [163-165], основные вращательные операторы первого ранга $R_m^{\Omega=1(K=1)}$ ($m = 0, \pm 1$) могут быть выбраны в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 R_1^{1(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y) \equiv -J_+, \\
 R_{-1}^{1(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y) \equiv J_-, \\
 R_0^{1(1)} &= J_z \equiv J_0.
 \end{aligned} \tag{48}$$

В операторах $R_m^{\Omega(K)}$ используются следующие обозначения: Ω - это общая степень вращательных операторов J_α , $\alpha=x,y,z$ (например, для $\Omega = 1$, $R_{\dots}^{1(\dots)} \sim J_\alpha$;

для $\Omega = 2$, $R_{\dots}^{2(\dots)} \sim J_{\alpha} J_{\beta}$; и т.д.); индексы K и m обозначают неприводимое представление $D^{(K)}$ группы симметрии $SO(3)$ и его строку; операторы J_{α} - компоненты углового момента, связанные с молекулярной системой координат:

$$\begin{aligned} J_x &= i \frac{\cos\varphi}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\psi} - \cos\theta \frac{\partial}{\partial\psi} \right) - i \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta}, \\ J_y &= -i \frac{\sin\varphi}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\psi} - \cos\theta \frac{\partial}{\partial\psi} \right) - i \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta}, \end{aligned} \quad (49)$$

и

$$J_z = -i \frac{\partial}{\partial\psi}. \quad (50)$$

Неприводимые операторы вращения $R_m^{\Omega+1(K+1)}$ могут быть построены из соответствующих операторов $R_m^{\Omega(K)}$ ($m = 0, \pm 1, \dots, \pm K$) и $R_l^{1(1)}$ ($l = 0, \pm 1$) более низких степеней и рангов в соответствии с общим правилом [167,168],

$$R_m^{\Omega+1(K+1)} = \sum_{l=-1,0,1} C_{K \tilde{m}-l, 1 l}^{K+1 \tilde{m}} R_{\tilde{m}-1}^{\Omega(K)} R_l^{1(1)}, \quad (51)$$

где $C_{K \tilde{m}-l, 1 l}^{K+1 \tilde{m}}$ - известные коэффициенты Клебша-Гордана, см. [165].

Неприводимые операторы вращения с $K < \Omega$ (в этом случае четности Ω и K должны быть одинаковыми [167]) строятся как

$$R_m^{\Omega(K)} = R_m^{\Omega=K(K)} (R^{2(0)})^{(\Omega-K)/2}, \quad (52)$$

где мы используем обозначение $R^{2(0)} = (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2)$. В качестве иллюстрации

в Приложении А представлены операторы $R_m^{\Omega(K)}$ для $\Omega \leq 3$.

(б) Неприводимые вращательные операторы группы T_d : Различные вращательные операторы $R_{\sigma}^{\Omega(K, n\Gamma)}$, которые симметризованы в соответствии с несводимыми представлениями $\Gamma = A_1, A_2, E, F_1$ или F_2 группы симметрии T_d , могут быть легко построены из рассмотренных выше операторов $R_m^{\Omega(K)}$ с помощью следующих общих соотношений [167]:

$$R_m^{\Omega(K, n\Gamma)} = \sum_m^{(K)} G_{n\Gamma\sigma}^m R_m^{\Omega(K)}. \quad (53)$$

Элементы редуцированной матрицы ${}^{(K)}G_{n\Gamma\sigma}^m$, которые представлены в уравнении (53), определяются конкретной точечной группой симметрии. Говоря о молекулах с симметрией T_d , ранее использовалось только численное представление значений ${}^{(K)}G_{n\Gamma\sigma}^m$ (см., например, работы [161,169,170]). В нашем случае мы использовали гораздо более удобное аналитическое представление элементов G-матрицы. Для удобства читателя они воспроизведены из работ [171,172] в Приложении В. Мы не обсуждаем здесь, почему индекс n определен в формулах Приложения В в таком виде. Этот вопрос подробно обсуждался в оригинальных работах [171,172], и мы считаем, что воспроизведение всех аргументов в настоящей работе излишне. Отметим лишь, что определение индекса n для элементов матрицы ${}^{(J)}G_{n\Gamma\sigma}^m$ в формулах приложения В отличается от определения, используемого, например, в работах [161,169,170]. В указанных работах индекс n принимает значения 1, 2, 3, ..., причем увеличение значения n следует за увеличением значений энергии состояний той же симметрии. В нашем случае значение n определяется исключительно значением соответствующего индекса в правых частях уравнений (61)-(65). При этом хотелось бы отметить, что между этими двумя определениями элементов G-матрицы нет никакого противоречия. Следует помнить, что основной причиной введения индекса n является проведение различия между разными волновыми функциями (или операторами) одной и той же симметрии. С этой точки зрения оба определения n эквивалентны. Более того, для малых значений квантового числа J оба определения элементов G-матрицы полностью совпадают. Для больших значений квантового числа J может появиться разница между значениями элементов G-матрицы. Однако это не противоречит общей теории симметрии, поскольку даже различные определения G-матриц являются ничем иным, как различными редуциями неприводимых представлений группы $SO(3)$ к неприводимым представлениям группы симметрии T_d . Как следствие, это не влияет на конечный результат.

Здесь мы хотели бы сделать еще одно небольшое замечание. Несмотря на то, что аналитическое представление элементов G-матрицы с определением n-индекса из Приложения В (как следствие, аналитическое представление многочисленных промежуточных результатов) значительно удобнее численного, именно определение n-индекса из [161,169,170] наиболее удобно и просто для окончательного описания колебательно-вращательных уровней энергии и переходов. По этой причине анализ и все расчеты в настоящей работе были выполнены с G-матрицей, определенной в Приложении В, но обозначение индексов n/n' в окончательных результатах (таблицы 3.2 и 3.8, а также дополнительные материалы) соответствует работам [161,169,170], т.е. индексы n и n' принимают значения 1, 2, 3,..., и для любого колебательного состояния увеличиваются с ростом значений энергии состояний той же симметрии.

3.3.2. Колебательно-вращательные функции в симметризованной форме

Поскольку группа симметрии T_d имеет пять несводимых представлений A_1 , A_2 , E (E_1 или E_2), F_1 (F_{1x} , F_{1y} , F_{1z}) и F_2 (F_{2x} , F_{2y} , F_{2z}), любая колебательно-вращательная волновая функция должна быть полностью симметричной (A_1), антисимметричной (A_2), или преобразовываться под действием операций симметрии в соответствии с одной из двух (E_1 или E_2), или трех (F_{1x} , F_{1y} , F_{1z}), (F_{2x} , F_{2y} , F_{2z}) линий несводимых представлений E , F_1 , F_2 . В общем случае любая колебательно-вращательная функция может быть построена в следующем виде [167,173]:

$$\begin{aligned} |v\gamma_v; Jn_J\gamma_r; m\gamma_s\rangle &\equiv (|v\gamma_v\rangle \otimes |Jn_J\gamma_r\rangle)_s^\gamma \\ &= \sqrt{[\gamma]} \sum_{\sigma_v\sigma_r} \begin{pmatrix} \gamma & \gamma_v & \gamma_r \\ s & \sigma_v & \sigma_r \end{pmatrix} |v\gamma_v\sigma_v\rangle |Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle, \end{aligned} \quad (54)$$

где набор индексов $v\gamma_v$, $Jn_J\gamma_r$ и $m\gamma_s$ однозначно определяет любую колебательно-вращательную функцию, симметризованную по группе T_d , а индексы γ_v , γ_r и γ - симметрия колебательной, вращательной и колебательно-вращательной функций, соответственно. $|v\gamma_v\sigma_v\rangle$ и $|Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle$ в уравнении (54) - это чистые колебательные и вращательные волновые функции,

симметризованные в группе T_d ; символы \otimes и $[\gamma]$ обозначают прямое тензорное произведение и размерность несводимого представления γ , соответственно; величины

$$\begin{pmatrix} \gamma & \gamma_v & \gamma_r \\ s & \sigma_v & \sigma_r \end{pmatrix}$$

являются так называемыми 3Г-символами группы симметрии T_d (ненулевые 3Г-символы представлены в Приложении С).

Чисто вращательные функции, $|Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle$, являющиеся функциями, симметризованными в группе симметрии T_d , могут быть построены в соответствии с общим уравнением, аналогичным уравнению (53):

$$|Jn_J\gamma_r\sigma_r\rangle = \sum_k {}^{(J)}G_{n_J\gamma_r\sigma_r}^k |Jk\rangle. \quad (55)$$

Здесь коэффициенты ${}^{(J)}G_{n_J\gamma_r\sigma_r}^k$ могут быть определены в соответствии с формулами Приложения В; $|Jk\rangle (-J \leq k \leq J)$ - обычные вращательные функции, для которых справедливы соотношения, уравнение (58) Приложения А.

3.3.3. Эффективный гамильтониан молекулы в присутствии резонансных взаимодействий

Как известно из общей теории колебаний-вращений [174,175], гамильтониан произвольной многоатомной молекулы может быть сведен к набору так называемых эффективных гамильтонианов, или, в более общем случае, к набору эффективных матриц операторов вида

$$H^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{a,b} |a\rangle\langle b| H^{a,b}. \quad (56)$$

Здесь $|a\rangle$ и $\langle b|$ - основные колебательные функции; операторы $H^{a,b}$ зависят только от вращательных операторов J_a ; а суммирование в уравнении (56) производится по всем вырожденным и/или взаимодействующим колебательным состояниям. Когда, как в нашем случае, молекула обладает симметрией, уравнение (56) может быть переписано в следующей форме:

$$\begin{aligned}
H^{\text{vib.-rot.}} &= \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} [(|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes H_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{n\Gamma}]^{A_1} \\
&\equiv \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega K} [(|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)}]^{A_1} Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}. \quad (57)
\end{aligned}$$

Здесь $|\nu\gamma\rangle$ - рассмотренные выше симметризованные колебательные функции; операторы $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$ определены в разделе 3.3.1; и $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ - спектроскопические параметры. Когда $\gamma = \gamma'$ но $\nu \neq \nu'$, параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ описывают вращательную структуру колебательного состояния $(\nu\gamma)$. Если $\gamma = \gamma'$, но $\nu \neq \nu'$, параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ описывают взаимодействия типа Ферми. Если $\gamma \neq \gamma'$ (ν и ν' произвольны), параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ описывают взаимодействия типа Кориолиса.

Общая формула, уравнение (57), справедлива для произвольной многоатомной молекулы (формы операторов $H_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{n\Gamma}$ для различных асимметричных и симметричных топовых молекул представлены, например, в [176-179] и [180-187], соответственно). Если использовать информацию из разделов 3.3.1 и 3.3.2 и приложений А-С для сферической молекулы XY_4 (T_d), то можно показать, что параметры (операторы), описывающие вращательную структуру основного колебательного состояния, и параметры (операторы), отвечающие за описание колебательно-вращательной структуры диады $(0100, E)/(0001, F_2)$, имеют вид, представленный в таблице 3.1 (в таблице 3.1 представлены только параметры (операторы) с $\Omega \leq 6$).

В следующем разделе мы представим результаты анализа спектра высокого разрешения $^{76}\text{GeH}_4/^{74}\text{GeH}_4$ в спектральной области диады сильно взаимодействующих полос ν_4 и ν_2 , выполненного с помощью кода SPHETOM. Следует сказать несколько слов о коде, использованном в настоящем исследовании для анализа экспериментальных данных. В настоящее время наиболее эффективным программным обеспечением для колебательно-вращательного анализа спектров высокого разрешения сферических молекул является пакет программ XTDS, Ref. [188], оснащенный

графическим интерфейсом, Ref. [189]. К сожалению, для пользователей он является "черным ящиком". Иногда это не слишком удобно, особенно когда хочется внести те или иные изменения в коды. Например, было бы разумно иметь возможность анализировать спектры не только "полиада за полиадой", как это предусмотрено в пакете программ XTDS, но (как и для любого другого типа молекул, рассматриваемых в спектроскопии высокого разрешения) для отдельного состояния (или набора состояний) в более высоких областях длин волн. В этом случае, конечно, хорошо иметь возможность корректировки кода. С программным пакетом XTDS невозможно только потому, что он является "черным ящиком". Как следствие, был создан код SPHETOM, который свободен от такого ограничения.

Таблица 3.1. Параметры $Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ эффективного гамильтониана молекулы XY₄ (Td).

(v γ)	(v' γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$	(v γ)	(v' γ')	$\Omega(K, n\Gamma)$
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	2(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	4(4, E)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	4(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	4(4, F ₂)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	4(4, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	5(1, F ₁)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	5(3, F ₁)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(4, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	5(5, F ₁)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	6(6, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	5(5, F ₁)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(0, A ₁)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(4, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(2, E)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(6, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(2, F ₂)
(0000, A ₁)	(0000, A ₁)	8(8, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(4, A ₁)
(0100, E)	(0100, E)	0(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(4, E)
(0100, E)	(0100, E)	2(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(4, F ₂)
(0100, E)	(0100, E)	2(2, E)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(6, A ₁)
(0100, E)	(0100, E)	3(3, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(6, E)
(0100, E)	(0100, E)	4(0, A ₁)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(6, F ₂)
(0100, E)	(0100, E)	4(2, E)	(0001, F ₂)	(0001, F ₂)	6(6, F ₂)
(0100, E)	(0100, E)	4(4, A ₁)	(0100, E)	(0001, F ₂)	1(1, F ₁)
(0100, E)	(0100, E)	4(4, E)	(0100, E)	(0001, F ₂)	2(2, F ₂)
(0100, E)	(0100, E)	5(3, A ₁)	(0100, E)	(0001, F ₂)	3(1, F ₁)
(0100, E)	(0100, E)	6(0, A ₁)	(0100, E)	(0001, F ₂)	3(3, F ₁)
(0100, E)	(0100, E)	6(2, E)	(0100, E)	(0001, F ₂)	3(3, F ₂)
(0100, E)	(0100, E)	6(4, A ₁)	(0100, E)	(0001, F ₂)	4(2, F ₂)
(0100, E)	(0100, E)	6(4, E)	(0100, E)	(0001, F ₂)	4(4, F ₁)
(0100, E)	(0100, E)	6(6, A ₁)	(0100, E)	(0001, F ₂)	4(4, F ₂)

(0100,E)	(0100,E)	6(6,E)	(0100,E)	(0001,F ₂)	5(1,F ₁)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	0(2,A ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	5(3,F ₁)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	1(1,F ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	5(3,F ₂)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(0,A ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,F ₁)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(2,E)	(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,F ₁)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	2(2,F ₂)	(0100,E)	(0001,F ₂)	5(5,F ₂)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	3(1,F ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	6(2,F ₂)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	3(3,F ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	6(4,F ₁)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(0,A ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	6(4,F ₂)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(2,E)	(0100,E)	(0001,F ₂)	6(6,F ₁)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(2,F ₂)	(0100,E)	(0001,F ₂)	6(6,F ₂)
(0001,F ₂)	(0001,F ₂)	4(4,A ₁)	(0100,E)	(0001,F ₂)	6(6,F ₂)

3.4. Анализ экспериментальных данных в области диад

GeH₄ является молекулой типа сферического волчка. Как следствие, только переходы из основного в колебательные состояния F₂-симметрии разрешены в спектрах поглощения. Полоса ν_2 является полосой E-симметрии, и ее колебательно-вращательные переходы появляются в поглощении только из-за сильного кориолисова взаимодействия с разрешенной полосой ν_4 . По этой причине (как видно на рис. 16) нерегулярная структура полосы ν_2 контрастирует с регулярной структурой полосы ν_4 . На рис. 17 показана небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения в области R-ветви полосы ν_4 . Переходы, отнесенные к изотопологу ⁷⁶GeH₄, отмечены темными кружками. Видны также более слабые линии, принадлежащие изотопологу ⁷⁴GeH₄, которые расположены примерно на 0,4 см⁻¹ от соответствующих линий изотополога ⁷⁶GeH₄ в направлении коротковолновой части спектра. Следует отметить, что, как видно из рис. 17, экспериментальный спектр содержит множество очень слабых линий. Чтобы ответить на вопрос "что это может быть?", мы провели специальный набор измерений с различным давлением образца. В результате мы увидели, что интенсивность вышеупомянутых очень слабых линий увеличивалась пропорционально давлению. Это, несомненно, указывает на то, что линии принадлежат исследуемому образцу. Мы считаем, что они не могут быть

линиями других ($M=73, 72, 70$) изотопологов $^M\text{GeH}_4$, так как в спектре нет характерных кластеров линий. Поэтому можно ожидать, что это линии, соответствующие "горячим" диадно-пентадным переходам $^{76}\text{GeH}_4$ (отношение населенностей "диадных" колебательных состояний к населенности основного колебательного состояния при комнатной температуре изменилось с 0,019 для (0001) состояния до 0,011 для (0100)). Однако правильный ответ на этот вопрос может быть дан только после проведения соответствующего анализа спектров в области пентады.

Присвоение переходов производилось одновременно с подбором параметров основного колебательного состояния и верхних колебательных состояний, (0100, E) и (0001, F₂). В результате мы смогли проанализировать 1922 перехода с $J^{\max} = 26$ к изотопологу $^{76}\text{GeH}_4$ и 788 переходов с $J^{\max} = 24$ к изотопологу $^{74}\text{GeH}_4$. В качестве иллюстрации небольшая часть экспериментально зарегистрированных переходов показана в колонке 1 таблицы 3.2 вместе со значениями поглощения (колонка 4) и отнесением переходов (колонки 2 и 3). В колонках 6 и 7 указано, к какой полосе и изотопологу ($^{76}\text{GeH}_4$ или $^{74}\text{GeH}_4$) принадлежит линия. Значения $\Delta = \nu_{\text{эксп.}} - \nu_{\text{расч.}}$ перечислены в колонке 5. Записанный спектр ("W" или "S"), к которому принадлежит переход, указан в колонке 8. Полный список зарегистрированных переходов приведен в Дополнительных материалах к настоящей работе. Как было отмечено выше, подгонка параметров эффективного гамильтониана была выполнена с помощью программы SPHETOM Fortran. Использовалась процедура взвешенного наименьшего квадрата. В данном случае веса изолированных (несмешанных) не очень слабых и ненасыщенных линий были приняты за 100.

На рисунке 17 представлена небольшая часть спектра высокого разрешения $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ в области R-ветви полосы ν_4 .

