

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Зятькова Анастасия Георгиевна

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОГЛОЩЕНИЯ
ИЗОТОПОЛОГОВ ДИОКСИДА СЕРЫ И ЭТИЛЕНА

01.04.05 — Оптика

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,

доцент Бехтерева Елена Сергеевна

Томск — 2019

Оглавление

Введение	4
1 Некоторые методы исследования колебательно-вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка	16
1.1 Особенности анализа спектра молекул типа асимметричного волчка. Правила отбора	16
1.2 Основы метода эффективных гамильтонианов	25
1.3 Элементы теории изотопозамещения	31
1.4 Некоторые сведения о контурах изолированных спектральных линий	41
2 Спектры высокого разрешения дейтерированного изотополога этилена: транс-$C_2H_2D_2$	46
2.1 Анализ Фурье-спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне 1350-1950 cm^{-1}	48
2.2 Построение теоретической модели эффективного гамильтониана для исследования спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне 1350–1950 cm^{-1}	57
2.3 Результаты анализа спектра возбужденных колебательных состояний: $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$, $(\nu_7 = \nu_8 = 1)$, $(\nu_6 = \nu_{10} = 1)$ и $(\nu_6 = \nu_7 = 1)$.	60
3 Исследование влияния изотопозамещения на параметры дипольного момента в молекулах типа XY_2 симметрии C_{2v}	68
3.1 Эффективный дипольный момент	70
3.2 Определение параметров эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ (C_s симметрии)	72

3.3	Изотопические соотношения для параметров дипольного момента симметрично и несимметрично замещенных изотопологов диоксида серы	77
3.4	Расчет параметров эффективного дипольного момента на примере молекулы HDO	83
3.5	Количественная оценка параметров эффективного дипольного момента молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	86
4	Исследование положений и интенсивностей спектральных линий молекул $^{34}\text{SO}_2$ (полоса ν_2) и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ («горячие» переходы: $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$)	89
4.1	Экспериментальные условия и решение энергетической задачи	90
4.2	Метод оценки парциального давления молекул, входящих в экспериментальный образец	97
4.3	Анализ интенсивностей линий и определение параметров эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$	105
4.4	Исследование спектров «горячих» полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	110
	Заключение	117
	Список используемой литературы	119
	Приложение А Небольшая часть значений интенсивностей линий полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	134

Введение

Прогресс, достигнутый в последние годы в экспериментальной спектроскопии терагерцовой, микроволновой, инфракрасной и видимой областей вызван разработкой и использованием приборов высокой точности, основанных на лазерных технологиях и методах Фурье-спектроскопии. Современные колебательно-вращательные спектры позволяют получить намного больше точной экспериментальной информации о параметрах спектральных линий, в сравнении с более ранними работами. Как следствие, возникает необходимость в разработке новых, а также модернизации уже известных теоретических методов, используемых в колебательно-вращательной спектроскопии, поскольку извлекаемая из экспериментальных спектров высокоточная информация должна обеспечить надежную базу для определения фундаментальных параметров молекул, таких, как структурные параметры, внутримолекулярное силовое поле, дипольный момент. Таким образом, спектроскопические данные высокой точности содержат информацию о фундаментальных характеристиках молекул, которые определяют их физико-химические свойства.

Значимую роль в определении фундаментальных свойств молекул имеет исследование колебательно-вращательных спектров изотопически замещенных молекул. Как показывает анализ, исследование спектров только «материнской» молекулы, к примеру этилена или метана, не является достаточным для полного определения всех параметров силового поля молекулы, поскольку зачастую в силу более высокой симметрии нет возможности получить информацию о ряде состояний (и как следствие о ряде параметров) в силу того, что переходы на них в поглощении запрещены по симметрии и единственным способом получения недостающей информации является исследование спектров различных изотопических производных более низкой симметрии. Таким образом, исследование спектров изотопологов молекул является комплементарными при определении

внутренней динамики молекул. Следуя этим рассуждениям, в диссертации сделан акцент на исследовании колебательно-вращательных спектров изотопологов молекул этилена и диоксида серы.

Исследование характеристик поглощения молекул является еще одним важным моментом анализа колебательно-вращательных спектров, поскольку имеет выход на практические прикладные задачи, связанные с определением количества вещества в среде и ее макро-параметров. Информация об интенсивностях линий, полученная, с одной стороны путем дистанционного зондирования, с другой стороны на основе теоретического расчета, позволяет определять макропараметры среды, такие как давление, концентрация исследуемого газа и температура. Такой подход чрезвычайно важен для задач астрофизики, планетологии и атмосферной оптики. При этом извлечение информации об интенсивностях линий из колебательно-вращательных спектров является нетривиальной задачей с точки зрения экспериментальных и теоретических исследований.

В настоящее время довольно активно развиваются и широко используются квантово-химические методы расчета внутримолекулярного силового поля и дипольного момента. Однако, как показывает анализ, точность данных, полученных на основе *ab initio* расчетов, в настоящее время, не является удовлетворительной, в сравнении с экспериментальной, а также не является достаточной для предсказания как положений линий, так и их интенсивностей в особенности для молекул, содержащих большое количество атомов. Вместе с тем, развитые, в колебательно-вращательной спектроскопии, модели эффективных операторов (модель эффективного гамильтониана и модель эффективного оператора дипольного момента) позволяют описывать положения линий и интенсивности с точностями, сравнимыми с экспериментальной погрешностью в определении соответствующих величин. Как правило, при определении интенсивностей в рамках модели эффективного оператора дипольного момента среднее отклонение расчета от эксперимента составляет несколько процентов. Однако, не всегда точность воспроизведения экспериментальных данных является показателем

корректного определения набора параметров эффективного дипольного момента. Возникают случаи, когда в процессе решения обратной задачи, параметры начинают сильно коррелировать друг с другом, при этом вероятность получения набора физически необоснованных параметров возрастает. Чтобы избежать подобного рода ситуаций необходимо каким-либо образом определить значения данных параметров и использовать рассчитанные значения в качестве первого приближения. В диссертационной работе, на основе использования операторной теории возмущений и следствий теории изотопозамещения, получен ряд формул, определяющих параметры разложения эффективного дипольного момента для замещения $XYZ \leftarrow XY_2$ как функций фундаментальных параметров.

В диссертации обсуждается проблема определения компонентного состава изотопологов в газовой смеси. Необходимо заметить, что знание правильного процентного соотношения молекул в газовой смеси позволит избежать ошибки при определении экспериментальных значений интенсивностей спектральных линий. Для решения этой проблемы, в диссертации, предложен спектроскопический метод определения парциального давления, который позволяет с точностью порядка 2 % определять концентрацию веществ в газовой смеси.

Предложенные в работе методы и выполненные исследования являются актуальными, поскольку призваны сделать проблему исследования интенсивностей однозначной и корректной. Их появление своевременно в связи с возросшими, в последнее время, потребностями в высокоточной информации, необходимой для целей астрофизики и газоанализа.

Исходя из вышеизложенного **целью** настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование количественных характеристик колебательно-вращательных спектров молекул типа ассиметричного волчка на примере этилена, диоксида серы и их изотопологов.

Реализация поставленной цели заключалась в решение следующих **задач**:

- Провести анализ тонкой структуры спектров высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$, зарегистрированных с характеристиками существенно

лучшими, чем ранее, в диапазоне $1350\text{-}1950\text{ см}^{-1}$ с целью получения новой информации о возбужденных состояниях этой молекулы;

- Выполнить теоретическую оценку параметров в разложении эффективного дипольного момента с использованием методов операторной теории возмущений и теории изотопозамещения для молекул типа $XY_2(C_{2v})$ и $XYZ(C_s)$. На этой основе, разработать алгоритм и создать программу на аналитическом языке программирования MAPLE. Проверить корректность разработанных программных средств для изотопологов диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$;
- Разработать метод оценки парциального давления изотопологов диоксида серы, входящих в экспериментальный образец с использованием основных принципов теории изотопозамещения и Фурье-спектроскопии;
- Определить параметры в разложении эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$, используя в качестве исходных данных экспериментальную информацию об интенсивностях спектральных линий и предложенный метод оценки процентного содержания изотопологов в экспериментальном образце;
- Исследовать слабые «горячие» полосы $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ с целью получения новой информации о колебательно-вращательных состояниях (021) и (111).

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

- Аналитические выражения для параметров $(\tau_i \mu_1, \tau_i \mu_4, \tau_i \mu_5, \tau_i \mu_9, \tau_i \mu_{12}, \tau_i \mu_{14})$ в разложении эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ симметрии C_s позволяют предсказывать их численные значения в среднем с погрешностью 6 %;
- Спектроскопические параметры сильно взаимодействующих состояний молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, с учетом резонансов Кориолиса (C_{x^-} , C_{y^-} и C_z) и

Ферми, позволяют воспроизводить положения спектральных линий в диапазоне $1350-1950 \text{ см}^{-1}$ с точностью $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;

- Оценка концентрации отдельных изотопологов диоксида серы в смеси позволяет определять их процентное содержание с точностью порядка 1-2 %.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые исследована система пяти сильно взаимодействующих состояний молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ в спектральном диапазоне $1350-1950 \text{ см}^{-1}$;
- Впервые для полосы $\nu_7 + \nu_8$ были определены переходы b типа, а для полос $\nu_8 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$ найдены запрещенные по симметрии переходы d типа;
- Впервые в аналитической форме получены параметры в разложении эффективного дипольного момента молекул типа XYZ (C_s симметрии);
- Проведен численный анализ параметров эффективного дипольного момента ранее экспериментально неисследованных фундаментальных колебательных состояний молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$;
- Предложен новый метод оценки парциального давления (концентрации) изотопологов диоксида серы, содержащихся в экспериментальном образце с высокой точностью (на уровне 1-2 %);
- Впервые получены параметры эффективного дипольного момента колебательного состояния (010) молекулы $^{34}\text{SO}_2$;
- Впервые для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ наблюдаются слабые колебательно-вращательные переходы в «горячих» полосах $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Определены параметры эффективного гамильтониана для состояний (021) и (111).

Научная ценность:

- Получена зависимость параметров первого и второго порядков в разложении эффективного дипольного момента для изотопозамещения $XYZ \leftarrow XY_2$, от фундаментальных параметров «материнской» молекулы;
- Разработан и реализован метод оценки парциального давления изотопологов диоксида серы в газовой смеси.

Практическая значимость определяется следующим:

- Информация о спектроскопических параметрах молекул транс- $C_2H_2D_2$, $^{34}SO_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$, полученная на основе анализа колебательно-вращательных спектров, позволяет предсказывать положения линий в ранее не исследованных спектральных диапазонах этих молекул;
- Полученная высокоточная информация об интенсивностях переходов, принадлежащих полосе ν_2 молекулы $^{34}SO_2$, является существенным дополнением к банкам спектроскопической информации HITRAN и GEISA;
- Аналитические выражения для параметров эффективного дипольного момента молекул типа XYZ , позволяют предсказывать значения интенсивностей фундаментальных колебательно-вращательных полос молекул типа XYZ (C_s симметрии);
- Программа, разработанная на языке аналитического программирования MAPLE применительно к молекулам $^{32}SO_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$ позволяет оценивать значения параметров эффективного дипольного момента. Программа может применяться для любых молекул типа $XY_2(C_{2v})$ и $XYZ(C_s)$ и может быть модифицирована для молекул, содержащих более четырех атомов. Фундаментальные параметры «материнской» молекулы (гармонические частоты, вращательные параметры, трансформационные коэффициенты и параметры дипольного момента) используются в качестве входных данных;

- Развитый подход определения процентного содержания различных изотопов диоксида серы в смеси имеет отдельную ценность и значимость, поскольку является основой для проведения практических оценок концентраций. Может быть отнесен к высокоточным методам колебательно-вращательной спектроскопии. В работе метод используется применительно к спектрам молекулы $^{34}\text{SO}_2$. Точность метода составила 2,2 %.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных в рамках настоящей диссертации задач применялись методы колебательно-вращательной спектроскопии, теория изотопозамещения, операторная теория возмущений, теория групп, метод комбинационных разностей. Для реализации разработанных алгоритмов были использованы языки программирования FORTRAN, MAPLE и MATHEMATICA, а также использовались процедуры и методы численного решения квантовых задач. Для экспериментальной регистрации спектров применялись методы Фурье-спектроскопии.

Достоверность результатов полученных в работе, подтверждается строгостью математических моделей и согласованностью рассчитанных и экспериментальных результатов. В случаях, когда имеют место расхождения расчетных и экспериментальных значений, проведен детальный анализ и приведены обоснованные выводы.

Внедрение результатов. Результаты по теме диссертации использовались при выполнении работ по программам повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета ВИУ-ФТИ-120 (2014-2015 гг.) и ВИУ-ФТИ-24/1026 (2016 г.), гранту Российского научного фонда № 18-12-00058, грантам Российского фонда фундаментальных исследований № 16-32-00306 мол_а на 2016–2017 гг. и № 18-32-00116 мол_а на 2018–2019 гг. Результаты, представленные в диссертационной работе,

целесообразно использовать при чтении курсов лекций «Теоретические основы молекулярной спектроскопии», «Физика атомов и молекул» в Томском политехническом университете.

Апробация работы.

Материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 24-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Болонья, Италия, 2014), 3-й Международной школе-конференции по оптоэлектронике, фотонике, технике и наноструктурам (Санкт-Петербург, Россия, 2016), 18-й Международном симпозиум-школе молодых учёных по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015), 24-м Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2015), 24-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чехия, 2016), 25-м Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Хельсинки, Финляндия, 2017), 14-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2017), 25-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Бильбао, Испания, 2018), 15-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2018).

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта Благотворительного Фонда культурных инициатив (Фонда Михаила Прохорова) для студентов старших курсов, аспирантов и молодых преподавателей «Академическая мобильность», 2014 г., международного гранта германской службы академиков обменов / научно-исследовательские стипендии на 2018 год (id: 57378443), стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов (приказ № 843

от 28.08.2017), стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов, обучающихся по приоритетным направлениям (приказ № 6953/с от 18.07.18 на 2018–2019 гг.), проектов ВИУ ФТИ-120 (2014–2015 гг.) и ВИУ ФТИ-24/1026 (2016 г.), грантов Российского фонда фундаментальных исследований: № 16-32-00306 мол_а на 2016–2017 гг. и № 18-32-00116 мол_а на 2018–2019 гг., гранта Российского научного фонда № 18-12-00058.

Публикаций по теме диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 20 печатных работах: 6 статей в изданиях рекомендованных ВАК (из них 5 статей в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus); 3 статьи в международных журналах индексируемых в Web of Science и Scopus; 11 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора при получении результатов настоящей работы состоит в следующем:

- Совместно с научным руководителем проф., д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой участие в постановке задач;
- Анализ спектров высокого разрешения и получение спектроскопических параметров системы пяти взаимодействующих колебательных состояний молекулы транс- $C_2H_2D_2$ были выполнены автором совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой, проф. д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и к.ф.-м.н. О.В. Громовой;
- Получение аналитических формул для параметров в разложении эффективного дипольного момента, а также их реализация в виде алгоритмов и программ осуществлялась совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой и проф. д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым;
- Разработка метода оценки парциального давления изотопологов диоксида

серы и анализ интенсивностей линий фундаментальной полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$ были выполнены совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой, проф. д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и аспирантом А.С. Беловой;

- Совместно с проф. д.ф.-м.н. О.Н. Улениковым и к.ф.-м.н. О.В. Громовой проводился анализ «горячих» переходов в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Объем и структура диссертации. Настоящая диссертация состоит из введения, 4 глав, 1 приложения и заключения общим объемом 149 страниц, в том числе содержит 19 рисунков, 29 таблиц и список использованной литературы из 117 наименований.

Содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность исследования. На основе этого формулируется тема, цель и задачи. Определяются научная и практическая значимость диссертационной работы, защищаемые научные положения, конкретизируется личный вклад автора.

Первая глава содержит в себе основную информацию, необходимую для понимания оригинальной части работы. В этой главе обсуждаются особенности анализа спектров молекул типа асимметричного волчка, в том числе правила отбора для квантовых переходов. Изложены основные принципы метода эффективных операторов и теории изотопозамещения. Кроме того, в этой главе содержатся некоторые сведения о контурах линий, применяемых в колебательно-вращательной спектроскопии. Кратко описаны причины уширения и сужения спектральных линий. Проведен литературный обзор существующих на данный момент профилей спектральных линий и параметров, характеризующих их.

Вторая глава посвящена анализу Фурье-спектра молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ в диапазоне $1350\text{-}1950\text{ см}^{-1}$, в котором локализовано 5 комбинационных полос, сильно взаимодействующих друг с другом. Представлены наборы враща-

тельных, центробежных и резонансных параметров различного порядка малости эффективного гамильтониана, полученные в ходе решения обратной спектроскопической задачи. Оценена точность восстановления экспериментальных уровней энергий в отдельности для каждого колебательного состояния.

В третьей главе подробно рассматривается процедура получения аналитической формы параметров эффективного дипольного момента молекул типа XYZ (C_s симметрии) на примере молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Свойства симметрии молекулы, а также основные принципы операторной теории возмущений позволяют показать, что оператор эффективного дипольного момента имеет вид алгебраической суммы 16 симметризованных операторов. В результате проведенного исследования, для молекул типа XYZ (C_s симметрии) 6 параметров в разложении эффективного дипольного момента впервые получены как аналитические функции фундаментальных параметров.