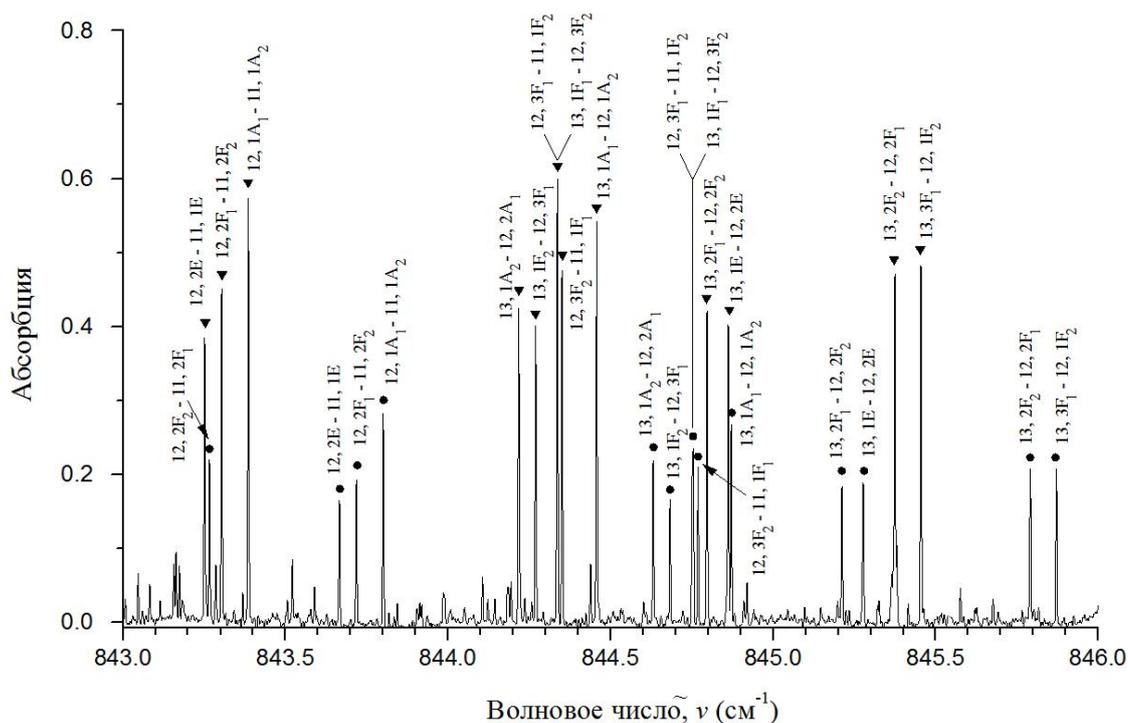


Рисунок 17 - Небольшая часть спектра высокого разрешения $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ в области R-ветви полосы ν_4 ("черный" спектр). Переходы отнесенные к изотопологам $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$, отмечены темными треугольниками и кружками, соответственно. Многочисленные очень слабые линии принадлежат, вероятно, к "горячим" диад-пентадным полосам.

Таблица 3.2. Малая часть наблюдаемых волновых чисел перехода $^M\text{GeH}_4$ ($M=76,74$) в области диад.

Волновое число, cm^{-1}	J	n	γ	J'	n'	γ'	Абсорб.	Δ , в 10^{-4} cm^{-1}	Диапазон	Модификация	Спектр
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
781.42018	11	3	A ₁	12	1	A ₂	18.4	0.5	ν_4	74	W
781.64008	12	3	A ₂	13	1	A ₁	42.5	-0.3	ν_4	76	W
781.89355	12	9	F ₂	13	2	F ₁	31.2	-0.3	ν_4	76	W
781.96851	12	3	A ₂	13	1	A ₁	15.5	-0.0	ν_4	74	W
781.99308	12	6	E	13	1	E	27.1	-0.4	ν_4	76	W
782.22325	12	9	F ₂	13	2	F ₁	13.5	0.4	ν_4	74	W
782.32310	12	6	E	13	1	E	8.5	-1.0	ν_4	74	W
782.70904	11	8	F ₁	12	2	F ₂	38.9	0.0	ν_4	76	W
782.81368	13	3	A ₁	14	1	A ₂	35.5	0.1	ν_4	76	W
782.82592	13	10	F ₁	14	1	F ₂	30.4	-0.4	ν_4	76	W
782.83204	13	7	E	14	1	E	16.9	0.3	ν_4	76	W
782.96638	11	5	E	12	2	E	27.9	-0.5	ν_4	76	W
783.03556	11	8	F ₁	12	2	F ₂	14.0	0.2	ν_4	74	W
783.15113	13	3	A ₁	14	1	A ₂	14.9	-0.2	ν_4	74	W
783.16344	13	10	F ₁	14	1	F ₂	10.3	-0.5	ν_4	74	W
783.16947	13	7	E	14	1	E	4.0	-1.0	ν_4	74	W

783.29417	11	5	E	12	2	E	12.2	0.5	v ₄	74	W
783.32624	11	1	A ₁	11	1	A ₂	9.2	-1.4	v ₄	74	S
783.34058	11	3	F ₁	11	2	F ₂	4.4	-1.7	v ₄	74	S
783.58539	5	2	F ₂	6	1	F ₁	12.8	1.2	v ₄	76	S
783.87914	5	2	F ₁	6	2	F ₂	26.5	1.1	v ₄	76	S
784.14727	10	6	F ₂	11	3	F ₁	41.9	0.3	v ₄	76	W
784.36405	10	4	E	11	2	E	31.3	-0.1	v ₄	76	W
784.47003	10	6	F ₂	11	3	F ₁	15.4	-0.3	v ₄	74	W
784.60230	11	7	F ₂	12	2	F ₁	37.6	-0.0	v ₄	76	W
784.68802	10	4	E	11	2	E	14.5	-0.3	v ₄	74	W
784.80961	10	6	F ₁	11	3	F ₂	38.5	-0.5	v ₄	76	W
784.90444	11	9	F ₁	12	1	F ₂	30.8	0.1	v ₄	76	W
784.93603	11	7	F ₂	12	2	F ₁	13.4	-0.4	v ₄	74	W
785.07487	10	1	A ₂	10	1	A ₁	28.0	-0.3	v ₄	76	S
785.13570	10	6	F ₁	11	3	F ₂	18.3	0.4	v ₄	74	W
785.23962	11	9	F ₁	12	1	F ₂	15.3	-0.5	v ₄	74	W
785.32925	12	9	F ₁	13	1	F ₂	34.3	0.0	v ₄	76	W
785.34826	12	10	F ₂	13	1	F ₁	31.3	-0.4	v ₄	76	W
785.67071	12	9	F ₁	13	1	F ₂	13.9	-0.8	v ₄	74	W
785.68996	12	10	F ₂	13	1	F ₁	13.7	0.3	v ₄	74	W
786.19938	10	7	F ₂	11	2	F ₁	42.7	-0.2	v ₄	76	W
786.53327	10	7	F ₂	11	2	F ₁	18.5	0.0	v ₄	74	W
787.35952	10	5	E	11	2	E	4.6	-1.0	v ₄	76	S
787.43820	10	5	E	11	1	E	29.5	-0.1	v ₄	76	W
787.55322	10	7	F ₁	11	3	F ₂	5.9	0.1	v ₄	76	S
787.62504	10	7	F ₁	11	2	F ₂	44.5	-1.2	v ₄	76	W
787.77675	10	5	E	11	1	E	13.6	-0.5	v ₄	74	W
787.82842	11	6	E	12	1	E	29.1	-0.7	v ₄	76	W
787.84305	11	8	F ₂	12	1	F ₁	33.6	-0.8	v ₄	76	W
787.86207	9	5	F ₁	10	3	F ₂	38.0	-0.4	v ₄	76	W
787.87129	11	3	A ₂	12	1	A ₁	34.3	-0.1	v ₄	76	W
787.90787	10	3	A ₁	11	1	A ₂	37.7	0.2	v ₄	76	W
787.96466	10	7	F ₁	11	2	F ₂	16.7	-0.1	v ₄	74	W
788.17408	11	6	E	12	1	E	11.7	1.2	v ₄	74	W
788.18893	11	8	F ₂	12	1	F ₁	18.9	2.5	v ₄	74	W
788.19388	9	4	E	10	2	E	49.3	-2.0	v ₄	76	W
788.21710	11	3	A ₂	12	1	A ₁	24.0	1.2	v ₄	74	W
788.24869	10	3	A ₁	11	1	A ₂	24.4	-0.0	v ₄	74	W
788.38981	9	1	F ₂	9	3	F ₁	6.1	3.4	v ₄	76	S
788.49855	9	6	F ₂	10	2	F ₁	37.9	-1.2	v ₄	76	W
788.52742	9	4	E	10	2	E	15.0	0.9	v ₄	74	W
788.83348	9	6	F ₂	10	2	F ₁	19.1	0.1	v ₄	74	W
789.17373	9	2	E	9	1	E	17.4	0.0	v ₄	76	S
789.21956	9	1	A ₂	9	1	A ₁	22.3	-1.0	v ₄	76	S
789.49558	9	3	A ₂	10	1	A ₁	42.2	-0.4	v ₄	76	W
789.83609	9	3	A ₂	10	1	A ₁	23.7	-0.4	v ₄	74	W

790.01257	4	2	F ₂	5	2	F ₁	12.2	1.4	v ₄	74	S
790.25518	9	7	F ₂	10	2	F ₁	13.4	2.7	v ₄	76	S
790.31790	10	8	F ₁	11	1	F ₂	37.6	-0.1	v ₄	76	W
790.36036	10	8	F ₂	11	1	F ₁	35.4	-0.2	v ₄	76	W
790.61847	9	6	F ₁	10	2	F ₂	45.3	-0.4	v ₄	76	W
790.63706	9	7	F ₂	10	1	F ₁	20.8	-0.3	v ₄	74	W
790.66717	10	8	F ₁	11	1	F ₂	19.5	-0.6	v ₄	74	W
790.70983	10	8	F ₂	11	1	F ₁	19.4	-0.8	v ₄	74	W
790.96352	9	6	F ₁	10	2	F ₂	18.7	-1.0	v ₄	74	W
791.32539	8	2	A ₁	9	1	A ₂	47.9	-0.8	v ₄	76	W
791.56530	8	5	F ₁	9	2	F ₂	44.0	0.0	v ₄	76	W
791.66486	8	2	A ₁	9	1	A ₂	30.2	0.2	v ₄	74	W
791.86704	8	5	F ₂	9	3	F ₁	38.2	-0.3	v ₄	76	W
791.90593	8	5	F ₁	9	2	F ₂	19.0	-0.0	v ₄	74	W
792.20922	8	5	F ₂	9	3	F ₁	23.5	-0.2	v ₄	74	W
792.30902	8	2	F ₁	8	1	F ₂	16.9	1.4	v ₄	76	S
792.35480	8	2	F ₂	8	2	F ₁	15.6	-0.3	v ₄	76	S
792.50146	8	2	A ₂	9	1	A ₁	45.4	0.1	v ₄	76	W
792.76251	9	2	A ₁	10	1	A ₂	51.1	-0.1	v ₄	76	W
792.82893	9	7	F ₁	10	1	F ₂	37.6	-0.3	v ₄	76	W
792.84634	8	2	A ₂	9	1	A ₁	24.4	-0.1	v ₄	74	W
792.85897	9	5	E	10	1	E	33.0	-0.5	v ₄	76	W
793.11543	9	2	A ₁	10	1	A ₂	27.0	-0.1	v ₄	74	W

Таблица 3.3. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\lambda,\nu'\lambda'}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ основного колебательного состояния германа (в см⁻¹)^{а,б}.

$\Omega(K, n\Gamma)$	⁷⁶ GeH ₄	⁷⁴ GeH ₄
1	2	3
2(0,A ₁)	2.695870305(528)	2.695864734(234)
4(0,A ₁)10 ⁴	- 0.3341682(330)	- 0.3341682
4(4,A ₁)10 ⁴	- 0.24753264(156)	- 0.24753264
6(0,A ₁)10 ⁸	0.114368(658)	0.114368
6(4,A ₁)10 ⁸	0.1187243(333)	0.1187243
6(6,A ₁)10 ⁸	0.0577831(104)	0.0577831

^а $(\nu\lambda) = (\nu'\lambda') = (0000, A_1)$ в таблице 3.3.

^б Значения в скобках - 1σ статистические доверительные интервалы. Параметры ⁷⁴GeH₄, представленные без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров ⁷⁶GeH₄ изотополога и были зафиксированы в подгонке.

Таблица 3.4. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\lambda,\nu'\lambda'}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ колебательного состояния (0100,E) германа (в см⁻¹)^{а,б}.

$\Omega(K, n\Gamma)$	⁷⁶ GeH ₄	⁷⁴ GeH ₄
1	2	3
0(0,A ₁)	929.9130275(120)	929.9093056(153)
2(0,A ₁)	2.695870305	2.695870305
2(2,E)10 ²	3.051146(154)	3.0515281(155)
3(3,A ₂)10 ⁴	1.80944(463)	1.80944
4(0,A ₁)10 ⁴	-0.3382202(928)	-0.3382202
4(2,E)10 ⁶	-2.02994(673)	-2.02994
4(4,A ₁)10 ⁵	-2.4450064(858)	-2.4450064
4(4,E)10 ⁶	-1.49638(965)	-1.49638
6(0,A ₁)10 ⁸	0.114368	0.114368
6(4,A ₁)10 ⁸	0.1187243	0.1187243
6(6,A ₁)10 ⁸	0.0577831	0.0577831

^а Значение $(\nu\lambda) = (\nu'\lambda') = (0100, E)$ в таблице 3.4.

^б Значения в скобках - 1 σ статистические доверительные интервалы. Параметры, представленные в столбце 2 без доверительных интервалов, были ограничены их значениями из основного колебательного состояния и были зафиксированы в подгонке. Аналогично, параметры ⁷⁴GeH₄, представленные в колонке 3 без доверительных интервалов были ограничены значениями соответствующих параметров изотополога ⁷⁶GeH₄ и были зафиксированы в подгонке.

Таблица 3.5. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\lambda,\nu'\lambda'}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ колебательного состояния (0001,F₂) германа (в см⁻¹)^{а,б}.

$\Omega(K, n\Gamma)$	⁷⁶ GeH ₄	⁷⁴ GeH ₄
1	2	3
0(0,A ₁)	820.3270025(104)	820.7118508(732)
1(1,F ₁)	7.38069370(334)	7.37317292(255)
2(0,A ₁)	2.696930760(819)	2.696932024(127)
2(2,E)10 ²	0.42000477(979)	0.42387205(143)
2(2,F ₂)10 ²	2.469295(136)	2.2469831(125)
3(1,F ₁)10 ⁴	-1.881200(667)	-1.879439(789)
3(3,F ₁)10 ⁴	-2.21249(629)	-2.21249
4(0,A ₁)10 ⁴	-0.3378212(812)	-0.3378212
4(2,F ₂)10 ⁶	-1.8768(130)	-1.8768

4(4,A ₁)10 ⁵	-2.6203003(742)	-2.6203003
5(1,F ₁)10 ⁸	1.59831(356)	1.59831
5(3,F ₁)10 ⁸	1.80981(380)	1.80981
6(0,A ₁)10 ⁸	0.118644(873)	0.118644
6(4,A ₁)10 ⁸	0.1187243	0.1187243
6(6,A ₁)10 ⁸	0.0577831	0.0577831

^a Значение $(\nu\lambda) = (\nu'\lambda') = (0001, F_2)$ в таблице 3.5.

^b См. сноску (б) к таблице 3.5.

Таблица 3.6. Спектроскопические параметры $Y_{\nu\lambda,\nu'\lambda'}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ колебательного состояния (0100,E)/(0001,F₂) кориолисова взаимодействия (в см⁻¹)^{a,b}.

$\Omega(K, n\Gamma)$	⁷⁶ GeH ₄	⁷⁴ GeH ₄
1	2	3
1(1,F ₁)	-5.19969250(157)	-5.20319458(664)
2(2,F ₂)10 ²	-4.922900(411)	-4.919207(275)
3(1,F ₁)10 ³	-0.3144712(575)	-0.3144712
3(3,F ₂)10 ⁴	0.637838(440)	0.637838
4(2,F ₂)10 ⁶	-1.1317(156)	-1.1317
4(4,F ₁)10 ⁶	-1.71376(279)	-1.71376
4(4,F ₂)10 ⁶	-1.938780(675)	-1.938780
5(1,F ₁)10 ⁸	-1.41723(673)	-1.41723
5(3,F ₁)10 ⁸	1.45888(645)	1.45888
5(3,F ₂)10 ⁹	6.2773(710)	6.2773

^a Значение $(\nu\lambda) = (0100, E)$ и $(\nu'\lambda') = (0001, F_2)$ в таблице 3.6.

^b Значения в скобках - 1 σ статистические доверительные интервалы. Параметры ⁷⁴GeH₄, представленные без доверительных интервалов, были ограничены значениями соответствующих параметров ⁷⁶GeH₄ изотополога и были зафиксированы в подгонке.

Таблица 3.7. Статистическая информация по исследованным полосам германия.

Изотопы	Полосы	Центр	J^{max}	$N_{tr.}^a$	$N_{en.}^b$	$n_{par.}^b$	$d_{rms}(10^{-4}\text{см}^{-1})$
⁷⁶ GeH ₄	ν_2	929.91303	23	805	318	30	1.86
⁷⁶ GeH ₄	ν_4	820.32700	26	1117	588		1.76
⁷⁶ GeH ₄	осн.		27			6	
⁷⁴ GeH ₄	ν_2	929.90931	21	245	163	10	2.52
⁷⁴ GeH ₄	ν_4	820.71185	24	543	457		1.79

$^{74}\text{GeH}_4$	осн.		25			1	
---------------------	------	--	----	--	--	---	--

^a $N_{tr.}$ - число переходов, отнесенных к полосе.

^б $N_{en.}$ - это число энергетических уровней верхнего колебательного состояния.

^в $n_{par.}$ - число подогнанных параметров. Для $^{74}\text{GeH}_4$ не подогнанные параметры были зафиксированы на значениях соответствующих параметров $^{76}\text{GeH}_4$.

Таблица 3.8. Вращательные энергии основного колебательного состояния $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ (в cm^{-1}).

J'	n	γ	E(M=76)	E(M=74)	J'	n'	γ'	E(M=76)	E(M=74)
0	1	A ₁	0.000000	0.000000	10	2	F ₁	296.183713	296.183100
1	1	F ₁	5.391607	5.391596	10	1	F ₂	296.077588	296.076975
2	1	E	16.173938	16.173904	10	2	F ₂	296.137875	296.137262
2	1	F ₂	16.174073	16.174040	10	3	F ₂	296.196851	296.196238
3	1	A ₂	32.346446	32.346379	11	1	A ₂	355.257086	355.256350
3	1	F ₁	32.345227	32.345160	11	1	E	355.269254	355.268519
3	1	F ₂	32.345769	32.345702	11	2	E	355.347845	355.347110
4	1	A ₁	53.902153	53.902041	11	1	F ₁	355.176351	355.175615
4	1	E	53.903778	53.903667	11	2	F ₁	355.305575	355.304839
4	1	F ₁	53.903101	53.902990	11	3	F ₁	355.352789	355.352054
4	1	F ₂	53.905808	53.905697	11	1	F ₂	355.177533	355.176798
5	1	E	80.848905	80.848738	11	2	F ₂	355.264496	355.263761
5	1	F ₁	80.842344	80.842177	11	3	F ₂	355.336457	355.335721
5	2	F ₁	80.849784	80.849617	12	1	A ₁	419.603508	419.602639
5	1	F ₂	80.844173	80.844006	12	2	A ₁	419.858995	419.858126
6	1	A ₁	113.176205	113.175971	12	1	A ₂	419.830815	419.829946
6	1	A ₂	113.163238	113.163004	12	1	E	419.604925	419.604056
6	1	E	113.159985	113.159751	12	2	E	419.782153	419.781284
6	1	F ₁	113.174178	113.173944	12	1	F ₁	419.604443	419.603574
6	1	F ₂	113.160793	113.160559	12	2	F ₁	419.726051	419.725182
6	2	F ₂	113.171883	113.171649	12	3	F ₁	419.852775	419.851906
7	1	A ₂	150.865528	150.865216	12	1	F ₂	419.717041	419.716172
7	1	E	150.873651	150.873339	12	2	F ₂	419.789769	419.788900
7	1	F ₁	150.849564	150.849252	12	3	F ₂	419.844743	419.843874
7	2	F ₁	150.878019	150.877707	13	1	A ₁	489.508938	489.507924
7	1	F ₂	150.851377	150.851065	13	1	A ₂	489.628297	489.627283
7	2	F ₂	150.870811	150.870499	13	1	E	489.496642	489.495628

8	1	A ₁	193.903423	193.903022	13	2	E	489.689212	489.688198
8	1	E	193.906071	193.905669	13	1	F ₁	489.348159	489.347146
8	2	E	193.949880	193.949479	13	2	F ₁	489.500208	489.499194
8	1	F ₁	193.905092	193.904691	13	3	F ₁	489.586994	489.585980
8	2	F ₁	193.941425	193.941024	13	4	F ₁	489.698156	489.697142
8	1	F ₂	193.931803	193.931402	13	1	F ₂	489.348905	489.347892
8	2	F ₂	193.952423	193.952022	13	2	F ₂	489.603369	489.602355
9	1	A ₁	242.374560	242.374059	13	3	F ₂	489.680084	489.679070
9	1	A ₂	242.396070	242.395568	14	1	A ₁	564.694825	564.693655
9	1	E	242.358292	242.357791	14	1	A ₂	564.397258	564.396088
9	1	F ₁	242.316247	242.315745	14	1	E	564.396404	564.395234
9	2	F ₁	242.361508	242.361007	14	2	E	564.728314	564.727144
9	3	F ₁	242.386903	242.386401	14	3	E	564.862565	564.861395
9	1	F ₂	242.317962	242.317460	14	1	F ₁	564.592940	564.591770
9	2	F ₂	242.392047	242.391546	14	2	F ₁	564.715350	564.714180
10	1	A ₁	296.164978	296.164365	14	3	F ₁	564.850085	564.848915
10	1	A ₂	296.079110	296.078497	14	1	F ₂	564.396687	564.395517
10	1	E	296.076885	296.076272	14	2	F ₂	564.586515	564.585345
10	2	E	296.189922	296.189309	14	3	F ₂	564.773253	564.772083
10	1	F ₁	296.145125	296.144512	14	4	F ₂	564.869800	564.868630
15	1	A ₁	645.335814	645.334477	18	3	E	918.421795	918.419889
15	1	A ₂	644.970977	644.969640	18	1	F ₁	917.778534	917.776629
15	2	A ₂	645.366892	645.365555	18	2	F ₁	918.091110	918.089205
15	1	E	644.979152	644.977815	18	3	F ₁	918.344669	918.342764
15	2	E	645.223164	645.221827	18	4	F ₁	918.665042	918.663137
15	1	F ₁	644.735295	644.733958	18	1	F ₂	917.348806	917.346900
15	2	F ₁	645.125763	645.124426	18	2	F ₂	917.775678	917.773772
15	3	F ₁	645.237194	645.235857	18	3	F ₂	918.275431	918.273526
15	4	F ₁	645.349299	645.347962	18	4	F ₂	918.443862	918.441957
15	1	F ₂	644.735719	644.734382	18	5	F ₂	918.655314	918.653409
15	2	F ₂	644.976266	644.974929	19	1	A ₁	1019.924199	1019.922082
15	3	F ₂	645.154056	645.152719	19	1	A ₂	1019.203562	1019.201445
15	4	F ₂	645.359004	645.357667	19	2	A ₂	1020.092454	1020.090337
16	1	A ₁	730.350393	730.348877	19	1	E	1019.206860	1019.204743
16	2	A ₁	731.029578	731.028063	19	2	E	1019.825133	1019.823016
16	1	A ₂	730.880936	730.879421	19	3	E	1020.335156	1020.333039
16	1	E	730.350861	730.349346	19	1	F ₁	1018.698866	1018.696749
16	2	E	730.840933	730.839418	19	2	F ₁	1019.577535	1019.575418
16	3	E	731.158099	731.156584	19	3	F ₁	1019.846580	1019.844463
16	1	F ₁	730.350704	730.349189	19	4	F ₁	1020.017708	1020.015591
16	2	F ₁	730.648739	730.647223	19	5	F ₁	1020.344419	1020.342302
16	3	F ₁	730.999496	730.997980	19	1	F ₂	1018.698982	1018.696865

16	4	F ₁	731.147827	731.146312	19	2	F ₂	1019.205746	1019.203629
16	1	F ₂	730.644082	730.642566	19	3	F ₂	1019.594399	1019.592282
16	2	F ₂	730.851156	730.849641	19	4	F ₂	1020.057197	1020.055080
16	3	F ₂	730.971611	730.970096	19	5	F ₂	1020.325474	1020.323357
16	4	F ₂	731.167861	731.166345	20	1	A ₁	1125.259813	1125.257473
17	1	A ₁	821.588940	821.587235	20	2	A ₁	1126.774992	1126.772653
17	1	A ₂	821.967857	821.966152	20	1	A ₂	1126.322145	1126.319806
17	1	E	821.583353	821.581648	20	1	E	1125.259936	1125.257596
17	2	E	822.040644	822.038939	20	2	E	1126.301046	1126.298706
17	3	E	822.264838	822.263134	20	3	E	1126.914542	1126.912202
17	1	F ₁	821.227019	821.225314	20	4	E	1127.277972	1127.275633
17	2	F ₁	821.585161	821.583456	20	1	F ₁	1125.259895	1125.257555
17	3	F ₁	821.831848	821.830143	20	2	F ₁	1125.854751	1125.852412
17	4	F ₁	822.091787	822.090083	20	3	F ₁	1126.652702	1126.650362
17	5	F ₁	822.273266	822.271561	20	4	F ₁	1126.875507	1126.873167
17	1	F ₂	821.227246	821.225541	20	5	F ₁	1127.268030	1127.265690
17	2	F ₂	821.851314	821.849609	20	1	F ₂	1125.853069	1125.850729
17	3	F ₂	822.015217	822.013513	20	2	F ₂	1126.307597	1126.305257
17	4	F ₂	822.253080	822.251375	20	3	F ₂	1126.610719	1126.608379
18	1	A ₁	918.074155	918.072249	20	4	F ₂	1126.969200	1126.966860
18	2	A ₁	918.673467	918.671561	20	5	F ₂	1127.286178	1127.283838
18	1	A ₂	917.348969	917.347064	21	1	A ₁	1237.704836	1237.702262
18	2	A ₂	918.643570	918.641665	21	2	A ₁	1239.460762	1239.458188
18	1	E	917.348724	917.346819	21	1	A ₂	1238.590763	1238.588189
18	2	E	918.101055	918.099150	21	2	A ₂	1239.486503	1239.483929
21	1	E	1237.702945	1237.700371	23	2	F ₂	1476.931645	1476.928570
21	2	E	1238.656468	1238.653894	23	3	F ₂	1477.662249	1477.659174
21	3	E	1239.071932	1239.069359	23	4	F ₂	1478.643528	1478.640453
21	1	F ₁	1237.013333	1237.010759	23	5	F ₂	1478.966013	1478.962938
21	2	F ₁	1237.703572	1237.700998	23	6	F ₂	1479.571893	1479.568818
21	3	F ₁	1238.234221	1238.231648	24	1	A ₁	1603.234252	1603.230909
21	4	F ₁	1238.847660	1238.845086	24	2	A ₁	1606.147713	1606.144371
21	5	F ₁	1239.102409	1239.099835	24	3	A ₁	1607.469790	1607.466447
21	6	F ₁	1239.470210	1239.467636	24	1	A ₂	1605.112387	1605.109045
21	1	F ₂	1237.013391	1237.010817	24	2	A ₂	1607.449546	1607.446203
21	2	F ₂	1238.245103	1238.242530	24	1	E	1603.234280	1603.230938
21	3	F ₂	1238.631350	1238.628776	24	2	E	1605.104132	1605.100789
21	4	F ₂	1238.993626	1238.991052	24	3	E	1606.280425	1606.277082
21	5	F ₂	1239.478721	1239.476148	24	4	E	1606.825805	1606.822463
22	1	A ₁	1355.354332	1355.351513	24	1	F ₁	1603.234271	1603.230928
22	2	A ₁	1356.494341	1356.491522	24	2	F ₁	1604.270615	1604.267273
22	1	A ₂	1353.940270	1353.937451	24	3	F ₁	1605.771944	1605.768601

22	2	A ₂	1356.320179	1356.317360	24	4	F ₁	1606.230101	1606.226759
22	1	E	1353.940210	1353.937391	24	5	F ₁	1606.753619	1606.750277
22	2	E	1355.367466	1355.364647	24	6	F ₁	1607.463398	1607.460056
22	3	E	1356.114094	1356.111275	24	1	F ₂	1604.270118	1604.266776
22	4	E	1356.912872	1356.910053	24	2	F ₂	1605.106839	1605.103496
22	1	F ₁	1354.736448	1354.733629	24	3	F ₂	1605.741723	1605.738380
22	2	F ₁	1355.362945	1355.360126	24	4	F ₂	1606.476665	1606.473322
22	3	F ₁	1355.856395	1355.853576	24	5	F ₂	1606.862701	1606.859358
22	4	F ₁	1356.454866	1356.452047	24	6	F ₂	1607.456667	1607.453324
22	5	F ₁	1356.904790	1356.901971	25	1	A ₁	1736.731639	1736.728018
22	1	F ₂	1353.940230	1353.937411	25	2	A ₁	1739.706024	1739.702403
22	2	F ₂	1354.735518	1354.732699	25	1	A ₂	1738.415565	1738.411943
22	3	F ₂	1355.810365	1355.807546	25	2	A ₂	1739.871268	1739.867647
22	4	F ₂	1356.150734	1356.147915	25	1	E	1736.731101	1736.727480
22	5	F ₂	1356.407031	1356.404212	25	2	E	1738.454045	1738.450423
22	6	F ₂	1356.920714	1356.917895	25	3	E	1739.327023	1739.323402
23	1	A ₁	1478.255439	1478.252364	25	4	E	1740.540057	1740.536436
23	1	A ₂	1476.930964	1476.927889	25	1	F ₁	1735.559822	1735.556200
23	2	A ₂	1478.766065	1478.762989	25	2	F ₁	1736.731280	1736.727659
23	1	E	1476.931987	1476.928912	25	3	F ₁	1737.684814	1737.681193
23	2	E	1478.195633	1478.192558	25	4	F ₁	1738.952857	1738.949236
23	3	E	1479.014376	1479.011301	25	5	F ₁	1739.381448	1739.377827
23	4	E	1479.579647	1479.576572	25	6	F ₁	1739.779934	1739.776313
23	1	F ₁	1476.020680	1476.017605	25	7	F ₁	1740.546116	1740.542494
23	2	F ₁	1477.655170	1477.652095	25	1	F ₂	1735.559835	1735.556214
23	3	F ₁	1478.212954	1478.209879	25	2	F ₂	1737.688991	1737.685370
23	4	F ₁	1478.572429	1478.569354	25	3	F ₂	1738.440384	1738.436763
23	5	F ₁	1479.069197	1479.066122	25	4	F ₂	1739.057576	1739.053955
23	6	F ₁	1479.586622	1479.583547	25	5	F ₂	1739.830043	1739.826422
23	1	F ₂	1476.020708	1476.017632	25	6	F ₂	1740.533886	1740.530264
26	1	A ₁	1875.374429	1875.370518	27	2	A ₁	2022.230675	2022.226463
26	2	A ₁	1877.546368	1877.542457	27	1	A ₂	2016.932865	2016.928653
26	1	A ₂	1872.975628	1872.971717	27	2	A ₂	2020.325579	2020.321367
26	2	A ₂	1877.002574	1876.998663	27	3	A ₂	2022.245447	2022.241236
26	1	E	1872.975615	1872.971704	27	1	E	2016.933141	2016.928929
26	2	E	1875.379193	1875.375282	27	2	E	2019.138566	2019.134354
26	3	E	1876.862351	1876.858441	27	3	E	2020.562508	2020.558296
26	4	E	1877.964807	1877.960897	27	4	E	2021.297403	2021.293191
26	5	E	1878.804692	1878.800781	27	1	F ₁	2015.459312	2015.455100
26	1	F ₁	1874.293008	1874.289097	27	2	F ₁	2018.155880	2018.151668
26	2	F ₁	1875.377593	1875.373682	27	3	F ₁	2019.147155	2019.142944
26	3	F ₁	1876.255926	1876.252016	27	4	F ₁	2019.879075	2019.874863

26	4	F ₁	1877.424620	1877.420709	27	5	F ₁	2020.754215	2020.750003
26	5	F ₁	1877.915012	1877.911101	27	6	F ₁	2021.336292	2021.332081
26	6	F ₁	1878.799028	1878.795117	27	7	F ₁	2022.235743	2022.231532
26	1	F ₂	1872.975619	1872.971708	27	1	F ₂	2015.459318	2015.455107
26	2	F ₂	1874.292750	1874.288839	27	2	F ₂	2016.933049	2016.928837
26	3	F ₂	1876.233741	1876.229830	27	3	F ₂	2018.158285	2018.154073
26	4	F ₂	1876.898914	1876.895003	27	4	F ₂	2019.945637	2019.941426
26	5	F ₂	1877.323508	1877.319597	27	5	F ₂	2020.479597	2020.475386
26	6	F ₂	1878.015887	1878.011976	27	6	F ₂	2021.236676	2021.232464
26	7	F ₂	1878.810045	1878.806134	27	7	F ₂	2022.240664	2022.236453
27	1	A ₁	2019.165347	2019.161136					

Насыщенные линии не использовались в результате решения обратной спектроскопической задачи. Слабые линии использовались в подгонке с весом 1. Было определено 36 параметров (6 параметров основного колебательного состояния и 30 параметров диады): это 6, 7 и 13 параметров основного, (0100,E) и (0001,F₂) колебательных состояний, соответственно, и 10 параметров, описывающих кориолисово взаимодействие между состояниями (0100,E) и (0001,F₂). Полученные параметры представлены в колонке 2 таблиц 3.3-3.6 вместе с их 1 σ статистическими доверительными интервалами. Набор из 36 параметров воспроизводит исходные 1922 экспериментальные положения линий изотополога ⁷⁶GeH₄ со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 1.81 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($d_{\text{rms}} = 1.76 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для полосы ν_4 и $d_{\text{rms}} = 1,86 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для полосы ν_2), что сравнимо с экспериментальными неопределенностями (см. статистическую информацию в таблице 3.7). Значения вращательных энергий основного колебательного состояния для изотопологов ⁷⁶GeH₄ (колонка 2) и ⁷⁴GeH₄ (колонка 3), рассчитанные с использованием параметров из таблицы 3.3, приведены в таблице 3.8.

Следует сказать несколько слов о процедуре подгонки. В процессе интерпретации переходов нам удалось получить из анализа экспериментальных данных более 100 комбинационных разностей основного состояния (GSCD) для молекулы ⁷⁶GeH₄ и более 20 GSCD для молекулы

$^{74}\text{GeH}_4$. Любая из GSCD была определена на основе переходов из различных вращательных состояний основного состояния в конкретное верхнее колебательно-вращательное состояние (0001) или (0100) колебательных состояний. Конечно, в отличие от асимметричных или симметричных типов молекул, обычно только одна линия среди переходов-партнеров в конкретном GSCD является достаточно сильным "разрешенным переходом". Остальные являются слабыми "запрещенными переходами". Однако все они хорошо выражены в экспериментальных спектрах, и соответствующие комбинационные разности основного состояния могут быть определены без сомнения. Полученного числа комбинационных разностей оказалось более чем достаточно для правильного определения шести вращательных параметров основного состояния. Говоря о параметрах диады (см. табл. 11), как было отмечено в работе [190] (см. также Ref. [190] (см. также [191]), существует 19 квазилинейных связей между 62 параметрами верхнего состояния. Это означает, что в общем случае число независимых параметров равно 43. В настоящем исследовании число подогнанных параметров верхних состояний составило 30 для $^{76}\text{GeH}_4$ и только 10 для $^{74}\text{GeH}_4$ (что намного меньше 43).

Результат аналогичной подгонки переходов, отнесенных к изотопологу $^{74}\text{GeH}_4$, показан в столбце 3 табл. 13-16. Поскольку величина отношения $(M_{76}-M_{74})/M_{76}$ очень мала, можно ожидать, что различия между абсолютными значениями спектроскопических параметров одного типа изотопологов $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ будут ненулевыми только для самых больших параметров. По этой причине значения большинства параметров изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ были зафиксированы в подгонке к значениям соответствующих параметров $^{76}\text{GeH}_4$ (они представлены в таблицах 3.3-3.6 без доверительных интервалов). Окончательный набор из 11 подогнанных параметров (1 параметр основного состояния) представлен в столбце 3 таблиц 3.3-3.6 и воспроизводит исходные 788 переходов ($J^{\max} = 24$) изотополога $^{74}\text{GeH}_4$ с $d_{\text{rms}} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($d_{\text{rms}} = 1.79 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для полосы ν_4 и $d_{\text{rms}} = 2.52 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для полосы ν_2). Следует

также отметить, что параметры таблиц 3.3-3.6 имеют тот же смысл, что и параметры, используемые в пакете программ XTDS только за одним исключением: параметры $Y_{\nu\nu',\nu'\gamma'}^{\Omega(K,A_1)}$ в нашем случае являются реальными спектроскопическими параметрами соответствующего колебательного состояния, а аналогичные параметры в программном пакете XTDS являются инкрементами к параметрам нижней полиады (см., например, [162]).