В результате, выполнена количественная оценка параметров эффективного дипольного момента фундаментальных полос ν_1 , ν_2 и ν_3 молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. В случае симметричного замещения ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$) и основной модификации ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$) проведен сравнительный анализ результатов расчета и экспериментально определенных параметров в разложении эффективного дипольного момента. Параметры эффективного дипольного момента молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ получены впервые в настоящей диссертационной работе.

Глава 4 посвящена решению двух задач, а именно: (а) экспериментальное определение параметров эффективного дипольного момента фундаментальной полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$; (б) исследование слабых переходов в «горячих» полосах $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Раздел 4.1 содержит информацию об экспериментальных и теоретических исследованиях полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Как показал анализ, зарегистрированные спектры позволяют значительно увеличить количество экспериментальной информации о положениях линий полосы ν_2 по сравнению с предыдущим исследованием. В **разделе 4.2** предложена процедура определения относитель-

ного содержания молекул в экспериментальном образце с использованием формул теории изотопозамещения. Рассмотренный метод позволил найти значение парциального давления молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в газовой смеси, которая использовалась для регистрации спектра. Результаты **разделов 4.1** и **4.2** в совокупности позволили провести анализ интенсивностей спектральных линий и определить эффективные параметры дипольного момента с $d_{rms}=4,5\%$ (см. **раздел 4.3**).

В **разделе 4.4** впервые из анализа слабых «горячих» переходов $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ и $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ определена вращательная структура колебательных состояний (111) и (021). В результате решения обратной задачи с использованием 363 значений колебательно-вращательных энергий состояний (111) и (021) были определены, в совокупности, 36 спектроскопических параметров (из них 9 параметров варьировалось, остальные оценены теоретически), которые воспроизводят экспериментальные данные с точностью $d_{rms}=0,99\cdot 10^{-4}\text{см}^{-1}$. Прделанный анализ позволил смоделировать спектры исследуемых полос на основе полученных спектроскопических параметров.

Выводы по работе сформулированы в заключении. Работа выполнялась в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» в исследовательской школе физики высокоэнергетических процессов с 2014 по 2019 год.

Глава 1 Некоторые методы исследования колебательно-вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка

1.1 Особенности анализа спектра молекул типа асимметричного волчка. Правила отбора

В настоящем разделе сфокусируем свое внимание на вращении молекулы, не совершающей колебаний и находящейся в определенном электронном состоянии. Выделяют четыре группы молекул по отношению к вращению: асимметричный, симметричный, сферический волчки, а также специальный случай симметричного волчка, характеризующий линейные многоатомные молекулы. Целью данного раздела является обсуждение основных особенностей анализа спектра молекул типа асимметричного волчка.

Как известно из работы [1], молекула, не имеющая осей симметрии выше второго порядка, относится к молекулам асимметричного волчка. В общем виде гамильтониан, описывающий вращательную структуру молекул типа асимметричного волчка без учета центробежного искажения т.е. в модели жесткого волчка, можно записать

$$H_r = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (1.1)$$

где J_a , J_b и J_c — компоненты оператора углового момента. A , B и C — некоторые константы, характеризующие тензор моментов инерции в модели жесткой молекулы (размерность, см^{-1}), они называются вращательными постоянными. Между главными моментами инерции и вращательными постоянными существует известная связь:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}, B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}, C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c}. \quad (1.2)$$

Здесь, I_a , I_b и I_c — моменты инерции вдоль оси a , b или c , соответственно, и c — скорость света. Вращательные константы A , B или C зависят от расположения осей системы координат молекулы и главных моментов инерции. Говоря иными словами, оператор H_r (1.1) инвариантен относительно операций из группы таких вращений, под действием которых молекула переходит в конфигурации, совпадающие с исходной равновесной конфигурацией. Каждая операция этой группы соответствует вращению молекулы в целом относительно одной из осей, связанных с молекулой.

Вращательный гамильтониан H_r удобно выражать через, так называемые, операторы сдвига

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y. \quad (1.3)$$

Действие этих операторов на волновую функцию приводит к увеличению или уменьшению на единицу квантового числа K_a

$$J_{\pm}|JK_aM\rangle = \hbar[J(J+1) - K_a(K_a \mp 1)]^{1/2}|JK_a \mp 1M\rangle. \quad (1.4)$$

Перепишав вращательный гамильтониан (1.1) через операторы J_{\pm} получим следующее выражение

$$H_r = \frac{1}{2}(A+B)J^2 + \left(C - \frac{1}{2}(A+B)\right)J_c^2 + \frac{1}{4}(A-B)(J_+^2 + J_-^2). \quad (1.5)$$

Здесь,

$$J_+^2 + J_-^2 = 2(J_y^2 - J_z^2). \quad (1.6)$$

В рамках рассматриваемых задач, существует несколько возможностей конфигурации координатных осей, относительно расположения главных моментов инерции. В таблице 1.1 представлены возможные комбинации. Индексы l и r определяют лево или право вращательную систему координат. Для решения задач настоящей диссертации было выбрано I^r представление.

Для асимметричного волчка существуют три подхода рассмотрения: приближение «вытянутого» волчка ($I_a < I_b \approx I_c$), модель «сплющенного» волчка

Таблица 1.1 – Кинг-Кросс-Хайрнер обозначения: r и l характеризуют систему декартовых осей правую и левую, соответственно

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	B	C	A	C	A	B
y	C	A	B	B	C	A
z	A	B	C	A	B	C

($I_a \approx I_b < I_c$) и смешанный тип ($I_a \neq I_b \neq I_c$). В этом случае, основной характеристикой молекулы является параметр асимметричности, который вычисляется в соответствии со следующим определением:

$$\kappa \equiv \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (1.7)$$

Если $\kappa = -1$, то для описания асимметричного волчка применимо приближение «вытянутого» волчка, тогда как при $\kappa = +1$ - модель «сплющенного» волчка. Рассмотрим более детально некоторые особенности исследования спектра асимметричного волчка, [2] (см. рисунок 1.1):

1. При построении корреляционной диаграммы (1.1) использовалось правило «не пересечения». Поскольку все уровни относятся к одному и тому же квантовому числу J , пересечение уровней невозможно. Каждое верхнее состояние может быть связано с собственным состоянием вытянутого волчка (в пределе $B = C$) и собственным значением сплющенного волчка (в пределе $A = B$).
2. Вблизи предельного случая вытянутого волчка, K_a дает приближенную проекцию J на ось a . Для каждого K_a существует два возможных значения K_c , которые играют роль индексов (так называемое K -удвоение), не давая никакой информации о проекции J на c . Вблизи предела сплющенного волчка K_c определяет проекцию J на ось c , тогда как K_a - индекс.

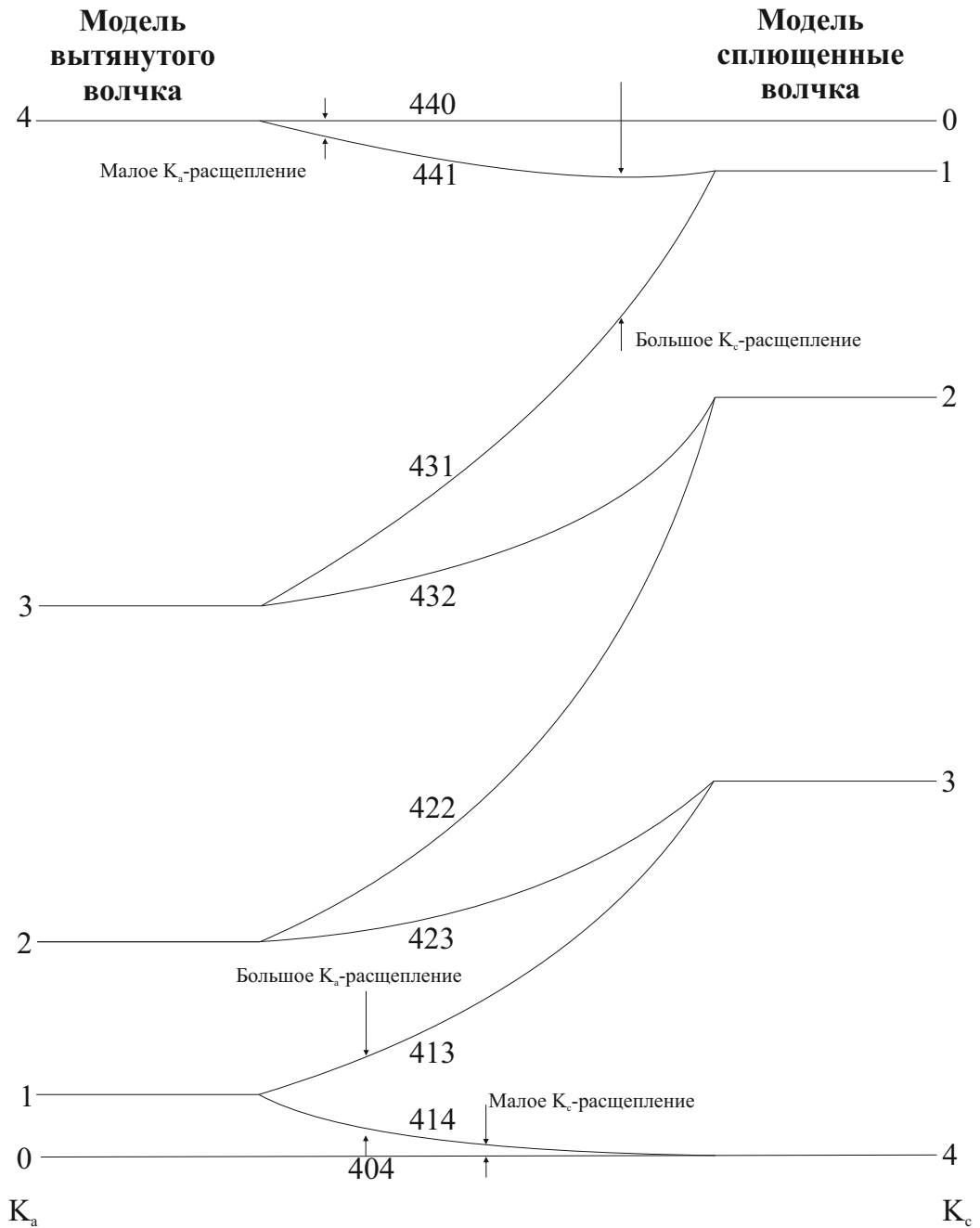


Рисунок 1.1 – Корреляционная диаграмма модели вытянутого-сплюснутого волчка.

3. Для каждого значения J имеется $2J + 1$ значение уровней энергии. В свою очередь, полученные уровни энергий подразделяются на четыре типа симметрии. Количество уровней в каждой группе дано в таблице 1.2.
4. K -удвоение наибольшее для данного J , когда $K_a=1$ в пределе вытянутого волчка с $J, 1, J-1$ всегда выше $J, 1, J$. В случае приближения сплюснутого

Таблица 1.2 – Число колебательно-вращательных уровней для определенного квантового числа J

	четное J	нечетное J
ee	$J/2 + 1$	$(J - 1)/2$
oo	$J/2$	$(J + 1)/2$
eo	$J/2$	$(J + 1)/2$
oe	$J/2$	$(J + 1)/2$

Здесь e обозначает четное число, o — нечетное, первая буква определяет K_a , вторая — K_c .

волчка K -удвоение максимальное при $K_c=1$, тогда уровень с квантовыми числами $J, J, 1$ всегда будет выше уровня $J, J - 1, 1$.

5. Существует два вида уровней, для которых выполняется: $K_a + K_c = J$ и $K_a + K_c = J + 1$. В случае предела вытянутого волчка уровень, определяющийся квантовыми числами $J, K_a, J - K_a$ выше, чем $J, K_a, J - K_a + 1$. Тогда как, в приближении сплющенного волчка $J, J - K_c + 1, K_c$ выше $J, J - K_c, K_c$.
6. Асимметричное расщепление принимает наибольшее значение при выполнении условия: $K \ll J$.

Правила отбора

Правила отбора, как известно [1], позволяют определять совокупности переходов между энергетическими уровнями различных состояний молекулы. В зависимости от вида взаимодействий, которые учитываются в построении физической модели, получают разного рода правила отбора. В приближении, в котором учитывается электродипольное взаимодействие, вероятности однофотонных процессов определяются с помощью матриц дипольного момента, эле-

ментами которых являются интегралы:

$$\int \psi_n \psi_m^* \mathbf{M} d\tau, \quad (1.8)$$

где \mathbf{M} — вектор, имеющий составляющие

$$M_x = \sum e_i x_i, M_y = \sum e_i y_i, M_z = \sum e_i z_i, \quad (1.9)$$

(e_i — заряд i -той частицы с координатами x_i, y_i, z_i), ψ_n и ψ_m — собственные функции системы для двух состояний n и m , т.е.

$$\psi_n = \phi_n e^{2\pi i(E_n/h)t}; \psi_m = \phi_m e^{2\pi i(E_m/h)t}; \psi_m^* = \phi_m^* e^{-2\pi i(E_m/h)t}, \quad (1.10)$$

Элементы матрицы, т.е. интегралы (1.8) при $n = m$, дают значения операторов дипольного момента в состояниях n (множители, зависящие от времени, сокращаются). Недиagonalные элементы ($n \neq m$) соответствуют переходам из состояния n в состояние m , так как они содержат множители $e^{2\pi i t(E_n - E_m)/h}$, зависящие от времени. Вероятность перехода пропорциональна квадрату множителя (1.8), не зависящего от времени, т.е. квадрату

$$[\mathbf{M}]^{nm} = \int \phi_n \phi_m^* \mathbf{M} d\tau. \quad (1.11)$$

Теперь рассмотрим переходы, осуществляемые между колебательными уровнями v' и v'' молекулы. Здесь, v' и v'' — совокупность колебательных квантовых чисел v'_1, v'_2, v'_3, \dots и v''_1, v''_2, v''_3 верхнего и нижнего состояний соответственно. Строго говоря, необходимо подставить в выражение (1.11) полную собственную функцию. Однако, полная собственная функция с большой степенью приближения может быть записана как перемножение электронной, вращательной и колебательной собственных функций

$$\phi = \phi_e \phi_r \phi_v. \quad (1.12)$$

Так как при рассмотрении чисто колебательного спектра молекулы ее электронное и вращательное состояния остаются неизменными, то электронная и

вращательная собственные функции дают просто постоянный множитель в (1.11), и получается, что вероятность перехода с одного колебательного уровня на другой пропорциональна квадрату величины

$$[\mathbf{M}]^{v'v''} = \int \phi'_v \phi''_{v^*} \mathbf{M} d\tau, \quad (1.13)$$

где ϕ'_v и ϕ''_{v^*} — колебательные функции верхнего и нижнего состояния соответственно. Величину $[\mathbf{M}]^{v'v''}$ называют также моментом перехода с колебательного состояния v' на колебательное состояние v'' .

Строгие правила отбора для колебательных переходов возникают при учете молекулярной симметрии гамильтониана, [3]. Принимая во внимание этот факт, становится ясно, что интеграл (1.13) для конкретного перехода отличен от нуля (т.е. данный переход разрешен) только в том случае, когда хотя бы одна составляющая подынтегрального выражения

$$\phi'_v \phi''_{v^*} \mathbf{M} d\tau \quad (1.14)$$

является инвариантной относительно любой операции симметрии гамильтониана, или, говоря другими словами, когда одна из величин

$$\begin{aligned} \phi'_v \phi''_{v^*} \mathbf{M}_x d\tau; \\ \phi'_v \phi''_{v^*} \mathbf{M}_y d\tau; \\ \phi'_v \phi''_{v^*} \mathbf{M}_z d\tau; \end{aligned} \quad (1.15)$$

является полносимметричной. В результате рассуждений, формулируется правило отбора в инфракрасных спектрах (без учета взаимодействия вращательного и электронного движения)[1]:

«Переход между состояниями v' и v'' разрешен тогда и только тогда, когда имеется, по крайней мере, одна составляющая дипольного момента \mathbf{M} , относящаяся к тому же типу симметрии, что и произведение собственных функций $\phi'_v \phi''_{v^*}$ ».

Резюмируя вышесказанное, для того чтобы понять разрешен переход в инфракрасном спектре или нет, достаточно принять в расчет симметрию произведения собственных функций $\phi'_v \phi''_v^*$. При этом, если результирующая симметрия совпадает с типом симметрии составляющих дипольного момента M_x , M_y и M_z , то переход разрешен по симметрии, в противном случае такой переход не будет наблюдаться в ИК спектрах. Симметрия компонентов дипольного момента для различных точечных групп дана в таблице 1.3. Для определения интенсивности обертоновых и составных полос в спектрах излучения или поглощения также применимо правило, озвученное выше.