Чтобы читатель мог судить о качестве результатов, на рис. 18 показаны невязки подгонки для положений линий в зависимости от квантового числа J. На рис. 19 представлена диаграмма рассчитанных восстановленных энергетических уровней для диады $^{76}\text{GeH}_4$, определяемых уравнением

$$E_{J\nu\nu'}^{\text{red.}}/hc = E_{J\nu\nu'}/hc - B_{g\nu}J(J+1) + D_{g\nu}J^2(J+1)^2 - \dots \quad (11)$$

На рисунке 20 показано сравнение экспериментального спектра для диады (верхняя часть рисунка 20) и синтетического спектра (нижняя часть рисунка 20), ограниченного на основе параметров, полученных в настоящем исследовании. На всех рисунке 18-20 видно более чем удовлетворительное соответствие между экспериментальными и теоретическими результатами.

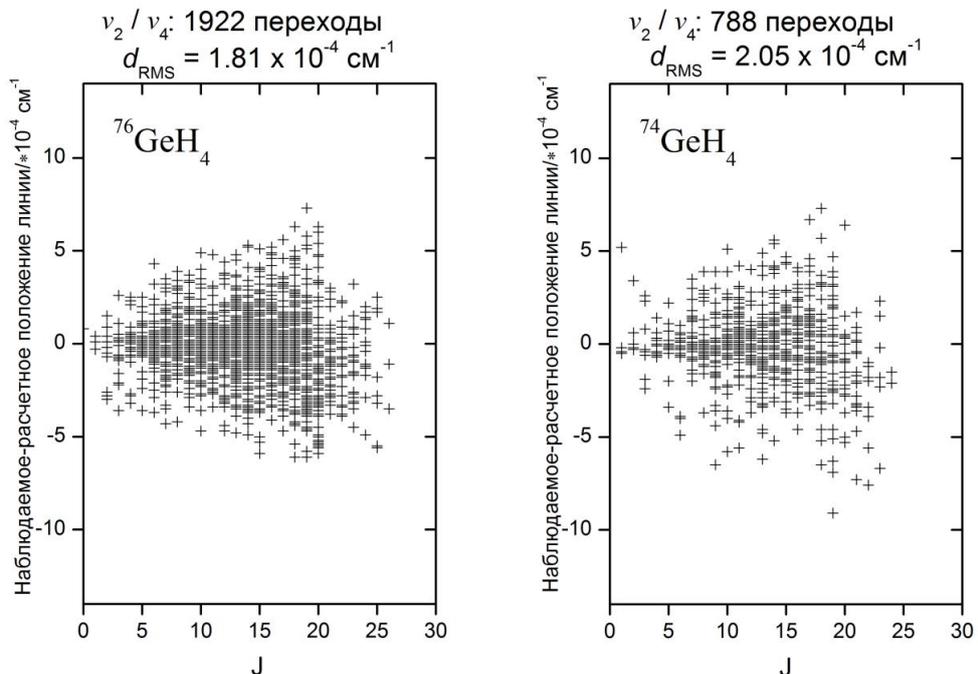


Рисунок 18 - Наблюдаемые-вычисленные положения линий и статистика подгонки для диады ν_2/ν_4 изотопологов $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$.

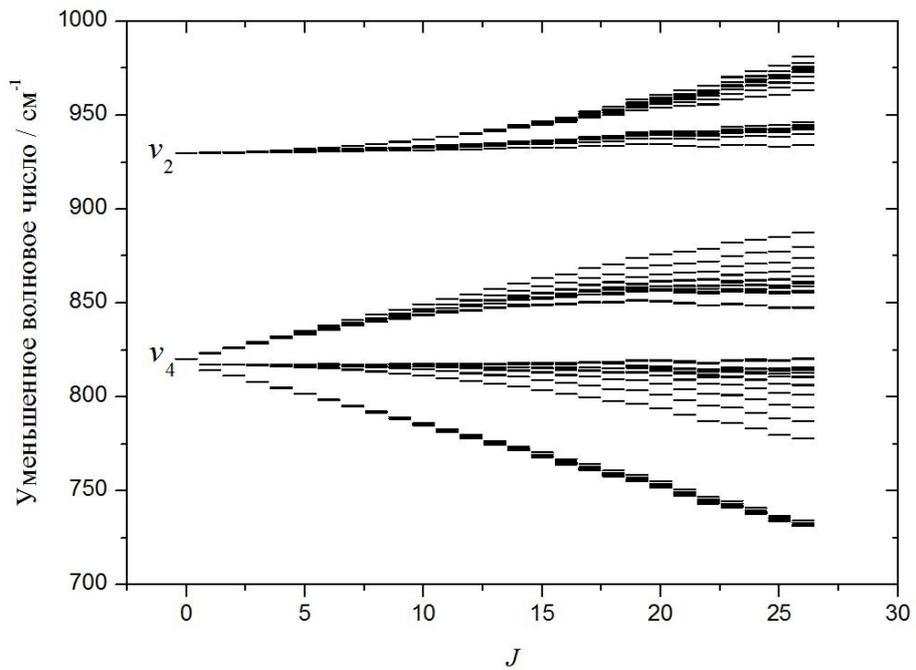


Рисунок 19 - Рассчитанные восстановленные уровни энергии для диады $^{76}\text{GeH}_4$ (см. текст подробнее).

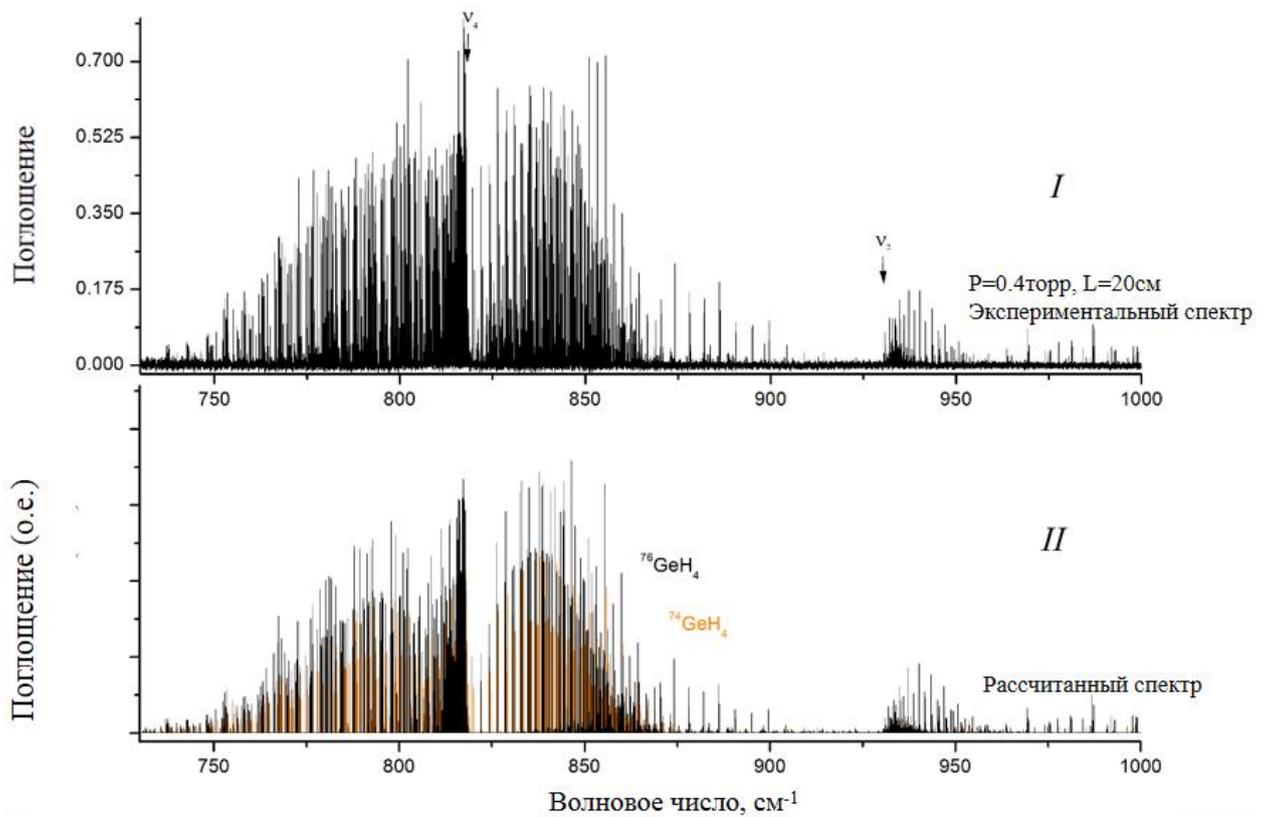


Рисунок 20 - Экспериментальные (I) и смоделированные (II) спектры диады изотопологов $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$. Экспериментальные условия для спектра I: длина пути поглощения 20 см; комнатная температура; число сканирований - 1000; давление образца - 0,4 Торр. Моделируемый спектр: линии положения были

рассчитаны с использованием параметров, полученных в результате подгонки, и представлены в таблицах 3.3-3.6.

3.5. Заключение

Были зарегистрированы ИК-Фурье спектр высокого разрешения $^{76}\text{GeH}_4$ с небольшим количеством $^{74}\text{GeH}_4$ (88,1% $^{76}\text{GeH}_4$ и 11,5% $^{74}\text{GeH}_4$ в образце) в области диады, ν_2/ν_4 . В результате интерпретации экспериментальных переходов 1922 линии со значением $J^{\max} = 26$ и 788 линий со значением $J^{\max} = 24$ были отнесены к изотопологам $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$, соответственно. Анализ переходов проводился на основе специально разработанного кода SPHETOM. Набор из 36 спектроскопических параметров воспроизводит положения линии 1922 $^{76}\text{GeH}_4$ с $d_{\text{rms}} = 1.81 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Аналогично, дополнительный набор из 11 определенных параметров воспроизводит 788 положений линий $^{74}\text{GeH}_4$ с $d_{\text{rms}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

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

Студенту:

Группа	ФИО
150Б95	Хань Тай

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	03.03.02 «Физика»

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Затраты на сырьё, размер окладов, затраты на электроэнергию, амортизационные расходы</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	– Согласно проектной документации. Районный коэффициент 1.3
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	– Отчисления во внебюджетные фонды 30%

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	– Потенциальные потребители результатов исследования; – проведение анализа конкурентоспособности.
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	– цели и результаты проекта; – организационная структура проекта.
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	– структура работ в рамках научного исследования; – разработка графика проведения научного исследования; – бюджет научно-технического исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> 1. Оценка конкурентоспособности НИ; 2. SWOT- анализ; 3. Диаграмма Ганта; 4. Бюджет затрат научно-технического исследования 5. Основные показатели эффективности НИ
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	10.04.2023
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М. В.	к.э.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Хань Тай		

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Темой настоящей ВКР является: исследование спектров молекул типа сферического волчка.

Основная цель этого раздела - оценить перспективы развития и спланировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, предлагаемого в рамках плана исследований. Коммерческая ценность зависит не только от наличия более высоких технических характеристик в конкурентной разработке, но и от того, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы - будет ли продукт востребован на рынке, какова будет цена, каков будет бюджет научных исследований и сколько времени это займет беритесь за то, чтобы вывести разработанный продукт на рынок.

В данном разделе рассматриваются следующие задачи:

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

Работа позволила провести спектральный анализ молекул с высоким разрешением и получить соответствующие спектроскопические параметры, которые играют важную роль в определении содержания этих молекул в атмосфере и на других планетах и заполнение базы данных. Потребители данной работы - исследователи спектров атмосферы земли и других планет.

4.2. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.2.1. Анализ конкурентных технических решений

За исключением исследований на аналогичные темы, проводимых в исследовательских лабораториях наших партнеров, замену таким исследованиям найти невозможно.

4.2.2. SWOT-анализ

SWOT – Strengths, Weaknesses, Opportunities Threats (сильные, слабые стороны, возможности, угрозы) – это комплексный анализ исследовательского проекта.

SWOT – анализ дает возможность определить и структурировать сильные и слабые стороны предстоящего исследования, а также потенциальные возможности и угрозы. Для этого он сравнивает внутренние сильные и слабые стороны проекта с возможностями рынка. На основе SWOT-анализа можно сделать выводы о дальнейшем развитии научной работы, что в конечном итоге позволяет рационально распределить ресурсы по сегментам рынка.

В целом, процедура SWOT – анализа может быть сведена к заполненной матрице, так называемой "матрице SWOT – анализа". Для этого необходимо внести сильные и слабые стороны проекта в соответствующие ячейки матрицы, что в свою очередь помогает определить рыночные возможности и угрозы.

Сильные стороны проекта заключаются в том, что он делает хорошо, или в некоторых особенностях, которые обеспечивают дополнительные возможности. Сильными сторонами могут быть имеющийся опыт, доступ к уникальным ресурсам, наличие передовых технологий и современного оборудования, высококвалифицированные исследователи, уникальные результаты и т.д.

Слабая сторона проекта – это отсутствие чего-то, что важно для работы проекта или что еще не удалось реализовать по сравнению с другими проектами, что ставит участников научной работы в невыгодное положение. Примерами слабых сторон являются недостаток финансирования, ресурсов или низкий уровень оснащения.

Рыночные возможности – это благоприятные условия, которыми могут воспользоваться участники проекта. Примерами рыночных возможностей являются ухудшение позиций ваших конкурентов, всплеск интереса научного сообщества к исследуемой проблеме, появление новых технологий для производства вашего продукта и т.д. Следует отметить, что возможности с точки зрения SWOT – анализа – это не все, что существует на рынке, а только те, которые доступны участникам проекта.

Рыночные угрозы – события, наступление которых может оказать негативное влияние на исследование проекта. Примеры рыночных угроз: выход на рынок новых конкурентов, изменение курса валют и связанное с этим увеличение стоимости оборудования и т.д.

Используя матрицу взаимодействия (19), становится легче понять различные комбинации связей SWOT. Полученная матрица может быть использована как одна из основ для оценки возможностей стратегического выбора. Для анализа интерактивных таблиц удобно представить их в определенной форме, в которой записаны связанные слабые стороны и возможности, или сильные стороны и возможности, и т.д. : B1C1C2C3; B2C1C2C3. Каждая из записей представляет возможные способы реализации проекта. В таблице факторы отмечены следующим образом: соответствие слабых сторон возможностям со знаком минус «-»; соответствие сильных сторон возможностям знаком плюс «+»; при возникновении сомнений в выборе знака обозначается знаком «0».

Таблица 4.1. Интерактивная матрица работы.

Сильные стороны проекта

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

Итоговая матрица для SWOT - анализа представлена в магистерской диссертации (таблица 4.2). Результаты SWOT - анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках исследовательского проекта.

Таблица 4.2. SWOT - анализ.

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>C1. Наличие бюджетного финансирования</p> <p>C2. Актуальность тематики</p> <p>C3. Высокая точность полученных результатов</p> <p>C4. Использование собственной разработки программного обеспечения</p> <p>C5. Оригинальность решения поставленной задачи</p> <p>C6. Наличие всех материалов для исследования</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Сложность исследования</p> <p>Сл2. Недостаток экспериментального оборудования</p> <p>Сл3. Программное обеспечение с закрытым исходным кодом</p> <p>Сл4. Узконаправленные исследования</p> <p>Сл5. Долгое ожидание результатов спектроскопического анализа</p>
--	--	---

<p>Возможности:</p> <p>V1. Отсутствие конкурентных исследований по подобной тематике</p> <p>V2. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров</p> <p>V3. Возможность появления новых методов анализа, расчета и моделирования</p> <p>V4. Расширение лаборатории</p> <p>V5. Высокая стоимость результатов исследования</p>	<p>– Возможность снижения стоимость производимого исследования и тем самым получение экологичности технологии</p> <p>– Продолжение расширения лаборатории</p> <p>– Сотрудничество с иностранными коллегами позволяет расширить область знаний, повысить квалификацию персонала, найти новых потенциальных потребителей результатов спектроскопии высокого разрешения.</p>	<p>– Нужно развивать новые методы исследования, для того чтобы уменьшить трудоёмкость работы.</p> <p>– Интерес зарубежных партнеров предоставляет доступ к коллективным исследованиям, доп. финансированию и доступ к большому количеству экспериментальных установок.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на результаты исследования</p> <p>У2. Появление конкурирующих исследований</p> <p>У3. Задержки финансирования</p> <p>У4. Ограничение точности эксперимента</p> <p>У5. Повышение издержек</p>	<p>Заявленная экономичность и энергоэффективность может быть не оправдана при отсутствии спроса на новые технологии и несвоевременном финансировании научного исследования. Хотя тематика исследований актуальна в настоящее время, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи молекулярной спектроскопии высокого разрешения.</p> <p>–</p>	<p>Отсутствие необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые данные. Поэтому мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами.</p> <p>–</p>

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

4.3. Планирование научно-технического исследования

4.3.1. Структура работ в рамках научного исследования

Планирование последовательности группы исследований, которые необходимо провести:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;

- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для того чтобы определить общее содержание работы, уточнить цели и последовательность действий, которые необходимо разработать, необходимо составить график выполнения НИОКР.

Таблица 4.3. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей.

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

4.3.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении исследований трудозатраты составляют большую часть стоимости разработки, поэтому определение трудоемкости предстоящей работы является важным этапом в процессе расчета затрат.

Для определения ожидаемой (средней) трудоемкости используется следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5}, \quad (58)$$

где $t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни;
 $t_{\text{min}i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни;
 $t_{\text{max}i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Зная значение ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность выполнения каждого i -го задания в рабочий день T_{pi} с учетом параллельного выполнения заданий разными исполнителями. Этот расчет позволяет определить размер заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i}, \quad (59)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, рабочие дни;
 $t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;
 $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

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

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (60)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;
 T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;
 $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (61)$$

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

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

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

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

Таблица 4.4. Временные показатели проведения научного исследования.

№	Название работ	Трудоёмкость работ						Исполнители		Т _р , раб. дн.		Т _р , кал. дн.	
		t _{min} , чел.-дн.		t _{max} , чел.-дн.		T _{ож} , чел.-дн.		Р	И	Р	И	Р	С
		Р	И	Р	И	Р	И						
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	2	-	5	-	3,2	-	+	-	3,2	-	3,2	-
2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	3	-	5	-	3,8	-	+	-	3,8	-	4	-
3	Выбор методов исследования	6	6	12	12	9,6	9,6	+	+	9,6	9,6	6	6
4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	-	12	-	16	-	14,8	-	+	-	14,8	-	17
5	Проведение полуэмпирических исследований	-	50	-	63	-	55,2	-	+	-	55,2	-	71
6	Обработка полученных результатов	-	6	-	11	-	7,4	-	+	-	7,4	-	9
7	Оценка правильности полученных результатов	9	9	12	12	10	10	+	+	10	10	12	12

8	Оформление пояснительной записки	5	18	10	17	7	23,4	+	+	3,8	13,2	5	17
---	----------------------------------	---	----	----	----	---	------	---	---	-----	------	---	----

Примечание: Р – научный руководитель, С – студент.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 4.5).

Таблица 4.5. Календарный план-график проведения НИОКР.

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

р – руководитель - ▬ – инженер - . ■

4.4. Бюджет научного исследования

При планировании бюджета на научно-исследовательскую работу учитываются все виды расходов, связанных с реализацией исследования. В данной работе используются следующие группы затрат по следующим статьям:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- стоимость специального оборудования для проведения экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

4.4.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования

При планировании бюджета научных исследований следует иметь в виду, что необходимо обеспечить полное и достоверное отражение всех видов программных затрат, необходимых при выполнении научных исследований. В процессе составления бюджета программные расходы должны быть сгруппированы по статьям (стоимость материалов, относимых на счет НТИ, стоимость оборудования, предназначенного для научной (экспериментальной) работы, основная заработная плата исполнителей темы и другие статьи расходов), которые приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Материальные затраты.

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

4.4.2. Расчет амортизации специального оборудования

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

Таблица 4.7. Затраты на оборудование.

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

Норма амортизации определяется по следующей формуле:

$$H_A = \frac{1}{n} \quad (62)$$

где n – срок полезного использования в годах.

Амортизация определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{H_A \cdot I}{12} \cdot m, \quad (63)$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.;

m – время использования, мес.

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

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

Общую сумму амортизационных отчислений находим следующим образом:

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

4.4.3. Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы

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

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (64)$$

где $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 4.8).

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_д} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.}, \quad (65)$$

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

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_д} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}. \quad (66)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_д) k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (67)$$

– для студента:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_д) k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.}, \quad (68)$$

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

Таблица 4.8. Баланс рабочего времени.

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52/14	104/14
- выходные дни		
- праздничные дни		

Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48/5	24/10
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 4.9. Расчет основной заработной платы исполнителей.

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

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 28988,6 = 4348,3 \text{ руб.} \quad (69)$$

– для студента:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 119402,4 = 17910,4 \text{ руб.}, \quad (70)$$

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

4.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (28988,6 + 4348,3) = 10001,1 \text{ руб.} \quad (71)$$

– для инженера:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (119402,4 + 17910,4) = 41193,8 \text{ руб.}, \quad (72)$$

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

4.4.5 Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя следующие расходы: печать ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи и т.д. Сумма

5 статьи затрат, рассчитанных выше, приведена в таблице ниже и используются для расчета накладных расходов.

Таблица 4.10. Группировка затрат по статьям.

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

Величина накладных расходов определяется по формуле :

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{нр}, \quad (73)$$

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

4.4.6 Бюджетная стоимость

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ «Исследование спектров молекул типа сферического волчка» по форме, приведенной в таблице 4.11.

Таблица 4.11. Группировка затрат по статьям.

№	Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1	Материальные затраты НИР	8 290	Пункт 4.2.3.1
2	Затраты на специальное оборудование	30 000	Пункт 4.2.3.2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	148 391	Пункт 4.2.3.3
4	Затраты по	22 258,7	Пункт 4.2.3.3

	дополнительной заработной плате исполнителей темы		
5	Отчисления во внебюджетные фонды	51 194,9	Пункт 4.2.3.4
6	Накладные расходы	49 776,6	Пункт 4.2.3.5
Бюджет затрат НИР	309 911,2	Сумма ст. 1- 6	

4.5. Ресурсоэффективность

Определение выгод основано на расчете комплексных показателей выгод от научных исследований. Он основан на определении двух величин: финансовой эффективности и эффективности использования ресурсов.

Комплексный показатель финансовой эффективности научных исследований получается в процессе оценки бюджета затрат трех методов выполнения научных исследований. Для этого за основу расчета принимается наибольший комплексный показатель достижения технических проблем, с которым связывается финансовая стоимость всех методов выполнения.

Комплексные финансовые показатели развития определяются по следующей формуле:

$$I_{\text{ФИНР}}^{\text{ИСП}i} = \frac{\Phi_{Pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (74)$$

где Φ_{Pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Комплексный показатель эффективности использования ресурсов различных планов реализации объекта исследования можно определить по формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (75)$$

Таблица 4.12. Весовой коэффициент и бальная оценка разработки при разных критерий.

Критерии	Весовой коэффициент	Бальная оценка разработки
	115	

1. Безопасность	0,25	5
2. Надежность	0,25	5
3. Удобство в эксплуатации	0,20	4
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,20	4
5. Ремонтпригодность	0,10	3
Итого:	1,00	4,4

Для разрабатываемого проекта интегральный показатель ресурсоэффективности:

$$I_{pi} = 0,25 \cdot 5 + 0,25 \cdot 5 + 0,20 \cdot 4 + 0,20 \cdot 4 + 0,10 \cdot 3 = 4,4 \quad (76)$$

4.6. Выводы по разделу

В результате решения поставленных в разделе задач можно сделать следующие выводы:

1. при анализе возможных конкурирующих технических решений было установлено, что другого способа проведения исследований инфракрасной спектроскопии высокого разрешения не существует;

2. в процессе планирования этапа выполнения работы для научного руководителя и студента был разработан график, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителя. Было определено следующее: общее количество дней работы по внедрению - 102; общее количество дней работы студента - 98; общее количество дней работы руководителя - 20;

3. для оценки стоимости проекта был установлен бюджет проекта в размере 309 911,2 рублей.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа		ФИО	
150Б95		Хань Тай	
Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	03.03.02 Физика конденсированного состояния

Тема ВКР:

Исследование спектров молекул типа сферического волчка	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p><i>Объект исследования:</i> молекулы типа сферического волчка</p> <p><i>Область применения:</i> астрофизика, планетология</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория</p> <p><i>Размеры помещения климатическая зона*):</i> 5.3*4.7м</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> персональный компьютер</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> анализ и моделирование спектров с помощью компьютерного программного обеспечения</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения/при эксплуатации :</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>ТК РФ Статья 92. Сокращенная продолжительность рабочего времени;</p> <p>ТК РФ Статья 116. Ежегодные дополнительные оплачиваемые отпуска;</p> <p>ТК РФ Статья 108. Перерывы для отдыха и питания;</p> <p>ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</p>
<p>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения/при эксплуатации :</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора 	<p>Опасные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Электробезопасность; 2. Факторы пожарной и взрывной природы. <p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Отклонение показателей микроклимата; 2. Недостаточная освещенность рабочей зоны; 3. Превышение уровня шума; 4. Повышенный уровень электромагнитные поля. <p>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов: применить звукопоглощающее покрытие стен, экранировку рабочего места и установить менее шумный кондиционер; применить антистатическую обувь, антистатический халат,</p>

	<p>заземляющие браслеты.</p> <p>Расчет: расчет системы искусственного освещения, световой поток светильника.</p>
<p>3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения/при эксплуатации</p>	<p>Лаборатория является не производственной, а это означает, что отсутствует производственный мусор (в том числе и пожароопасный, и вредный для окружающей среды).</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при эксплуатации</p>	<p>Возможные ЧС: Природные катастрофы (наводнения, цунами, ураган, морозы, диверсия и т.д.); Геологические воздействия (землетрясения, оползни, обвалы, провалы территории и т.д.); Техногенные аварии (отказ систем безопасности; нарушение контроля и управления цепной ядерной реакции в активной зоне реактора; тепловой взрыв с выбросом радиоактивных веществ, пожар) Наиболее типичная ЧС: сильные морозы и диверсия.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

20.04.2023

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Сечин А.И.	д.ф.-м.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Хань Тай		

Глава 5. Социальная ответственность

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

Решения, которые будут разработаны в этой статье, могут быть использованы для расширения существующей базы спектральных параметров высокого разрешения, что может помочь получить больше информации о конкретном газосодержании атмосферы Земли, Сатурна, Юпитера и других планетарных атмосфер. Реальные и потенциальные пользователи включают различные институты атмосферных исследований, спектроскопические лаборатории и других лиц, которым нужны оптические параметры, приведенные в этой статье.

В данном разделе в качестве предмета анализа рассматривается лаборатория, которая является учебной аудиторией. Это связано с тем, что работа, которую выполняют сотрудники, является теоретической. Для выполнения научных исследований сотрудникам требуется только стационарный компьютер или ноутбук. Это исследование имеет большое значение для общества и способствовало развитию спектроскопии.

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Основой законодательства в области обеспечения безопасности жизнедеятельности является Конституция (Основной закон государства), и

любой закон, принимаемый Российской Федерацией, не должен ей противоречить.

К другим источникам законодательства в области безопасности жизнедеятельности относятся: Федеральные законы; Указы Президента Российской Федерации; Постановления Правительства Российской Федерации; Приказы, директивы, инструкции, наставления и другие нормативные акты министерств и ведомств; Правовые акты субъектов Российской Федерации и муниципальных образований (указы, постановления); Приказы (распоряжения) руководителя.

В России разработаны законы, ограничивающие взаимоотношения между организациями и работниками по вопросам оплаты труда, порядка выполнения работ и социальных отношений, а также регулирующие труд женщин, детей и инвалидов.

Закон предусматривает, что продолжительность рабочей недели не должна превышать 40 часов. Для работников в возрасте до 16 лет - не более 24 часов в неделю; для работников в возрасте от 16 до 18 лет - не более 35 часов в неделю. В тех случаях, когда условия труда относятся к вредным условиям труда 3 и 4 степени, продолжительность рабочего времени их сотрудников не должна превышать 36 часов.[192]

Организация обязана предоставить 28 календарных дней ежегодного отпуска, из которых сотрудники, работающие в опасных или нездоровых условиях труда, имеют право на дополнительный отпуск.[193]

Кроме того, у сотрудников должно быть не более двух часов и не менее 30 минут отдыха во время работы (не включено в рабочее время). Все работники имеют право на выходные дни, и они могут работать по очереди в выходные дни только с согласия работников.[194]

5.1.2. Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны

Рабочее место должно быть оснащено оборудованием для использования персональных компьютеров исходя из соображений безопасности.

Расположение рабочего места, оборудованного компьютером, должно обеспечивать расстояние от экрана одного видеомонитора до задней стенки другого экрана не менее 2,0 метров, а расстояние между двумя сторонами видеомонитора не менее 1,2 метров. Рабочая мебель пользователей компьютеров должна отвечать следующим требованиям : -Рабочая поверхность стола должна регулироваться на 6-800 мм; если это невозможно сделать, то рабочая поверхность стола должна быть регулируемой.

- Высота рабочей поверхности стола должна регулироваться в пределах 680-800 мм; если это невозможно, то высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм;

- Высота пространства для ног на столе должна быть не менее 600 мм, глубина уровня колена должна быть не менее 450 мм, а уровень выступающей ноги должен быть не менее 650 мм;

- Рабочее место должно быть оборудовано подставкой для ног с минимальной шириной 300 мм, минимальной глубиной 400 мм, регулировкой высоты до 150 мм и углом наклона до 20 градусов на поверхности подставки; поверхность подставки должна иметь прорезь и бортик высотой 10 мм по переднему краю.[195]

5.2. Производственная безопасность

Таблица 5.1. Возможные опасные и вредные факторы.

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ	Нормативные документы
	Эксплуатация	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
2.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
3.Превышение уровня шума	+	ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности
4.Электробезопасность	+	ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление
5.Факторы пожарной и	+	ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность.

взрывной природы		Общие требования.
------------------	--	-------------------

1) Отклонение показателей микроклимата

Параметры микроклимата - это сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Эти параметры оказывают значительное влияние на работоспособность человека, его самочувствие, здоровье и надежность компьютерной техники.

Для предлагаемой рабочей зоны климатические помехи могут быть вызваны плохой вентиляцией, нагревом используемого оборудования и плохой изоляцией.

Таблица 5.2. Требования к показателям для рабочей зоны.

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

В нашем случае в таблице 5.2 приведены оптимальные допустимые значения для рабочих зон, относящихся к категории работ-2а, т.е. работ, связанных с непрерывной ходьбой, выполняемых в положении стоя или сидя.

При высоких комнатных температурах кровеносные сосуды в коже расширяются, тем самым увеличивая приток крови к поверхности тела и, следовательно, увеличивая теплоотдачу в окружающую среду. При более низкой комнатной температуре кровеносные сосуды в коже сужаются, и кровь приливает к поверхности тела, в результате чего теплоотдача замедляется и снижается. Поэтому для нормального самочувствия человека необходимо определенное сочетание температуры, влажности и скорости воздушного потока в рабочей зоне[196].

В теплые периоды следует обеспечить защиту от прямых солнечных лучей. Кроме того, по возможности следует установить кондиционеры, чтобы поддерживать оптимальные параметры воздуха в заданном диапазоне для обеспечения стабильности условий труда рабочих[197].

2) Недостаточная освещенность рабочей зоны

Недостаточное освещение на рабочем месте может нанести вред. В нашем конкретном исследовании источниками воздействия были недостаточное естественное освещение, слишком много или слишком мало искусственного освещения.

Естественный свет, создаваемый потоком солнечной энергии, является наиболее гигиеничным. На рабочих местах, где используются источники искусственного освещения, допустимая освещенность определяется в соответствии с действующими гигиеническими нормами и правилами СНиП 23-05-95.

Закон устанавливает минимально допустимую освещенность рабочей поверхности на производственном объекте в зависимости от вида деятельности [198]. Согласно СНиП 23-05-95, визуальные работы делятся на 8 категорий, в зависимости от размеров объекта и условий визуальной работы. Давайте возьмем в качестве примера четвертый тип визуальной работы (средней точности). Для визуальной работы 4-го уровня допустимое значение минимальной освещенности на рабочем месте отражено в таблице 5.3 в соответствии с СНиП 23-05-95.

Таблица 5.3. Нормирование значения освещенности на рабочих местах производственных помещений при искусственном освещении.

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

Согласно СНиП 23-05-95, в качестве основного источника света обычно используются газоразрядные лампы. По сравнению с лампами накаливания основными преимуществами этой лампы являются высокая светоотдача - 40-110 лм/Вт и длительный срок службы (до 8000-12000 часов). Люминесцентные лампы также рекомендуются для использования в промышленности для обеспечения надлежащего освещения, защиты зрения и улучшения трудоспособности[199].

Метод коэффициента светового потока вычисляет общий равномерный световой поток искусственного освещения на горизонтальной рабочей поверхности (включая свет, отраженный от потолка и стен). Длина помещения $A= 5,3$ метра, ширина $B= 4,7$ метра, высота = 2,5 метра. Высота рабочей поверхности над землей $h_p=1$ метру. Согласно СНиП 23-05-95, с учетом категории визуальных работ, следует обеспечить, чтобы освещенность была не ниже $E= 300$ люкс. Площадь помещения: $S = A \times B = 24,91 \text{ м}^2$.

Коэффициент отражения недавно окрашенных стен с окнами без занавесок $\rho_c=50\%$, а для недавно окрашенных потолков $\rho_{п}=70\%$. Выбросы пыли в помещении очень низкие, а коэффициент безопасности составляет $K_3=1,5$. Для люминесцентных ламп типичен коэффициент неравномерности $Z=1,1$.

Для освещения помещения мы выбираем белую лампу ЛБ со световым потоком $\Phi_{ЛБ} = 2800$ Лм. Длина лампы составляет 1227 мм, а ширина - 265 мм. Имеются две люминесцентные лампы ОДОР-2-40, каждая мощностью 40 Вт.

Наилучшее положение лампы определяется интегральным стандартом, то есть в нашем случае: 1.1-1.3. При его минимальном значении $\lambda = 1,1$ расстояние между лампой и потолком $h_c = 0,3$ метра.

Используйте формулу для определения высоты лампы над рабочей поверхностью: $h = H - h_{pn} - h_c = 1,55 \text{ м}$.

Расстояние между соседними светильниками определяют по формуле:

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

Число рядов светильников в помещении: $Nb = B / L = 1,58 \approx 2$

Число светильников в ряду: $Na = A / L = 1,78 \approx 2$.

Расстояние от крайних светильников до стены определяется по формуле:

$$l = L / 3 = 0,568 \text{ м}$$

На рисунке 21 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

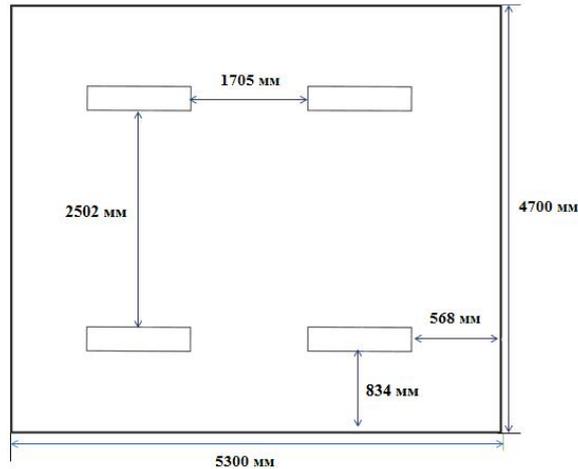


Рисунок 21 - План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Индекс помещения определяется по формуле:

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

Для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_{\text{П}} = 70 \%$, $\rho_{\text{С}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,61$ равен $\eta = 0,47$.

Требуемый световой поток группы люминесцентных ламп в лампе определяется по формуле:

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

Делаем проверку для необходимого условия:

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

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

Таким образом, световой поток, генерируемый лампами, соответствует пределам требуемого диапазона.

3) Превышение уровня шума

На предлагаемом рабочем месте вредный шум может быть вызван персональными компьютерами, вентиляцией и кондиционированием воздуха. Длительное воздействие шума с уровнем звукового давления 90 децибел снизит производительность на 30-60%. Согласно ГОСТ 12.1.003-83 с изм. 1999 г. эквивалентный уровень звука не должен превышать 50 дБА. В таблице 5.3 приведены допустимые уровни звукового давления на рабочем месте[200].

Таблица 5.4. Допустимы уровни звукового давления на рабочем месте.

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

При значениях, превышающих допустимый уровень, необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ:

- Устраните причину шума или значительно ослабьте ее у источника шума;
- Изолируйте источник шума от окружающей среды с помощью звуко- и виброизоляции, звукопоглощения и вибрации и т.д.;

- Применение средств для уменьшения путей передачи шума и вибрации;

СИЗ:

- Носите применение защитную одежду, защитную обувь и средства защиты органов слуха: наушники, беруши, шумоподавляющие наушники.

В нашей лаборатории самый высокий уровень шума исходит от работающего кондиционера, который составляет 40 дБА. В мастерской измеряемый уровень шума составляет 25-40 дБА, в зависимости от того, работает ли кондиционер. Таким образом, уровень звука находится в пределах номинального диапазона. Для дальнейшего снижения уровня шума можно

рекомендовать следующие меры: использовать звукопоглощающие стены; оградить рабочее место; установить малошумящие кондиционеры.