Таблица 1.3 – Типы симметрии составляющих дипольного момента для некоторых точечных групп

	C_2	C_s	C_{2h}	C_{2v}	C_{3v}	D_{2h}	C_{4v}
M_x	B	A'	B_u	B_1	E	B_{3u}	E
M_y	B	A'	B_u	B_2	E	B_{2u}	E
M_z	A	A''	A_u	A_1	A_1	B_{1u}	A_1

Дополнительные правила отбора дает учет ядерного спина. В общем случае, полная волновая функция, учитывающая вклад ядерных спинов, в первом приближении записывается как

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r \psi_n, \quad (1.16)$$

где ψ_e , ψ_v и ψ_r — электронная, колебательная и вращательная волновые функции, ψ_n — волновая функция, учитывающая ядерный спин. В процессе обмена одинаковыми ядрами общая волновая функция ψ должна либо оставаться неизменной (симметричная волновая функция), либо менять знак (асимметричная волновая функция). В этом случае можно сделать несколько основных выводов:

1. Когда в молекуле присутствуют два одинаковых атома, ядерный спин которых равен нулю, то только уровни, полная волновая функция которых яв-

ляется симметричной, будут присутствовать в инфракрасном спектре (например, для точечной группы симметрии C_2 будут существовать только вращательные уровни типа A). Другими словами, при одновременной перестановке двух ядер, четность полной функции остается неизменной. Причем, в этом случае ядра подчиняются статистике Бозе. В терминах квантовых чисел K_a и K_c , только вращательные уровни с четными значениями $K_a + K_c$ реализуются, т.е. переходы возможны между вращательными уровнями, для которых K_a и K_c принимают значения ee или oo (подробнее об обозначениях см. в описании к таблице 1.2).

2. При условии наличия в молекуле двух одинаковых атомов с разными значениями ядерного спина, в общем случае получается, что могут встречаться все вращательные уровни, хоть и с различными статистическими весами в зависимости от числа K . Из уравнения (1.16) видно, что для получения полной волновой функции, необходимо учитывать ядерную спиновую функцию. Тогда для всех вращательных уровней полная волновая функция будет менять свою четность при перестановки любой пары ядер, оставаясь при этом либо симметричной либо антисимметричной. Таким образом, в рассматриваемом случае имеются все вращательные уровни. Заметим, что какой статистике Ферми или Бозе подчиняются ядра, такой и будет окончательная симметрия полной собственной волновой функции.

В дополнение к вышеописанному, проекция дипольного момента на определенную ось задает правила отбора для квантовых чисел K_a и K_c , [2]. Если постоянный дипольный момент направлен вдоль одной из осей a , b или c (параметры a , b или c могут принимать значения x , y или z в зависимости от выбранного представления; подробнее о существующих представлениях см. таблицу 1.1), тогда можно сказать, что соответствующая проекция квантового числа изменяется на четное число, другие две проекции квантовых чисел изменяются на нечетное число. В этом случае правила отбора примут вид:

a -тип перехода: $J=0, \pm 1$, $\Delta K_a = \text{четное число}$, $\Delta K_c = \text{нечетное число}$;

b -тип перехода: $J=0, \pm 1$, $\Delta K_a = \text{нечетное число}$, $\Delta K_c = \text{нечетное число}$;

c -тип перехода: $J=0, \pm 1$, $\Delta K_a = \text{нечетное число}$, $\Delta K_c = \text{четное число}$;

Иногда, постоянный дипольный момент имеет проекции более чем на одну из осей a , b или c . В этом случае говорят, что наблюдаются «гибридные» - типы переходов, относительные амплитуды которых определяются через относительные величины фиксированного постоянного дипольного момента вдоль каждой из осей a , b или c .

Каждый из a , b или c типов переходов имеют в спектре характерную черту. Наиболее отчетливое различие в структуре полосы наблюдается в предельных случаях («вытянутого» или «сплющенного волчков»). Например, для a типа характерны сильные R и P ветви и интенсивная Q -ветвь. Для b типа в отличие от a типа не наблюдается центральной ветви, линии Q -ветви перекрываются с линиями P и R ветвей и отсутствуют около центра. В качестве иллюстрации этого на рисунке 1.2 на примере молекулы C_2D_4 , представлены две полосы поглощения a и b типов.

1.2 Основы метода эффективных гамильтонианов

В общем случае, гамильтониан нелинейной многоатомной молекулы, как функция нормальных координат, может быть записан в виде, [4]:

$$\begin{aligned}
 H/hc = & \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + q_{\lambda}^2) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + \frac{h}{32\pi^2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + \\
 & + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\sigma} k_{\lambda\mu\nu\sigma} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} q_{\sigma}.
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Здесь ω_{λ} и $k_{\lambda\dots\nu}$ - гармонические частоты и константы ангармонического потенциала, записанные через нормальные координаты. J_{α} и G_{α} - компоненты операторов полного и колебательного угловых моментов, соответственно. Третий

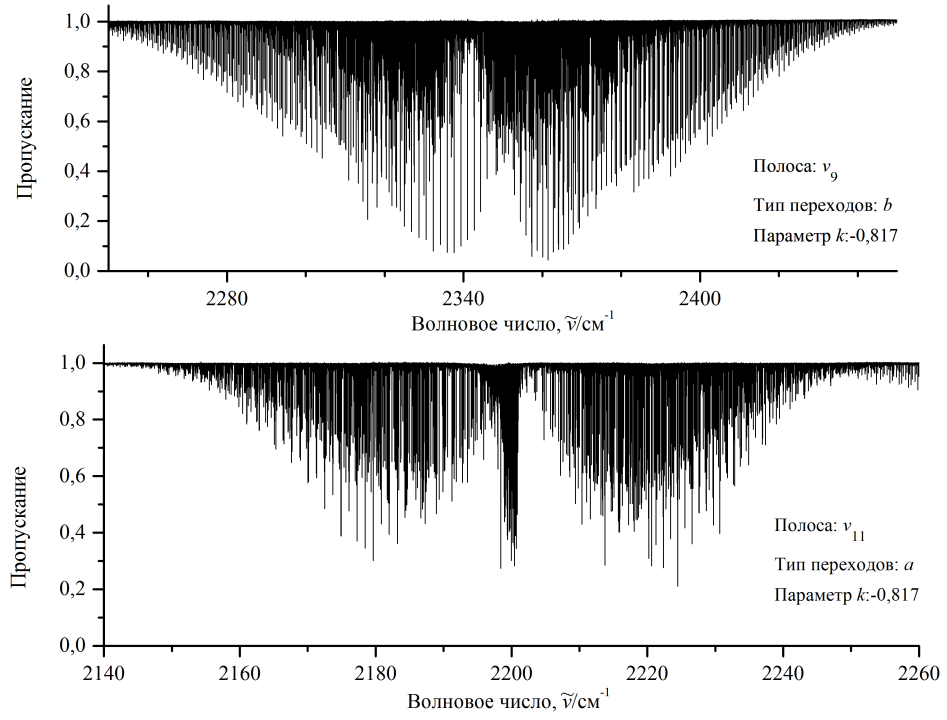


Рисунок 1.2 – Полоса b типа молекулы C_2D_4 (верхняя часть), полоса a типа молекулы C_2D_4 (нижняя часть).

слагаемое в уравнении (1.17) определяет так называемую уотсоновскую добавку малую по величине и зависящую только от колебательных координат q_λ (для более детального рассмотрения [5]-[6]). Операторы G_α и $\mu_{\alpha\alpha}$ выражаются через соответствующие формулы из работы [4]:

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha \left[\left(\frac{\omega_\mu}{\omega_\lambda} \right)^{1/2} q_\lambda p_\mu - \left(\frac{\omega_\lambda}{\omega_\mu} \right)^{1/2} q_\mu p_\lambda \right], \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \left(\mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{\alpha\beta\lambda} \mu_{\alpha\beta}^\lambda q_\lambda + \sum_{\alpha\beta\lambda\phi} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda\phi} q_\lambda q_\phi \right) \\ &= B_\alpha^e \delta_{\alpha\beta} - \sqrt{2} \sum_\lambda \left(\frac{B_\alpha^e B_\beta^e}{\omega_\lambda^{1/2}} \right) \left(\frac{8\pi^2 c}{h} \right)^{1/2} a_\lambda^{\alpha\beta} q_\lambda + \\ &\frac{3}{2} \sum_{\gamma\lambda\phi, \lambda < \phi} \left(\frac{B_\alpha^e B_\beta^e B_\gamma^e}{\omega_\lambda^{1/2} \omega_\phi^{1/2}} \right) \left(\frac{8\pi^2 c}{h} \right)^{1/2} a_\lambda^{\alpha\gamma} a_\phi^{\gamma\beta} q_\lambda q_\phi + \dots \end{aligned} \quad (1.19)$$

В свою очередь, равновесные вращательные константы B_α^e , параметры Кориолиса $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ и $a_\gamma^{\alpha\beta}$ являются функциями структурных параметров $r_{N\alpha}^e$ в невозбуж-

денном состоянии молекулы, ядерных масс и констант $l_{N\alpha\lambda}$

$$\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha} = -\zeta_{\mu\lambda}^{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}; \quad (1.20)$$

$$a_{\lambda}^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\kappa} \epsilon_{\alpha\gamma\kappa} \epsilon_{\beta\delta\kappa} \sum_N m_N^{1/2} r_{N\gamma}^e l_{N\delta\lambda}; \quad (1.21)$$

$$B_{\alpha}^e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\alpha\alpha}^e} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\sum_N \{ (r_{N\beta}^e)^2 + (r_{N\gamma}^e)^2 \} \right)^{-1}. \quad (1.22)$$