4) Электробезопасность

Лаборатория классифицируется как неопасное помещение, поскольку в помещении отсутствует повышенный риск поражения электрическим током. В помещении сухо, температура 18-20°, а влажность 40-50%.

При работе на энергообъектах целесообразно использовать средства защиты, в том числе: электрическую изоляцию компонентов, находящихся под напряжением, защитное заземление и отключение, а также электрическую изоляцию сети. Это защитное оборудование может защитить сотрудников от прикосновения к частям, находящимся под напряжением, предотвратить опасность передачи напряжения на части, не имеющие тока, и предотвратить скачкообразное напряжение.

Защитное заземление предназначено для подключения металлических нетокопроводящих компонентов (ГОСТ 12.1.009-2009), которые могут быть заряжены заземлением. Для защиты людей от поражения электрическим током было введено защитное заземление в ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 81 “ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление”.

Средствами защиты могут быть следующие: электрическая изоляция компонентов, находящихся под напряжением; защитное заземление и разъединение; электрическая изоляция сети.

Средства индивидуальной защиты включают изолированные перчатки, изолированные плоскогубцы и измерительные щипцы, инструменты с изолированными ручками и эффективные шесты.

Особое внимание также необходимо уделить защите от статического электричества. Чтобы уменьшить статическое электричество, можно использовать специальные напольные покрытия, например, для их изготовления можно использовать антистатическое полотно из ПВХ. Существуют и другие методы защиты, такие как нейтрализация электрического заряда ионизированным воздухом[201].

5) Факторы пожарной и взрывной природы

Любой электроприбор может стать источником пожарной опасности в лаборатории. Во время эксплуатации электроприборов не исключена возможность расплавления изолированных проводов, что может привести к коротким замыканиям и перегрузке электронных схем, а электронные схемы будут выделять искры и сгорать из-за перегрева.

Уровни пожарной опасности помещения - П-I, П-II, П-IIa и П-III. В соответствии с ФЗ-123 от 2008 "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности", наша лаборатория может быть отнесена к категории П-II, поскольку в помещении установлены деревянные столы и оконные рамы.

Основное противопожарное оборудование, используемое для тушения пожара, включает в себя: противопожарную воду, огнетушители, сухой песок, асбестовые одеяла и т.д. В здании пожарные гидранты установлены в коридорах, лестничных клетках и подъездах. В помещении устанавливается ручной углекислотный огнетушитель.

Для устранения причины лабораторных пожаров и пресечения возникновения пожаров следует принять следующие меры:

- а) Используйте только пригодное для использования оборудование;
- б) Регулярные инструктажи по пожарной безопасности;
- в) Отключайте электрооборудование, освещение и источники питания, когда ожидается отсутствие персонала или по окончании работы;
- г) Курение в строго отведенных местах;
- д) Держите пути отхода и проходы открытыми[202].

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, то есть иметь систему пожарной сигнализации, план эвакуации, порошковый или углекислотный огнетушитель проверенной марки и знак, указывающий направление аварийного (эвакуационного) выхода (рисунок 22).

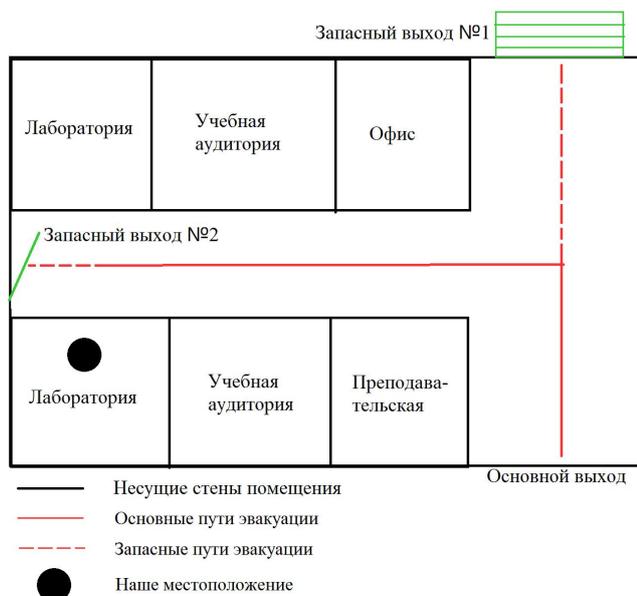


Рисунок 22 - План эвакуации из лаборатории.

5.3. Экологическая безопасность

Лаборатория является непромышленным объектом, что означает отсутствие промышленных отходов (в том числе пожароопасных и вредных для окружающей среды). Тем не менее, следующие меры по охране окружающей среды все еще могут быть приняты:

1) Извлекать твердые отходы из бытовых отходов, используя физические, физико-химические и нехимические методы, основанные на разделении по видам, а затем обрабатывать разделенные отходы по типам для получения вторичных материальных ресурсов.

2) Часть отходов, которые не могут быть переработаны по техническим или экономическим причинам, могут быть сожжены для получения энергетических ресурсов. При сжигании отходов необходимо обеспечить многоступенчатую очистку продуктов горения в соответствии с требованиями национальных санитарных правил.

3) При размещении не подлежащих вторичной переработке и негорючих отходов на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) также следует руководствоваться признанными гигиеническими стандартами, принимая во внимание их токсичность, пожароопасность и допустимые нормы совместного захоронения с ТБО. Например, способ утилизации источников

люминесцентных ламп начинается со сбора и последующей транспортировки на установку для обессеривания. На практике все типы отработанных ламп должны сдаваться в пункт сбора таких отходов.

5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Лаборатория расположена в городе Томске, который отличается континентальным циклоническим климатом. В городе нет таких природных явлений, как землетрясения, наводнения, засухи и ураганы.

В этом случае чрезвычайными ситуациями, которые могут возникнуть на объекте, могут быть сильный мороз и вандализм.

Морозы и снежные бури - обычное явление зимой в Сибири. Порывы ветра могут привести к обрыву линий электропередач, что может привести к перебоям в подаче электроэнергии; перегрузке, которая может привести к пожарам. Чтобы предотвратить это, следует организовать систему аварийного электроснабжения, и, по возможности, линию электроснабжения следует проложить под землей. Низкая температура может привести к выходу из строя системы отопления. В случае обморожения трубопровода следует предусмотреть запасной нагреватель. Их количество и мощность должны быть достаточными для поддержания работы.

В последнее время, в связи с внешней политикой страны, возможны акты вандализма. Угроза может быть ложной или реальной, поэтому необходимы превентивные меры в этом отношении. Меры безопасности, которые могут быть приняты, включают установку систем видеонаблюдения и круглосуточную охрану, а также конфиденциальность охранной информации. Следует также повысить осведомленность должностных лиц и провести учения по экстренной эвакуации.

5.5 Выводы по разделу

В результате решения поставленных в разделе задач можно сделать следующие выводы:

1. анализируются эргономические требования к правильному расположению и планировке рабочей зоны с точки зрения разумного рабочего времени и режима работы;

2. анализируются факторы рабочей среды, которые могут оказывать влияние на здоровье человека, и приводятся соответствующие решения;

предлагаются меры по защите окружающей среды, чтобы экспериментальные исследования проводились в защищенной среде. Также анализируется безопасность в чрезвычайных ситуациях и предлагаются превентивные решения.

Заключение

В рамках настоящей работы получено новое знание об инфракрасных спектрах высокого разрешения молекул метана и германа. Основные результаты можно сформулировать следующим образом:

1. Зарегистрированы ИК-Фурье спектры высокого разрешения молекул $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ с помощью спектрометре с Фурье преобразованием Bruker IFS 125HR в области диад. На 3633/1927 и 689/212 переходов (что более чем в три раза выше по сравнению с числом известных в литературе переходов для $^{12}\text{CD}_4$ и примерно в 5,3 раза больше по сравнению с числом известных переходов для $^{13}\text{CD}_4$) с $J^{\max} = 31/28$ и $23/21$ были отнесены к полосам ν_4/ν_2 $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

2. Полученные из взвешенной подгонки наборы эффективных спектроскопических параметров воспроизводят исходные экспериментальные данные с $d_{\text{rms}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $2.59 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для видов $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$, соответственно.

3. Абсолютные интенсивности линий 1557 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{12}\text{CD}_4$ и 131 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{13}\text{CD}_4$ были выполнены с использованием профиля Хартмана-Трана для моделирования измеренной формы линии и определения экспериментальных интенсивностей линий.

4. Определены наборы 6/1 варьируемых параметров эффективного дипольного момента $^{12}\text{CD}_4/^{13}\text{CD}_4$, которые воспроизводят исходные 1557/131 интенсивности линий с $d_{\text{rms}} = 4.80\%$ и 4.21% .

5. Варегистрирован ИК-Фурье спектр высокого разрешения $^{76}\text{GeH}_4$ с небольшим количеством $^{74}\text{GeH}_4$ (88,1% $^{76}\text{GeH}_4$ и 11,5% $^{74}\text{GeH}_4$ в образце) в области диады, ν_2/ν_4 . В результате отнесения экспериментальных переходов 1922 линии со значением $J^{\max} = 26$ и 788 линий со значением $J^{\max} = 24$ были отнесены к изотопологам $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$, соответственно.

6. Набор из 36 спектроскопических параметров воспроизводит положения линии $^{76}\text{GeH}_4$ с $d_{\text{rms}} = 1.81 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Аналогично, дополнительный набор из 11 установленных параметров воспроизводит 788 позиций линий $^{74}\text{GeH}_4$ с $d_{\text{rms}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Список публикаций

Результаты данной работы были опубликованы на следующих конференциях:

· 27-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27). Россия, г. Екатеринбург, 3-6 апреля 2023 года.

· III Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов». Россия, г. Томск, 25–27 апреля 2023 года.

· XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Россия, г. Томск, 25–28 апреля 2023 года.

Готовится статья в журнал *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* с названием «Isotopic substitution in polyatomic molecules: Comparative Line Position and Line Strength Analysis of the ν_2/ν_4 Dyad of $^{12}\text{CD}_4$ and $^{13}\text{CD}_4$ ».

Приложение

Приложение А. Операторы вращения, симметризованные в группе симметрии $SO(3)$

В соответствии с уравнениями (1)-(5), симметризованные операторы вращения $R_n^{\Omega(K)}$ ($0 \leq \Omega \leq 3$, и $0 \leq K \leq 3$), могут быть получены в следующей форме:

$$\begin{aligned}
 R_0^{1(1)} &= J_0 & J_0 |Jk\rangle &= k |Jk\rangle \\
 R_{+1}^{1(1)} &= -J_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y) & J_+ |Jk\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(J(J+1) - k(k-1))^{1/2} |Jk+1\rangle \\
 R_{-1}^{1(1)} &= J_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y) & J_- |Jk\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(J(J+1) - k(k+1))^{1/2} |Jk-1\rangle, \quad (77)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_0^{2(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}} J^2 J_0 - \frac{1}{\sqrt{6}} J^2 & R_{\pm 1}^{2(2)} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [J_0, J_{\pm}]_+ \\
 R_{\pm 2}^{2(2)} &= J_{\pm}^2 & R_0^{2(0)} &= J^2, \quad (78)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_0^{3(3)} &= -\frac{3}{\sqrt{10}} J^2 J_0 + \sqrt{\frac{5}{2}} J_0^3 + \frac{1}{\sqrt{10}} J_0 \\
 R_{\pm 1}^{3(3)} &= \pm \frac{3}{2\sqrt{15}} J_{\pm} J^2 \mp \frac{\sqrt{15}}{4} (J_{\pm} J_0^2 + J_0^2 J_{\pm}) \pm \frac{3}{4\sqrt{15}} J_{\pm} \\
 R_{\pm 2}^{3(3)} &= \frac{\sqrt{3}}{2} J_0 J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 J_0 \\
 R_{\pm 3}^{3(3)} &= \mp J_{\pm}^3 & R_{\pm 1}^{3(1)} &= \mp J^2 J_{\pm} & R_0^{3(1)} &= J^2 J_0, \quad (79)
 \end{aligned}$$

где $J^2 = \sum_{\alpha} J_{\alpha}^2$.

Приложение В. Аналитическое представление элементов ${}^{(K)}G_{n\Gamma\sigma}^m$ для восстановления $T_d \leftarrow SO(3)$

Как было показано в работе [53], элементы G-матрицы для молекулы с T_d -симметрией могут быть определены из следующих аналитических выражений:

$${}^J G_{kF\lambda z}^m = \frac{\exp(i\phi_J)[1 - (-1)^J \delta_{k0}]}{2\sqrt{2}(1 + \delta_{k0})^{3/2}} [1 - (-1)^{\lambda+k/2}][\delta_{km} - (-1)^J \delta_{-km}], \quad (80)$$

$${}^J G_{kF\lambda y}^m = \frac{\exp(i\phi_J)[1 - (-1)^J \delta_{k0}]}{2\sqrt{2}(1 + \delta_{k0})^{3/2}} [1 - (-1)^{\lambda+k/2}](-i)^m [1 - (-1)^m] d_{km}^J(\pi/2), \quad (81)$$

$${}^J G_{kF\lambda x}^m = (-1)^{\lambda+1} \frac{\exp(i\phi_J)[1 - (-1)^J \delta_{k0}]}{2\sqrt{2}(1 + \delta_{k0})^{3/2}} [1 - (-1)^{\lambda+k/2}][1 - (-1)^m] d_{km}^J(\pi/2), \quad (82)$$

$${}^J G_{kA\lambda}^m = \sum_{n=L}^k \alpha_{kn}^{JA\lambda} \frac{\exp(i\chi_J)}{2\sqrt{6}} [1 - (-1)^{\lambda+n/2} \times \{[1 + (-1)^m][1 - (-1)^{\lambda+m/2}]d_{mn}^J(\pi/2) - (-1)^\lambda \delta_{nm} - (-1)^{J\lambda} \delta_{-nm}\}]. \quad (83)$$

В уравнениях (79)-(83) $\lambda = 1$ или 2 , а фазы $\exp(i\phi_J)$ и $\exp(i\chi_J)$ выбираются так, что $\exp(i\phi_J) = -i\exp(i\chi_J) = 1$ для нечетных J и $\exp(i\phi_J) = i\exp(i\chi_J) = i$ для четных J (фазы выбираются так, чтобы удовлетворять соотношениям ${}^J G_{k\gamma\sigma}^{-m} = (-1)^m ({}^J G_{k\gamma\sigma}^{-m})^*$; справедливость последних необходима, если хотим, чтобы элементы матрицы гамильтониана были вещественными, см., напр. г., [43]). Величины $d_{km}^J(\pi/2)$ известны из теории углового момента, [47]:

$$d_{km}^J(\pi/2) = (-1)^{k+m} \frac{1}{2^J} \left(\frac{(J+k)!(J-k)!}{(J+m)!(J-m)!} \right)^{1/2} \sum_r (-1)^r \binom{J+m}{r} \binom{J-m}{\tau+k-m}. \quad (84)$$

Индекс k в (79)-(83) принимает только значения $0, 2, 4, \dots, J$ (или $J-1$). В уравнениях (82) и (83) $n = L, L+4, L+8, \dots, k$ и $L=0$ для $\Gamma = A_1$ или E , $L=2$ для Γ

= A₂. Коэффициенты $\alpha_{kn}^{J\Gamma}$ могут быть получены из простых рекуррентных соотношений:

$$\alpha_{kk}^{J\Gamma^{-1/2}} = 1 + \delta_{k0}(-1)^J + [4(-1)^\Gamma - 6\delta_{\Gamma E}]d_{kk}^J(\pi/2) - \sum_{l=L}^{k-4} \sum_{i \leq l, j \leq l} \alpha_{li}^{J\Gamma} \alpha_{lj}^{J\Gamma} [4(-1)^\Gamma - 6\delta_{\Gamma E}]^2 d_{ki}^J(\pi/2) d_{kj}^J(\pi/2), \quad (84)$$

и

$$\alpha_{kn}^{J\Gamma} = -\alpha_{kk}^{J\Gamma} \sum_{i \geq n}^{k-4} \sum_{j \leq i} \alpha_{ij}^{J\Gamma} \alpha_{in}^{J\Gamma} [4(-1)^\Gamma - 6\delta_{\Gamma E}] d_{kj}^J(\pi/2). \quad (85)$$

В уравнениях (84) и (85) числа k, n, i, j и l кратны 4, когда $\Gamma = A_1$ или E, и четны, но не кратны 4, когда $\Gamma = A_2$.

Приложение С. Ненулевые 3Γ -символы группы симметрии T_d

Ненулевые 3Γ -символы группы симметрии T_d, которые воспроизводятся здесь из ссылки [49], имеют следующий вид. [49], имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_1 & \gamma & \gamma' \\ & s & s' \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{[\gamma]}} \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{ss'} \quad \text{где } \gamma \text{ и } s \text{ - произвольный;} \\ \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ & 1 & 2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \begin{pmatrix} A_2 & F_1 & F_2 \\ & \alpha & \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{\alpha\beta}, \alpha, \beta = x, y, z; \\ \begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} &= -\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}; \\ \begin{pmatrix} E & F_1 & F_1 \\ 1 & z & z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} E & F_2 & F_2 \\ 1 & z & z \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{3}}; \\ \begin{pmatrix} E & F_1 & F_1 \\ 1 & x & x \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} E & F_1 & F_1 \\ 1 & y & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & F_2 & F_2 \\ 1 & x & x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & F_2 & F_2 \\ 1 & y & y \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{3}}; \\ \begin{pmatrix} E & F_1 & F_1 \\ 2 & x & x \end{pmatrix} &= -\begin{pmatrix} E & F_1 & F_1 \\ 2 & y & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & F_2 & F_2 \\ 2 & x & x \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} E & F_2 & F_2 \\ 2 & y & y \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}; \\ \begin{pmatrix} E & F_1 & F_2 \\ 1 & x & x \end{pmatrix} &= -\begin{pmatrix} E & F_1 & F_2 \\ 1 & y & y \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} E & F_1 & F_1 \\ 2 & z & z \end{pmatrix} = \sqrt{3} \begin{pmatrix} E & F_1 & F_2 \\ 2 & x & x \end{pmatrix} \\ &= \sqrt{3} \begin{pmatrix} E & F_1 & F_2 \\ 2 & y & y \end{pmatrix} = \sqrt{3} \begin{pmatrix} E & F_1 & F_2 \\ 2 & y & y \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} F_1 & F_1 & F_1 \\ x & y & z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} F_2 & F_2 & F_2 \\ x & y & z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 & F_1 & F_2 \\ x & y & z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 & F_1 & F_2 \\ y & z & x \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} F_1 & F_1 & F_2 \\ z & x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_2 & F_2 & F_1 \\ x & y & z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_2 & F_2 & F_1 \\ z & x & y \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{6}}. \end{aligned}$$

В этом случае для ненулевых 3Γ -символов справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \\ s_1 & s_2 & s_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \gamma_3 & \gamma_1 & \gamma_2 \\ s_3 & s_1 & s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_1 \\ s_2 & s_3 & s_1 \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3} \begin{pmatrix} \gamma_2 & \gamma_1 & \gamma_3 \\ s_2 & s_1 & s_3 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

где $(-1)^{A_1} = -(-1)^{A_2} = (-1)^E = -(-1)^{F_1} = (-1)^{F_2} = 1$.

Список литературы

1. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On Isotope effects in polyatomic molecules: Some comments on the method // Journal of Molecular Spectroscopy, 1981, 85, 462-479.
2. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On the displacements of centers of vibration rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules // Journal of Molecular Spectroscopy, 1982, 93, 46-54.
3. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On the displacements of centers of vibration-rotation lines under isotope substitution in polyatomic molecules // Molecular Physics, 1984, 51, 907-918 .
4. Ulenikov O.N., Olekhnovitch I.M. Isotope substitution in the expanded local mode approach: $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$ molecules // Spectrochimica Acta Part A, 1998, 54, 1337-1345.
5. Ulenikov O.N., Fomchenko A.L., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Leroy C. On the "expanded local mode" approach applied to the methane molecule: Isotopic substitution $\text{CH}_2\text{D}_2 \leftarrow \text{CH}_4$ // Molecular Physics, 2011, 109, 2111-2130.
6. Ulenikov O.N.; Bekhtereva E.S.; Fomchenko A.L.; Litvinovskaya A.G.; Leroy C.; Quack M. On the "expanded local mode" approach applied to the methane molecule: Isotopic substitution $\text{CH}_3\text{D} \leftarrow \text{CH}_4$ and $\text{CHD}_3 \leftarrow \text{CH}_4$ // Molecular Physics, 2014, 112, 2529-2556.
7. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Bauerecker S., Niederer H.M., Quack M. Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$): Partial vibrational assignment extended towards 12000 cm^{-1} // Journal of Chemical Physics, 2014, 141, 234302.
8. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Belova A.S., Bauecker S. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture // Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21, 8464-8469.
9. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Belova A.S., Bauecker S. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas

mixture: Effective dipole moment parameters for the fundamental bands of different isotopologues of H₂O, H₂S, H₂Se, SO₂, O₃, H₂CO, H₂CS, and C₂H₄ // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 242, 106791.

10. Khalil M A K. Non-CO₂ greenhouse gases in the atmosphere // *Annual Review of Energy and the Environment*, 1999, 24(1): 645-661.

11. Guzmán-Marmolejo A, Segura A. Methane in the solar system // *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 2015, 67(3): 377-385.

12. J.A. Stansberry, J.R. Spencer, B. Schmitt, A.I. Benchkoura, R.V. Yelle, J.I. Lunine. A model for the overabundance of methane in the atmospheres of Pluto and Triton, *Planet // Planetary and Space Science*, 1996, 44(9): 1051-1063.

13. Coradini, A., Filacchione, G., Capaccioni, F., Cerroni, P., Adriani, A., Brown, R. H., ... Gondet, B. CASSINI/VIMS-V at Jupiter: Radiometric calibration test and data results // *Planetary and Space Science*, 2004, 52(7), 661–670.

14. V. Formisano, S. Atreya, T. Encrenaz, N. Ignatiev, M. Giuranna. Detection of methane in the atmosphere of Mars // *Science*, 2004, 306, 1758-1761.

15. P.G.J. Irwin, K. Sihra, N. Bowles, F.W. Taylor, S.B. Calcutt. Methane absorption in the atmosphere of Jupiter from 1800 to 9500 cm⁻¹ and implications for vertical cloud structure // *Icarus*, 2005, 176, 255-271.

16. A. Negrao, A. Coustenis, E. Lellouch, J.P. Maillard, P. Rannou, B. Schmitt, C.P. McKay, V. Boudon. Titan's surface albedo variations over a Titan season from near-infrared CFHT/FTS spectra, *Planet // Planetary and Space Science*, 2006, 54, 1225-1246.

17. A. Negrao, M. Hirtzig, A. Coustenis, E. Gendron, P. Drossart, P. Rannou, et al. The 2 - μm spectroscopy of Huygens probe landing site on Titan with Very Large Telescope/Nasmyth Adaptive Optics System Near-Infrared Imager and Spectrograph // *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2007, 112(E2).

18. G.S. Orton, T. Encrenaz, C. Leyrat, R. Puetter, A.J. Friedson, Evidence for methane escape and strong seasonal and dynamical perturbations of Neptune's atmospheric temperatures, *Astron // Astrophys*, 2007, 473, 15-18.

19. E. Hand. NASA rover yet to find methane on Mars // *Nature*, 2008, 452,

296-297.

20. A.P. Showman. A whiff of methane // *Nature*, 2008, 452,296-297.
21. Griffith C A, Penteado P, Rannou P, et al. Evidence for a polar ethane cloud on Titan // *Science*, 2006, 313(5793): 1620-1622.
22. A. Coustenis, A. Negrao, A. Salama, B. Schulz, E. Lellouch, P. Rannou , et al.. Titan's 3-micron spectral region from ISO high-resolution spectroscopy // *Icarus*, 2006, 180 176-185 .
23. M.M. Fowler, S. Barr. A long-range atmospheric tracer field test // *Atmos. Environ*, 1983, 17, 1677 -1685.
24. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond* 2nd edn, 145, 1940.
25. R.N. Zare. Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics // *Physics Today*, 1989, 42(12): 68-70.
26. Marquardt R, Quack M. Global analytical potential hypersurfaces for large amplitude nuclear motion and reactions in methane. I. Formulation of the potentials and adjustment of parameters to ab initio data and experimental constraints // *The Journal of chemical physics*, 1998, 109(24): 10628-10643.
27. Schwenke D W. Towards accurate ab initio predictions of the vibrational spectrum of methane // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58(4): 849-861.
28. Marquardt R, Quack M. Global analytical potential hypersurfaces for large amplitude nuclear motion and reactions in methane. I. Formulation of the potentials and adjustment of parameters to ab initio data and experimental constraints // *The Journal of chemical physics*, 1998, 109(24): 10628-10643.
29. Quack M. Quantitative comparison between detailed (state selected) relative rate data and averaged (thermal) absolute rate data for complex forming reactions // *Journal of Physical Chemistry*, 1979, 83(1): 150-158.
30. Camden J P, Bechtel H A, Ankeny Brown D J, et al. Comparing reactions of H and Cl with C–H stretch-excited CHD₃ // *The Journal of chemical physics*, 2006, 124(3): 034311.
31. Hu W, Lendvay G, Troya D, et al. H⁺ CD₄ abstraction reaction dynamics:

Product energy partitioning // The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(9): 3017-3027.

32. Camden J P, Bechtel H A, Ankeny Brown D J, et al. A Reinterpretation of the Mechanism of the Simplest Reaction at an sp^3 -Hybridized Carbon Atom: $H+CD_4 \rightarrow CD_3+HD$ // Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(34): 11898-11899.

33. Camden J P, Bechtel H A, Ankeny Brown D J, et al. A Reinterpretation of the Mechanism of the Simplest Reaction at an sp^3 -Hybridized Carbon Atom: $H+CD_4 \rightarrow CD_3+HD$ // Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(34): 11898-11899.

34. Dadiou A, Engler W. Das Ramanspektrum von gasförmigem CD_4 // Naturwissenschaften, 1935, 23: 355-355.

35. MacWood G E, Urey H C. The Raman spectra of the deuteromethanes // The Journal of Chemical Physics, 1936, 4(7): 402-406.

36. Shepherd G G, Welsh H L. The Raman spectrum of methane- d_4 // Journal of Molecular Spectroscopy, 1957, 1(1-4): 277-287.

37. Brodersen S, Gray D L, Robiette A G. Determination of B_0 from the ν_3 Raman band of CD_4 // Molecular Physics, 1977, 34(3): 617-628.

38. Gray D L, Robiette A G, Brodersen S. The ν_2 Raman band of CD_4 // Molecular Physics, 1978, 36(6): 1741-1755.

39. Lolck J E, Poussigue G, Pascaud E, et al. The pentad rotation-vibrational states of $12CD_4$: Wavenumber analysis of infrared and Raman spectra of the ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, and $2\nu_4$ bands // Journal of Molecular Spectroscopy, 1985, 111(2): 235-274.

40. Nielsen A H, Nielsen H H. The Infra-Red Absorption Spectrum of CD_4 // Physical Review, 1938, 54(2): 118.

41. Kaylor H M, Nielsen A H. Infrared spectrum and molecular constants of CD_4 // The Journal of Chemical Physics, 1955, 23(11): 2139-2152.

42. Fox K. Vibration-rotation interactions in infrared active overtone levels of spherical top molecules; $2\nu_3$ and $2\nu_4$ of CH_4 , $2\nu_3$ of CD_4 // Mol. Spectrosc, 1962,

381-420.

43. Gómez A, Herranz J, Morcillo J. The ν_2 infrared band of CH_4 and CD_4 // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1966, 19: 266-282.

44. Bobin B, Hilico J C. Analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of CD_4 // *CR Acad Sci Ser-B*, 1970, 271: 335-338.

45. Poussigue G, Tarrago G, Dang-Nhu M, et al. Analysis of the absorption spectrum of $^{12}\text{CD}_4$ between 2180 and 2320 cm^{-1} . Comparative study of ν_3 and $2\nu_3$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1974, 49(2): 183-200.

46. Kreiner W A, Robiette A G. Measurement and analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of CD_4 // *Canadian Journal of Physics*, 1979, 57(11): 1969-1981.

47. Loete M, Hilico J C, Valentin A, et al. Analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of CD_4 // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1983, 99(1): 63-86.

48. McDowell R S, Buchwald M I, Sorem M S, et al. Measurement and analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of $^{13}\text{CD}_4$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1985, 112(2): 363-376.

49. Pascaud E, Poussigue G, Guelachvili G, et al. The Pentad of $^{12}\text{CD}_4$: Line parameter analysis of the IR spectrum in the range 1775-2350 cm^{-1} // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1987, 121(1): 20-49.

50. Touzani L, Loete M, Lavorel B, et al. Measurement and analysis of the raman intensities of $^{12}\text{CD}_4$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1995, 171(1): 58-85.

51. Oldani M, Andrist M, Bauder A, et al. Pure rotational spectra of methane and methane-d4 in the vibrational ground state observed by microwave Fourier transform spectroscopy // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1985, 110(1): 93-105.

52. Oldani M, Bauder A, Loete M, et al. Microwave fourier transform spectroscopy of pure rotational $\nu_4 \leftrightarrow \nu_4$ transitions and reanalysis of the ν_2/ν_4 dyad of methane-d4 // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1985, 113(1): 229-242.

53. Prinz H, Höhe W, Kreiner W A, et al. The vibration-induced dipole moment in the ν_2/ν_4 diad of $^{13}\text{CD}_4$ and $^{28}\text{SiH}_4$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1989, 135(1): 144-160.

54. Bauerecker S, Sydow C, Maul C, et al. Expanded ro–vibrational analysis of the dyad region of CD₄: Line positions and energy levels // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2022, 288: 108275.
55. Champion J-P, Hilico J-C, Wenger C. Analysis of the ν_2/ν_4 dyad of ¹²CH₄ and ¹⁸CH₄ // *J Mol Spectrosc*, 1989, 133: 256-72.
56. Hilico J-C, Robert O, Loëte M, Toumi S, Pine AS, Brown LR. Analysis of the interacting octad system of ¹²CH₄ // *J Mol Spectrosc*, 2001, 208:1-13.
57. Zheng J-J, Ulenikov ON, Onopenko GA, Bekhtereva ES, He S-G, Wang X-H, Hu S-M, Lin H, Zhu Q-S. High resolution vibration-rotation spectrum of the D₂O molecule in the region near the $2\nu_1+\nu_2+\nu_3$ absorption band // *Mol Phys*, 2001, 99:931-7.
58. Ulenikov ON, Gromova OV, Bekhtereva ES, Bolotova IB, Konov IA, Horneman V-M, Leroy C. High resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600-2900 cm⁻¹ region: $2\nu_3$, $\nu_2+2\nu_3-\nu_2$ and $2\nu_1+\nu_2$ bands // *J Quant Spectrosc Radiat Transf*, 2012, 113: 500-517.
59. Ulenikov ON, Bürger H, Jerzembeck W, Onopenko GA, Bekhtereva ES, Petrunina OL. The ground vibrational states of PH₂D and PHD₂ // *J Mol Struct*, 2001, 599: 225-37.
60. Ulenikov ON, Ushakova GA. Analysis of the H₂O molecule second-hexade interacting vibrational states // *J Mol Spectrosc*, 1986, 117: 195-205.
61. Ulenikov ON, Tolchenov RN, Zhu Q-S. "Expanded" local mode approach for XY₂(C_{2v}) molecules // *Spectrochim Acta*, 1996, 52:1829-1841.
62. Guelachvili G, Naumenko OV, Ulenikov ON. On the analysis of some hyper-weak absorption bands of SO₂ in the regions 1055-2000 and 2200-2550 cm⁻¹ // *J Mol Spectrosc*, 1988, 131: 400-402.
63. Ulenikov ON, Onopenko GA, Bekhtereva ES, Petrova TM, Solodov AM, Solodov A.A. High resolution study of the $2\nu_5 + \nu_{12}$ band of C₂H₄ // *Mol Phys*, 2010, 108: 637-647.
64. Hu S-M, Ulenikov ON, Onopenko GA, Bekhtereva ES, He S-G, Wang X-H, Lin H, Zhu Q-S // High-resolution study of strongly interacting vibrational bands

of HDO in the region 7600-8100 cm^{-1} . J Mol Spectrosc, 2000, 203:228-234.

65. Bjoraker G. L., Larson H. P., Kunde V. G. The gas composition of Jupiter derived from 5- μm airborne spectroscopic observations // Icarus, 1986, 66(3):579-609.

66. Zhu Q. S. et al. High resolution spectra of GeH_4 $\nu = 6$ and 7 stretch overtones. The perturbed local mode vibrational states // The Journal of chemical physics, 1993, 99(4):2359-2364.

67. Halonen L., Robiette A. G. Rotational energy level structure in the local mode limit // The Journal of chemical physics, 1986, 84(12):6861-6871.

68. Chen X. Y. et al. High-resolution Fourier transform spectrum of the (4000) local mode overtone of GeH_4 : local mode effect // Journal of Molecular Structure, 2000, 517:41-51.

69. Campargue A., Vetterhöffer J., Chenevier M. Rotationally resolved overtone transitions of $^{70}\text{GeH}_4$ in the visible and near-infrared // Chemical physics letters, 1992, 192(4):353-356.

70. Вовна А. В., Хламов М. Г. Применение оптико-абсорбционного метода для измерения объёмной концентрации метана в условиях угольных шахт. 2007.

71. Hensher David A.; Button Kenneth J. Handbook of transport and the environment // Emerald Group Publishing, 2003, 168.

72. Methane Phase change data Архивная копия от 15 апреля 2016 на Wayback Machine // NIST Chemistry Webbook.

73. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

74. ГОСТ Р 52136-2003. Дата обращения: 8 февраля 2012. Архивировано 18 мая 2015 года.

75. Наталья Ржевская Тепло мерзлоты Архивная копия от 1 февраля 2017 на Wayback Machine // В мире науки, 2016(12):67-73.

76. Леонид Юрганов. Метан над Арктикой // Наука и жизнь, 2017(11): 24.

77. CSDI:109692, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.109692>.

html .

78. Boudon V. et al. Spherical top theory and molecular spectra // Handbook of High-resolution Spectroscopy. 2011.

79. Hecht K. T. The vibration-rotation energies of tetrahedral XY_4 molecules: Part I. Theory of spherical top molecules // Journal of Molecular Spectroscopy, 1961, 5(1-6): 355-389.

80. SHAFFER W H. HH NIELSEN, and LH THOMAS // Phys. Rev, 1939, 55: 1130.

81. Champion J P, Loéte M, Pierre G. Spherical top spectra // Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium, 1992: 339-422.

82. Cheblal, N., Loete, M., and Boudon, V. Development of the dipole moment and polarizability operators of octahedral molecules // Journal of Molecular Spectroscopy, 1999, 197, 222–231.

83. Boudon V. et al. Symmetry-adapted tensorial formalism to model rovibrational and rovibronic spectra of molecules pertaining to various point groups // Journal of Molecular Spectroscopy, 2004, 228(2): 620-634.

84. Kattenberg H.W., Gabes W., Oskam A. Infrared and laser Raman gas spectra of GeH_4 // Journal of Molecular Spectroscopy, 1972, 44(3).

85. Ulenikov O N, Onopenko G A, Tyabaeva N E, et al. Precise study of the lowest vibration-rotational bands ν_5 and ν_3/ν_6 of the CHD_3 molecule, J. Mol. Spectrosc, 1997, 186(2): 293-313.

86. Ulenikov O N, Bekhtereva E S, Albert S, et al. Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$): Partial vibrational assignment extended towards $12\ 000\ cm^{-1}$ // The Journal of chemical physics, 2014, 141(23): 234302.

87. Papousek D, Aliev M R. Molecular vibrational-rotational spectra // 1982.

88. Loéte M. Développement complet du moment dipolaire des molécules tétraédriques. Application aux bandes triplement dégénérées et à la diade ν_2 et ν_4 // Can. J. Phys, 1983, 61:124259.

89. Ulenikov O N, Gromova O V, Bekhtereva E S, et al. High resolution study

of strongly interacting $\nu_3(F_2)/\nu_1(A_1)$ bands of $MSiH_4$ ($M = 28, 29, 30$) *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 201: 35-44.

90. Ulenikov O N, Gromova O V, Bekhtereva E S, et al. High-resolution FTIR spectroscopic study of $^{73}GeH_4$ up to 2300 cm^{-1} // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 221: 129-137.

91. Ulenikov O N, Gromova O V, Bekhtereva E S, et al. Line strengths analysis of germane in the $1100\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ region: the $\nu_1 - \nu_4$, $\nu_3 - \nu_4$, $\nu_3 - \nu_2$ and $\nu_1 - \nu_2$ "hot" bands of MGeH_4 ($M = 70, 72, 73, 74, 76$) // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 242: 106755.

92. Nielsen H H. The vibration-rotation energies of molecules[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1951, 23(2): 90.

93. Watson J K G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 46(5): 1935-1949.

94. Ulenikov O N, He S G, Onopenko G A, et al. High-resolution study of the $(\nu_1 + 12\nu_2 + \nu_3 = 3)$ polyad of strongly interacting vibrational bands of D_2O // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2000, 204(2): 216-225.

95. Bykov A D, Makushkin Y S, Ulenikov O N. The vibrational analysis of $H_2^{16}O$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1983, 99(1): 221-227.