Для решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1.17) в физике молекул используют различные приближенные методы. Такая необходимость связана с тем, что получить собственные значения и функции с таким гамильтонианом возможно лишь для простых молекулярных систем, например, молекулярный ион H_2^+ , He и т.п., [7]. Одним из апробированных и часто используемых в молекулярной спектроскопии методов, является операторная теория возмущений [3]. Суть данного приближенного метода заключается в разделении гамильтониана на два слагаемых: $H_0(c)$ — оператор, учитывающий гармоническое приближение (является функцией координат и импульсов), решение уравнения Шредингера с таким оператором считается известным, и оператор $h(c, d)$, который является «малым» по сравнению с оператором H_0 , и порядок малости κ можно рассчитать по приближенной формуле $\kappa \sim (m_e/M_N)^{1/4}$; где m_e - масса электрона; M_N - сумма масс ядер, деленная на их количество. Как видно из формулы (1.17), гамильтониан содержит в себе часть, зависящую от угловых переменных. По этой причине, оператор h определяет зависимость не только от колебательных (c), но и от вращательных переменных (d). В итоге оператор Гамильтона примет вид:

$$H = H_0(c) + h(c, d). \quad (1.23)$$

Пусть E_{τ} и $|\tau\rangle$ являются решениями уравнения Шредингера с оператором $H_0(c)$ (здесь $|\tau\rangle$ — полный ортонормированный набор, зависящий от переменных c). В дополнение, определим ортонормированный набор $|\phi\rangle$, отвечающий свойству полноты, зависящий от переменных d . Тогда функции $|\tau\phi\rangle \equiv$

$|\tau\rangle$ и $|\phi\rangle$ также будут образовывать полный ортонормированный набор в гильбертовом пространстве, который можно использовать в качестве базиса для оператора H (1.23). Теперь задача сводится к построению матрицы эрмитова оператора H на функциях $|\tau\phi\rangle$ и ее диагонализации, заданием унитарного преобразования типа

$$H \rightarrow \tilde{H} = G^+ H G. \quad (1.24)$$

Причем элементы матрицы \tilde{H} , имеющей диагональный вид, по сути являются собственными значениями исходного оператора H . В этом случае, собственные функции $|\varphi(c, d)\rangle$ оператора H примут вид

$$|\varphi_\theta(c, d)\rangle = \sum_{\tau, \phi} G_{\theta, \tau\phi} |\tau\phi\rangle, \quad (1.25)$$

где $G_{\theta, \tau\phi}$ — элементы унитарной матрицы G .

Рассмотрим подробнее процесс построения матрицы $\langle \varphi_{\theta_1}(c, d) | H | \varphi_{\theta_2}(c, d) \rangle$. Во-первых, построим матрицу на колебательных функциях $|\tau\rangle$, заметим, что элементы такой матрицы будут зависеть от переменных d . Все элементы будут отличны от нуля и в общем случае матрица будет бесконечномерной. Однако, можно провести унитарное преобразование вида (1.24), построить матрицу $\langle \tau_\alpha | G^+ H G | \tau_\beta \rangle$ и, так как оператор G является произвольным, наложить на него условия, приводящие матрицу $\langle \tau_\alpha | G^+ H G | \tau_\beta \rangle$ к блочно-диагональному виду. Это позволит, во-первых, рассматривать колебательные состояния по отдельности или в системе резонирующих состояний, не учитывая при этом бесконечное число других состояний. Во-вторых, для получения собственных значений и функций выделенного колебательного состояния уже не будет требоваться диагонализация всей бесконечномерной матрицы.

Определим конкретный вид унитарного оператора. Возьмем произвольный унитарный оператор G в форме

$$G = \exp\left(i \sum_{n=1}^{\infty} g_n(\kappa^n)\right), \quad (1.26)$$

Наложим на него ограничения:

1. Оператор $(G - 1)$ должен быть «малым» по сравнению с единичным оператором;
2. Разобьем пространство K_τ волновых функций $|\tau\rangle$ на два подпространства K_{τ_0} (конечномерное) и $K_{\tau'}$, так что $K_\tau = K_{\tau_0} + K_{\tau'}$. В результате такого разделения все многообразие матричных элементов $\langle \tau_\alpha | \tilde{H} | \rho_\beta \rangle$ ($|\rho_\beta\rangle$ принадлежит пространству K_τ) разобьется на четыре совокупности элементов:

$$\langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho_0 \rangle, \langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho' \rangle, \langle \tau' | \tilde{H} | \rho_0 \rangle, \langle \tau' | \tilde{H} | \rho' \rangle. \quad (1.27)$$

Тогда зададим оператор G таким образом, чтобы элементы $\langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho' \rangle$ и $\langle \tau' | \tilde{H} | \rho_0 \rangle$ равнялись нулю.

Выполненные действия разобьют матрицу $\langle \tau_\alpha | \tilde{H} | \rho_\beta \rangle$ на четыре подматрицы, две из которых являются нулевыми, одна конечномерная подматрица $\langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho_0 \rangle$ и одна бесконечномерная $\langle \tau' | \tilde{H} | \rho' \rangle$. В этом случае, если рассматривать уровни энергий, порождаемые состояниями $|\tau_0^1\rangle, |\tau_0^2\rangle, \dots$, то нет необходимости диагонализировать всю матрицу на вращательных функциях $|\phi\rangle$, а достаточно проанализировать только подматрицу $\langle \phi_\alpha | \langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho_0 \rangle | \phi_\beta \rangle$. Оператор $\tilde{H} = G^+ H G$ обычно называют эффективным оператором системы N состояний $|\tau_0^1\rangle, |\tau_0^2\rangle, \dots, |\tau_0^N\rangle$. Если взять в качестве функции $|\tau_0\rangle$ одно конкретное состояние, тогда говорят, что эффективный оператор \tilde{H} вырождается в операторную матрицу $\tilde{H}_{\tau_0\tau_0}$ размерности (1×1) . Однако, если мы имеем дело с полиадой взаимодействующих η состояний, то матрица $\langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho_0 \rangle$ примет размерность $\eta \times \eta$, недиагональные элементы которой будут описывать резонансные взаимодействия между рассматриваемыми состояниями.

Выделим из множества функций $|\tau_0\rangle$ совокупность резонирующих состояний $|\eta\rangle \in \Omega$ ($\eta=1,2,3,\dots, N$), которые относятся к оператору \tilde{H} и не взаимодействуют с другими элементами из множества $|\tau_0\rangle$. $|\tau_0\rangle \notin \Omega$ — состояния из множества собственных функций оператора H_0 . Тогда эффективный гамильто-

ниан разумно построить таким образом, чтобы выполнялись условия

$$\begin{aligned} \langle \eta | \tilde{H} | \tau_0 \rangle &\equiv \langle \eta | G^+ H G | \tau_0 \rangle = 0, \\ \langle \tau_0 | \tilde{H} | \eta \rangle &\equiv \langle \tau_0 | G^+ H G | \eta \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1.28)$$

В этом случае эффективный оператор можно представить в виде

$$\begin{aligned} \tilde{H} = \sum_{\tau_0 \rho_0} | \tau_0 \rangle \langle \tau_0 | \tilde{H} | \rho_0 \rangle \langle \rho_0 | &= \sum_{\eta, \tilde{\eta} \in \Omega} | \eta \rangle \langle \tilde{\eta} | \tilde{H}^{\eta, \tilde{\eta}} + \\ &+ \sum_{\tau_0 \rho_0 \notin \Omega} | \tau_0 \rangle \langle \rho_0 | \tilde{H}^{\tau_0, \rho_0}, \end{aligned} \quad (1.29)$$

т. е.

$$\tilde{H} = \sum_{\eta, \tilde{\eta} \in \Omega} | \eta \rangle \langle \tilde{\eta} | \tilde{H}^{\eta, \tilde{\eta}}. \quad (1.30)$$

Элементы G матрицы, как было показано в [3], определяются из рекуррентного соотношения

$$\begin{aligned} \langle \tau_0 | i g_n | \eta \rangle &= (E_\eta - E_{\tau_0})^{-1} \langle \tau_0 | \sum_{f=0} \frac{1}{f!} \left[- \sum_{k=1} i g_k, h \right]^{(f)} + \\ &+ \sum_{l=2} \frac{1}{l!} \left[- \sum_{t=1} i g_t, H_0 \right]^{(l)} | \eta \rangle. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} [A, B]^{(1)} &= [A, B], [A, B] = AB - BA, \\ [A, B]^{(2)} &= [A, [A, B]]; \\ [A, B]^{(3)} &= [A, [A, [A, B]]]; \end{aligned} \quad (1.32)$$

и т.д. Суммирование по f , k , l и t проводится таким образом, чтобы результирующий показатель малости справа и слева уравнения (1.31) был одинаковым.

Завершая рассмотрение задачи построения эффективного гамильтониана, запишем результирующий вид этого оператора, с учетом порядков малости чле-

нов (более подробно процесс получения выражения (1.33) описан в работе [3]).

$$\begin{aligned}
\tilde{H}^{\eta, \tilde{\eta}} &= E_{\eta} \delta_{\eta, \tilde{\eta}} (\sim \kappa^0) + \langle \eta | h | \tilde{\eta} \rangle (\sim \kappa^1) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j, r \notin \Omega} \langle \eta | h | j \rangle \langle j | h | r \rangle \langle r | h | \tilde{\eta} \rangle \times \\
&\left(\frac{1}{(E_{\eta} - E_j)(E_{\eta} - E_r)} + \frac{1}{(E_{\tilde{\eta}} - E_j)(E_{\tilde{\eta}} - E_r)} \right) (\sim \kappa^2) - \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\tau_0 \notin \Omega} \sum_{i \in \Omega} \frac{\langle \eta | h | \tau_0 \rangle \langle \tau_0 | h | i \rangle \langle i | h | \tilde{\eta} \rangle}{(E_{\tilde{\eta}} - E_{\tau_0})(E_i - E_{\tau_0})} (\sim \kappa^2) - \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\tau_0 \notin \Omega} \sum_{i \in \Omega} \frac{\langle \eta | h | i \rangle \langle i | h | \tau_0 \rangle \langle \tau_0 | h | \tilde{\eta} \rangle}{(E_{\eta} - E_{\tau_0})(E_i - E_{\tau_0})} (\sim \kappa^2) + \dots
\end{aligned} \tag{1.33}$$

Полученные в этом разделе результаты могут быть успешно использованы для построения различных эффективных операторов: изолированного электронного состояния, системы взаимодействующих состояний, вырожденных электронных состояний и т.п.

1.3 Элементы теории изотопозамещения

Теория изотопозамещения является уникальным инструментом, позволяющим исследовать свойства изотопозамещенных молекул исходя из экспериментальных данных о «материнской» молекуле, [8]. Это обусловлено тем, что свойства молекулы зависят от масс ее ядер. Некоторые свойства, такие как молекулярная масса, положение центра масс, вращательные постоянные, моменты инерции и колебательные частоты, очевидно, изменяются в зависимости от масс ядер, [9]-[12]. Зависящие от электронной структуры физические величины, такие как электрический дипольный момент, поляризуемость и ядерное магнитное экранирование, как правило, несколько меняются при переходе от одного изотопного вида к другому. Сверхтонкие взаимодействия, такие как константы ядерного квадрупольного взаимодействия и константы ядерного спин-спинового взаимодействия, могут сильно отличаться у разных изотопных видов из-за больших изменений ядерного квадрупольного момента и ядерного

магнитного момента, [13].

Вышесказанное позволяет сделать вывод, что изотопический эффект оказывает влияние на молекулярные спектры. Изменение молекулярных констант из-за замещения одного из атомов в молекуле сдвигает всю полосу и изменяет относительные положения отдельных линий поглощения внутри полосы, [9]. Кроме того, замещение ядер в молекуле приводит к снижению молекулярной симметрии изотопозамещенной молекулы относительно «материнской» (происходит поворот и смещение системы координат, расположенной в центре масс молекулы), что способствует активации запрещенных переходов, [8]. В частности, как видно из рисунка 1.3, при переходе от материнской (C_2H_4) к одной из дважды дейтерированных конфигураций, система координат изотопологов смещается, либо поворачивается относительно первоначальной, материнской, системы координат, что соответствует переходу от симметрии D_{2h} (для молекулы C_2H_4) к симметрии C_{2h} (для молекулы транс- $C_2H_2D_2$), C_{2v} (для молекулы ас- $C_2H_2D_2$) и C_{2v} (для молекулы цис- $C_2H_2D_2$), [14]. Математически в рамках эффективного операторного метода наличие ранее запрещенных по симметрии полос в спектрах изотопологов связана с появлением операторов эффективного дипольного момента, которые отсутствуют в родительской молекуле из-за ее симметрии.

Кроме того, как показывает практика, для исследования спектров изотопологов важно иметь исходную (первоначальную) информацию о фундаментальных частотах, вращательных параметрах, параметрах внутримолекулярной потенциальной функции, дипольном моменте и его первых и вторых производных, моментов инерции. Одним из надежных способов получения подобного рода информации является использование уравнений, связывающих между собой параметры «материнской» и изотопозамещенных молекул (так называемые изотопические соотношения). Они позволяют на основе хорошо изученной основной модификации предсказывать большое количество параметров изотополога, [8].

Для решения задач, рассматриваемых в настоящей диссертации, необходи-

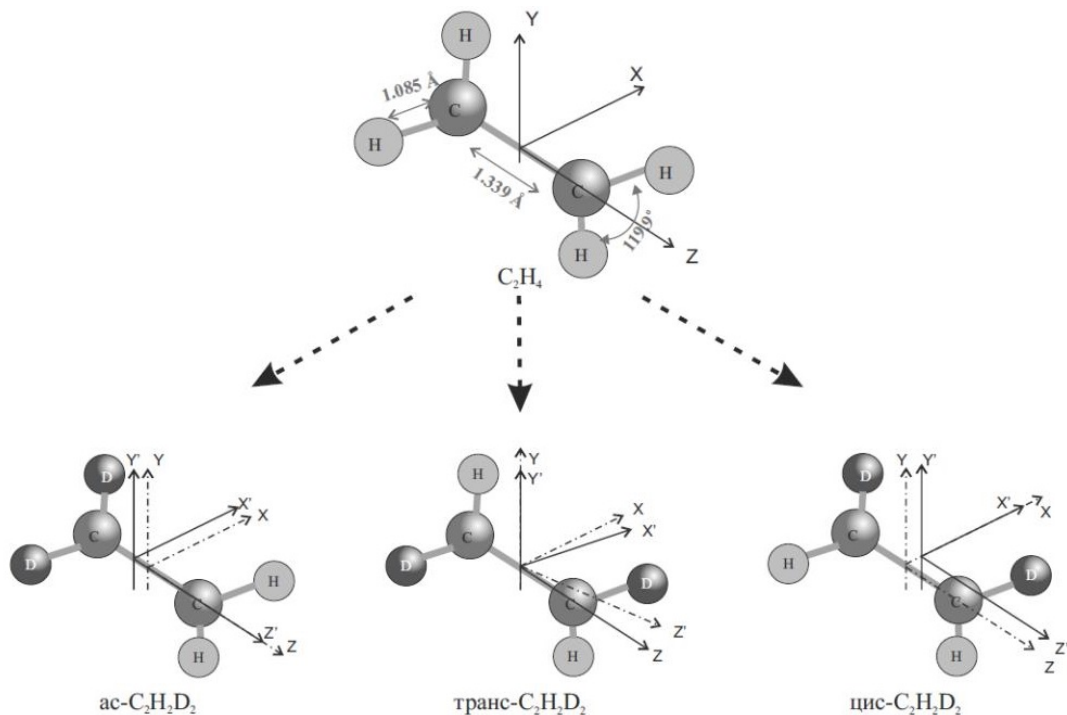


Рисунок 1.3 – Определение осей для дважды дейтерированных изотопологов этилена: Y, X, Z — оси, соответствующие основной конфигурации (C_2H_4); Y', X', Z' — оси координатной системы соответствующего изотополога.

мо ввести математический аппарат, описывающий вышеизложенные эффекты, также ознакомиться с основами теории изотопозамещения и представить в явном виде изотопические соотношения для основополагающих параметров $I'_{N\alpha\lambda}$, ω'_λ , $I'_{\alpha\beta}$ и $\xi'^{\alpha}_{\lambda\mu}$.

В качестве первого шага выберем операторы Гамильтона в форме, [8]:

$$H(x) = \sum_N \frac{P_{N\alpha} P_{N,\alpha}}{2m_N}, \quad (1.34)$$

$$H'(x) = \sum_N \frac{P_{N\alpha} P_{N,\alpha}}{2m'_N}. \quad (1.35)$$

Здесь $H(x)$ и $H'(x)$ — гамильтонианы «материнской» и изотопозамещенной молекулы, соответственно. $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ - операторы импульса.