96. Ulenikov O N, Bekhtereva E S, Krivchikova Y V, et al. High resolution analysis of $^{32}S^{18}O_2$ spectra: The ν_1 and ν_3 interacting bands // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 166: 13-22.

97. Hu S M, Ulenikov O N, Bekhtereva E S, et al. High-resolution Fourier-transform intracavity laser absorption spectroscopy of D_2O in the region of the $4\nu_1 + \nu_3$ band // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2002, 212(1): 89-95.

98. Ulenikov O N, Bekhtereva E S, Gromova O V, et al. Analysis of highly excited "hot" bands in the SO_2 molecule: $2\nu_2 + 3\nu_3 - 2\nu_1$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ // *Molecular Physics*, 2010, 108(10): 1253-1261.

99. Zhilinskii B I. Method of irreducible tensorial sets in molecular spectroscopy (in Russian) // Moscow State University Press, Moscow, 1981.

100. Koshelev M A, Velmuzhov A P, Velmuzhova I A, et al. High resolution study of strongly interacting $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ bands of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 76,74$) // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 164: 161-174.

101. Champion J P. Developpement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapté à l'étude des interactions dans les molécules toupies sphériques. Application aux bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ // Canadian Journal of Physics, 1977, 55(20): 1802-1828.

102. Boudon V, Champion J P, Gabard T, et al. Symmetry-adapted tensorial formalism to model rovibrational and rovibronic spectra of molecules pertaining to various point groups // Journal of Molecular Spectroscopy, 2004, 228(2): 620-634.

103. Cheglovkov A E, Ulenikov O N, Zhilyakov A S, et al. On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 1989, 22(7): 997.

104. Ulenikov O N, Gromova O V, Bekhtereva E S, et al. High resolution study of $^M\text{GeH}_4$ ($M= 76, 74$) in the dyad region // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014, 144: 11-26.

105. Flaud J M, Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H_2O type molecules application to the $2\nu_2, \nu_1, \nu_3$ band of H_2^{16}O // Journal of Molecular Spectroscopy, 1975, 55(1-3): 278-310.

106. Saveliev VN, Ulenikov ON. Calculation of vibration - rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of irreducible tensorial sets // J. Phys. B: At. Mol. Phys 1987, 20(1): 67.

107. Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Vol. 2 of Molecular Spectra and Molecular Structure // New York: van Nostrand, 1945.

108. McDowell R.S., Rotational partition functions for spherical-top molecules. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1987, 38(5): 337-346.

109. Fano U, Racah G. Irreducible tensorial sets // Irreducible tensorial sets, 1959.

110. Wigner E.P. Quantum theory of angular momentum // New York: Academic Press, 1965.

111. Varshalovitch D.A., Moskalev A.N., Khersonsky V.K. Quantum theory of angular momentum // Leningrad: Nauka, 1975.
112. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Optical spectra of transition metal ions in crystals // Moscow: Nauka, 1976.
113. Wenger C, Boudon V, Champion J P, et al. Highly-spherical top data system (HTDS) software for spectrum simulation of octahedral XY₆ molecules, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf, 2000, 66(1): 1-16.
114. Loëte M. Théorie des intensités absolues des transitions de vibration-rotation des molécules XY₄ // Application au méthane, 1984.
115. Tran H, Ngo NH, Hartmann J-M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf 2013, 129: 199-203 .
116. Tran H, Ngo NH, Hartmann J-M, Gamache RR, Mondelain D, et al. Velocity effects on the shape of pure H₂O isolated lines: complementary tests of the partially correlated speed-dependent Keilson-Storer model // J. Chem. Phys 2013, 138:034302.
117. Tennyson J, Bernath PF, Campargue A, Csaszar AG, Daumont L, Gamache RR. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report) // Pure Appl Chem 2014, 86:1931-43.
118. Albert S, Keppler-Albert K, Quack M. High-resolution Fourier transform infrared spectroscopy, In: Quack M., Merkt F. Handbook of high resolution spectroscopy, John Wiley & Sons, **2011**, 965–1020.
119. Haller EE. Germanium: from its discovery to SiGe devices. Mater Sci Semicond Process 2006, 9:408–22.
120. Chen F, Judge DL, Wu CYR, Caldwell J, White HP, Wagener R. High-resolution, low-temperature photoabsorption cross sections of C₂H₂, PH₃, AsH₃, and GeH₄, with application to Saturn's atmosphere // J Geophys Res 1991, 96:17519–27.
121. Atreya SK, Mahaffy PR, Niemann HB, Wong MH, Owen TC.

Composition and origin of the atmosphere of Jupiter—an update, and implications for the extrasolar giant planets // *Planet Space Sci* 2003, 51:105–12.

122. Lodders K. Jupiter formed with more tar than ice // *Astrophys J* 2004, 611:587–97.

123. Lodders K. Atmospheric chemistry of the gas giant planets // *Geochem News*, 2010, 142.

124. Steward W B, Nielsen H H. The infrared absorption spectrum of germane // *Physical Review*, 1935, 48(11): 861.

125. Lee E, Sutherland G. A peculiarity in the infra-red absorption spectrum of germane // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press, 1939, 35(2): 341-342.

126. Murphy GM. Coriolis perturbations in the spectra of silane and germane // *J Chem Phys* 1940, 8:71–8.

127. Tindal CH, Straley JW, Nielsen HH. The infra-red spectra of SiH₄ and GeH₄ // *Proc Natl Acad Sci US* 1941, 27(4):208–12.

128. Straley JW, Tindal CH, Nielsen HH. The vibration–rotation spectrum of GeH₄ // *Phys Rev* 1942, 62:161–5.

129. Wilkinson GR, Wilson MK. Infrared spectra of some MH₄ molecules // *J Chem Phys* 1966, 44:3867–74.

130. Levin IW. Infrared intensities of the fundamental vibrations of GeH₄ and GeD₄ // *J Chem Phys* 1965, 42:1244–51.

131. Chalmers AA, McKean DC. Infra-red intensities in GeH₄ // *Spectrochim Acta* 1965, 21:1941–5.

132. Corice Jr. J, Fox K, Fletcher WH. Studies of absorption spectra of GeH₄ in the 2–17 μ region // *J Mol Spectrosc* 1972, 41:95–104.

133. Kattenberg HW, Gabes W, Oskam A. Infrared and laser Raman gas spectra of GeH₄ // *J Mol Spectrosc* 1972, 44:425–42.

134. Ozier IO, Rosenberg A. The forbidden rotational spectrum of GeH₄ in the Ground Vibronic State // *Can J Phys* 1973, 51(17):1882–95.

135. Curl RF, Oka T, Smith DS. The observation of a pure rotational Q branch

transition of methane by infrared-radio frequency double resonance // *J Mol Spectrosc* 1973, 46:518–20.

136. Curl Jr. RF. Infrared-radio frequency double resonance observations of pure rotational Q-branch transitions of methane // *J Mol Spectrosc* 1973, 48:165–73.

137. Kreiner WA, Oka T. Infrared-radio-frequency double resonance observations of $\Delta J = 0$ “forbidden” rotational transitions of SiH_4 // *Can J Phys* 1975, 53:2000–6.

138. Kreiner WA, Andresen U, Oka T. Infrared-microwave double resonance spectroscopy of GeH_4 // *J Chem Phys* 1977, 66:4662–5.

139. Kreiner WA, Orr BJ, Andresen U, Oka T. Measurement of the centrifugal-distortion dipole moment of GeH_4 using a CO_2 laser // *Phys Rev A* 1977, 15:2298–304.

140. Kagann RH, Ozier I, Gerry MCL. The centrifugal distortion dipole moment of silane // *J Chem Phys* 1976, 64:3487–8.

141. Lepage P, Brégier R, Saint-Loup R. La bande ν_3 du germane // *C R Acad Sci Ser B* 1976, 283:179–80.

142. Kagann RH, Ozier I, McRae GA, Gerry MCL. The distortion moment spectrum of GeH_4 : the microwave Q branch // *Can J Phys* 1979, 57: 593-600.

143. Daunt SJ, Halsey GW, Fox K, Lovell RJ, Gailar NM. High-resolution infrared spectra of ν_3 and $2\nu_3$ of germane // *J Chem Phys* 1978, 68: 1319–21.

144. Fox K, Halsey GW, Daunt SJ, Kennedy RC. Transition moment for ν_3 of $^{74}\text{GeH}_4$ // *J Chem Phys* 1979, 70:5326–7.

145. Kreiner WA, Magerl G, Furch B, Bonek E. IR laser sideband observations in GeH_4 and CD_4 // *J Chem Phys* 1979, 70:5016–20.

146. Magerl G, Schupita W, Bonek E, Kreiner WA. Observation of the isotope effect in the ν_2 fundamental of germane // *J Chem Phys* 1980, 72:395–8.

147. Kreiner WA, Opferkuch R, Robiette AG, Turner PH. The ground-state rotational constants of germane // *J Mol Spectrosc* 1981, 85:442–8.

148. Lepage P, Champion JP, Robiette AG. Analysis of the ν_3 and ν_1 infrared

bands of GeH₄ // *J Mol Spectrosc* 1981, 89:440–8.

149. Cheglov AE, Kuritsin YuA, Snegirev EP, Ulenikov ON, Vedeneeva GV. High-resolution spectroscopy of the ν_2 Q branch of GeH₄, with a computer-assisted, pulsed-diode laser spectrometer // *J Mol Spectrosc* 1984, 105:385–96.

150. Cheglov AE, Kuritsin YuA, Snegirev EP, Ulenikov ON, Vedeneeva GV. Study of the ν_2 infrared band of GeH₄: Q-branch // *Mol Phys* 1984, 53:287–94.

151. Schaeffer RD, Lovejoy RW. Absolute line strengths of ⁷⁴GeH₄ near 5 μm // *J Mol Spectrosc* 1985, 113:310–4.

152. Zhu Q, Thrush BA, Robiette AG. Local mode rotational structure in the (3000) Ge–H stretching overtone ($3\nu_3$) of germane // *Chem Phys Lett* 1988, 150:181–3.

153. Zhu Q, Thrush BA. Rotational structure near the local mode limit in the (3000) band of germane // *J Chem Phys* 1990, 92:2691–7.

154. Zhu Q, Qian H, Thrush BA. Rotational analysis of the (2000) and (3000) bands and vibration–rotation interaction in germane local mode states // *Chem Phys Lett* 1991, 186:436–40.

155. Campargue A, Vetterhöffer J, Chenevier M. Rotationally resolved overtone transitions of ⁷⁰GeH₄ in the visible and near-infrared // *Chem Phys Lett* 1992, 192:353–6.

156. Zhu Q, Campargue A, Vetterhöffer J, Permogorov D, Stoeckel F. High resolution spectra of GeH₄ $\nu=6$ and 7 stretch overtones. The perturbed local mode vibrational states // *J Chem Phys* 1993, 99: 2359–64.

157. Sun F, Wang X, Liao J, Zhu Q. The (5000) local mode vibrational state of germane: a high-resolution spectroscopic study // *J Mol Spectrosc* 1997, 184:12–21.

158. Chen XY, Lin H, Wang XG, Deng K, Zhu QS. High-resolution Fourier transform spectrum of the (4000) local mode overtone of GeH₄: local mode effect // *J Mol Struct* 2000, 517–518:41–51.

159. Maki A G, Wells J S. Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements (version 1.3) // Gaithersburg, MD: National Institute of

Standards and Technology, 1998.

160. Moret-Bailly J. Sur l'interprétation des spectres de vibration-rotation des molécules à symétrie tétraédrique ou octaédrique // *Cah Phys*, 1961, 15:238–314.

161. Champion JP, Pierre G, Michelot F, Moret-Bailly J. Composantes cubiques normales des tenseurs spheriques // *Can J Phys* 1977, 55: 512–20.

162. Champion JP. Developpement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapté à l'étude des interactions dans les molécules toupies sphériques. Application aux bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ // *Can J Phys* 1977, 55:1802–28.

163. Fano U, Racah G. Irreducible Tensorial Sets (New York: Academic) Fano U 1957 // *Rev. Mod. Phys*, 1959, 29: 74.

164. Wigner E P. On the matrices which reduce the Kronecker products of representations of SR groups, manuscript (1940), published in LC Biedenharn and H. Van Dam (eds.), *Quantum Theory of Angular Momentum*, 87–133. 1965.

165. Varshalovitch DA, Moskalev AN, Khersonsky VK. *Quantum theory of angular momentum*. Leningrad: Nauka; 1975.

166. Boudon V, Champion J P, Gabard T, et al. Spherical top theory and molecular spectra // *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, 2011, 1437–60.

167. Makushkin YuS, Ulenikov ON, Cheglovokov AE. Symmetry and its applications to the problems of molecular vibration-rotation spectroscopy, Parts I and II // Tomsk: Tomsk State University Press, 1990.

168. Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Fomchenko AL, Litvinovskaya AG, Leroy C, Quack M. On the “expanded local mode” approach applied to the methane molecule: Isotopic substitution $\text{CH}_3\text{D} \leftarrow \text{CH}_4$ and $\text{CHD}_3 \leftarrow \text{CH}_4$ // *Molecular Physics*, 2014, 112(19): 2529-2556.

169. Moret-Bailly J, Gautier L, Montagutelli J. Clebsch–Gordan coefficients adapted to cubic symmetry // *J Mol Spectrosc* 1965;15:355–77.

170. Rey M, Boudon V, Wenger Ch, Pierre G, Sartakhov B. Orientation of $\text{O}(3)$ and $\text{SU}(2) \otimes \text{C}_1$ representation in cubic point groups (O_h, T_d) for application to molecular spectroscopy // *J Mol Spectrosc* 2003;219: 313–25.

171. Cheglovokov AE, Ulenikov ON. On determination of the analytical formulas

for reduction matrices of tetrahedral-symmetry molecules. *J Mol Spectrosc* 1985;110:53–64.

172. Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Albert S, Bauerecker S, Niederer HM, Quack M. Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$): partial vibrational assignment extended towards 12000 cm^{-1} // *J Chem Phys* 2014, submitted for publication.

173. Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Albert S, Bauerecker S, Hollenstein H, Quack M. High resolution infrared spectroscopy and global vibrational analysis for the CH_3D and CHD_3 isotopomers of methane // *Mol Phys* 2010, 108:1209–40.

174. Nielsen HH. The vibration–rotation energies of molecules // *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23:90.

175. Papousek D, Aliev MR. Molecular vibrational–rotational spectra // Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

176. Ulenikov ON, Sun F-G, Wang X-G, Zhu Q-S. High resolution spectroscopic study of arsine: $3\nu_3$ and $2\nu_1+\nu_3$ dyad the tendency of symmetry reduction // *J Chem Phys* 1996, 105:7310–5.

177. Han J-X, Ulenikov ON, Yurchinko S, Hao L-Y, Wang X-G, Zhu Q-S. High resolution photoacoustic spectrum of AsH_3 ($600\text{A}_1/\text{E}$) bands // *Spectrochim Acta A* 1997, 53:1705–12.

178. Hai L, Ulenikov ON, Yurchinko S, Wang X-G, Zhu Q-S. High resolution spectroscopic study of the (310) local mode combination band system of AsH_3 // *J Mol Spectrosc* 1998, 187:89–96.

179. Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Kozinskaia VA, Zheng J-J, He S-G, Hu SM, et al. On the study of resonance interactions and splittings in the PH_3 molecule: ν_1 , ν_3 , $\nu_2+\nu_4$ and $2\nu_4$ bands // *J Mol Spectrosc* 2002, 215:295–308.

180. Ulenikov ON, Malikova AB, Li H-F, Qian H-B, Zhu Q-S, Thrush BA. High-resolution spectroscopic study of $2\nu_1$, $2\nu_3$, and $\nu_1+\nu_2$ stretching states: the local mode effects of H_2Se // *J Chem Soc Faraday Trans* 1995, 91:13–6.

181. Zhou Z-Y, Wang X-H, Zhou Z-P, Ulenikov ON, Onopenko GA, Zhu QS. High resolution spectroscopic study of H_2Se (40, 0) A_1 and (40, 0) B_2 stretching

states: normal mode and local mode analysis // *Mol Phys* 1997, 92:1073–81.

182. Wang X-H, Ulenikov ON, Onopenko GA, Bekhtereva ES, He S-G, Hu S-M, et al. High resolution study of the first hexad of D₂O // *J Mol Spectrosc* 2000, 200:25–33.

183. Hu S-M, Ulenikov ON, Onopenko GA, Bekhtereva ES, He S-G, Wang X-H, et al. High-resolution study of strongly interacting vibrational bands of HDO in the region 7600–8100 cm⁻¹ // *J Mol Spectrosc* 2000, 203:228–34.

184. Ulenikov ON, Bekhtereva ES, Onopenko GA, Sinitsin EA, Bürger H, Jerzembeck W. Isotopic effects in XH₃ molecules: the lowest vibrational bands of PH₂D reinvestigated // *J Mol Spectrosc* 2001, 208: 236–48.

185. Ulenikov ON, Hu S-M, Bekhtereva ES, Onopenko GA, He S-G, Wang X-H, et al. High-resolution Fourier transform spectrum of D₂O in the region near 0:97 μm // *J Mol Spectrosc* 2001, 210:18–27.

186. Ulenikov ON, Gromova OV, Bekhtereva ES, Bolotova IB, Konov IA, Horneman VM, et al. High resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600–2900 cm⁻¹ region: 2ν₃, ν₂+2ν₃, ν₂ and 2ν₃+ν₂ bands // *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2012, 113:500–17.

187. Ulenikov ON, Gromova OV, Aslapovskaya YuS, Horneman VM. High resolution spectroscopic study of C₂H₄: re-analysis of the ground state and ν₄, ν₇, ν₁₀, and ν₁₂ vibrational bands // *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2013, 118:14–25.

188. Wenger C, Boudon V, Champion JP, Pierre G. Highly-spherical top data system (HTDS) software for spectrum simulation of octahedral XY₆ molecules // *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2000, 66:1–16.

189. Wenger C, Boudon V, Rotger M, Sanzharov M, Champion JP. XTDS and SPVIEW: graphical tools for the analysis and simulation of high-resolution molecular spectra // *J Mol Spectrosc* 2008, 251:102–13.

190. Champion JP, Hilico JC, Wenger C, Brown LR. Analysis of the ν₂=ν₄ dyad of ¹²CH₄ and ¹³CH₄ // *J Mol Spectrosc* 1989, 133:256–72.

191. Ulenikov ON. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules // *J Mol Spectrosc* 1986, 119: 144–52.

192. ТК РФ Статья 92. Сокращенная продолжительность рабочего времени.
193. ТК РФ Статья 116. Ежегодные дополнительные оплачиваемые отпуска.
194. ТК РФ Статья 108. Перерывы для отдыха и питания.
195. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
196. СН 245-71 и ГОСТ 12.11.005-88 ССБТ «Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны».
197. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
198. «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03».
199. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
200. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
201. ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.
202. ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.