Как и в случае «материнской» молекулы гамильтониан изотопозамещенной молекулы необходимо преобразовать к оператору типа Уотсона $\tilde{H}(Q')$. Из рисунка 1.4 видно, что существует как минимум два различных способа выполнения такого преобразования. Рассмотрим группу, которая содержит в себе набор

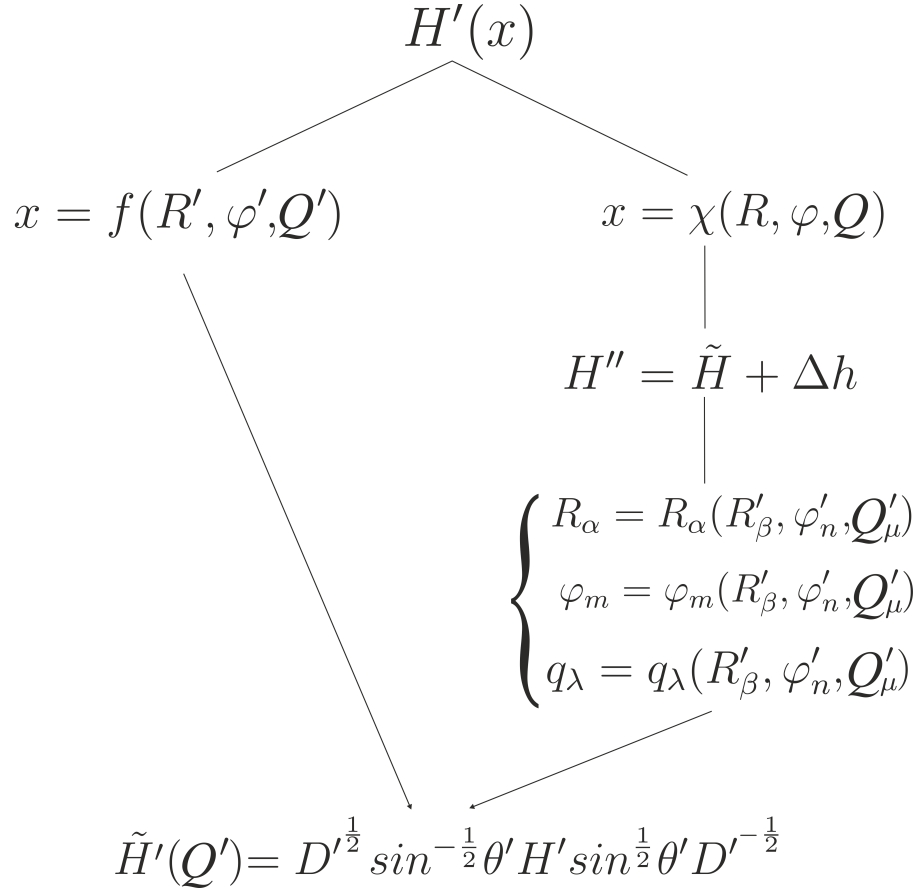


Рисунок 1.4 – Схема координатных преобразований, используемая для получения изотопических соотношений.

неособенных координатных преобразований. Элемент K этой группы, соответствует преобразованию $x = f(R', \varphi', Q')$, которое переводит оператор $H'(x)$ в $\tilde{H}'(Q)$ (левая ветвь рисунка 1.4). Элемент P соотносит оператор $H'(x)$ с, так называемым, «промежуточным» оператором (в соответствии с терминологией из статьи [8]) $H''(Q)$ по закону $x = \chi(R, \varphi, Q)$. Тогда, легко показать, что элемент группы $F = K^{-1}P$ соответствует переходу от $H''(Q)$ к оператору типа Уотсона $\tilde{H}(Q')$ для молекулы изотополога (правая ветвь рисунка 1.4).

Рассмотрим каждую ветвь представленной на рисунке 1.4 по отдельности:

1. Неособенное преобразование $x = f(R', \varphi', Q')$ имеет форму

$$x_{N\alpha} = f_{N\alpha}(R', \varphi', Q') \equiv R'_\alpha + K'_{\alpha\beta}(r'_{N\beta} + m_N^{-\frac{1}{2}} l'_{N\beta\lambda} Q'_\lambda), \quad (1.36)$$

$$P_{N\alpha} = \frac{m'_N}{M} P'_\alpha + K'_{\alpha\beta}(m_N^{\frac{1}{2}} l'_{N\beta\lambda} P'_\lambda - m'_N \varepsilon_{\beta\gamma\chi} r'_{N\gamma} (I')''_{\chi\delta}^{-1} N'_\delta), \quad (1.37)$$

где величина $x_{N\alpha}$ может быть записана через параметры «материнской» молекулы следующим образом:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + K_{\alpha\beta}(r_{N\beta}^e + m_N^{-\frac{1}{2}}l_{N\beta\lambda}Q_\lambda). \quad (1.38)$$

Выполняя соответствующий переход к новой системе координат якобиан преобразования (1.36)- (1.37) переводит оператор (1.35) в гамильтониан типа Уотсона $\tilde{H}'(Q')$

$$\begin{aligned} \tilde{H}'(Q') = & \frac{P'_\alpha P'_\alpha}{2M'} + \frac{1}{2}P'_\lambda P'_\lambda + \frac{1}{2}\mu'_{\alpha\beta}(J'_\alpha - G'_\alpha)(J'_\beta - G'_\beta) + \\ & + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_n \omega_n'^2 Q_n'^2 + + \sum_{m,n,l} k'_{m,n,l} Q'_m Q'_n Q'_l + \dots - \frac{\hbar^2}{8} \mu'_{\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

2. Запишем оператор изотопозамещенной молекулы $H'(x)$ в удобной для расчетов форме

$$H'(x) = H(x) - \sum_N \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} P_{N\alpha} P_{N\alpha}. \quad (1.40)$$

Второе слагаемое в (1.40) можно интерпретировать как оператор, который учитывает различного рода изменения в молекулярном спектре за счет изотопозамещения. В этом случае оператор $H'(x)$ может быть подвергнут аналогичному преобразованию с оператором $D^{\frac{1}{2}} \sin^{-\frac{1}{2}} \theta \equiv \mu^{-\frac{1}{4}}$, [6]

$$H'(x) \rightarrow H''(Q) = D^{\frac{1}{2}} \sin^{-\frac{1}{2}} \theta H' \sin^{\frac{1}{2}} \theta D^{-\frac{1}{2}} \equiv \mu^{-\frac{1}{4}} H' \mu^{\frac{1}{4}} \quad (1.41)$$

или

$$H''(Q) = \tilde{H}(Q) - \Delta h, \quad (1.42)$$

где $\tilde{H}(Q)$ — оператор уотсоновского типа «материнской» молекулы записанный в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{H}(Q) = & \frac{P_\alpha P_\alpha}{2M'} + \frac{1}{2}P_\lambda P_\lambda + \frac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + \\ & + \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_n \omega_n^2 Q_n^2 + + \sum_{m,n,l} k_{m,n,l} Q_m Q_n Q_l + \dots - \frac{\hbar^2}{8} \mu_{\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Слагаемое в формуле (1.42) имеет вид, [6]

$$\Delta h = \sum_N \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} \mu^{-\frac{1}{4}} P_{N\alpha} P_{N\alpha} \mu^{\frac{1}{4}}. \quad (1.44)$$

Необходимо отметить, что в результате преобразований «промежуточный» оператор $H''(Q)$ будет иметь такой же спектр собственных значений, что и операторы $H'(x)$ и $\tilde{H}'(Q')$. При этом собственные функции этих операторов будут связаны друг с другом определенным образом. В дополнение к этому, параметры «промежуточного» гамильтониана ($k_{\lambda\dots\mu}$, $r_{N\alpha}^e$, $I_{\alpha\beta}^e$, $l_{N\alpha\lambda}$), кроме m'_N , описывают состояние «материнской» молекулы. Эта зависимость в дальнейшем позволит выразить параметры изотопозамещенной молекулы через параметры «материнской» молекулы. Для перехода от оператора $H''(Q)$, как видно из рисунка 1.4, необходимо провести преобразование вида:

$$\begin{aligned} R_\alpha &= R_\alpha(R'_\beta, \varphi'_n, Q'_\lambda), \\ \varphi_m &= \varphi_m(R'_\beta, \varphi'_n, Q'_\lambda), \\ Q_\mu &= Q_\mu(R'_\beta, \varphi'_n, Q'_\lambda), \end{aligned} \quad (1.45)$$

т. е. определить переход от трансляционных, нормальных и вращательных координат основной молекулы к соответствующим координатам изотополога.

Основной целью данного раздела является представить в явном виде закон преобразования (1.45).

Разделение трансляционного и колебательно-вращательного движения в молекуле изотополога

Определим систему координат I, характеризующую положение «материнской» молекулы и удовлетворяющую условиям Экарта. Выберем новую систему координат II, оси которой параллельны осям системы I, а начало координат

лежит в центре масс изотополога. Тогда положение ядер изотополога в системе I определяется формулой, [8]:

$$x_{N\alpha} = R'_\alpha + K_{\alpha\beta} \tilde{r}_{N\beta}. \quad (1.46)$$

Здесь R'_α — радиус вектор начала координатной системы II, относительно системы I, а $r_{N\beta}$ — вектора, характеризующие положение ядер относительно системы II. Условия Эккарта в новой системе координат II будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \sum_N m'_N r'_{N\alpha} &= 0, \\ \sum_N m'_N r'^e_{N\alpha} r'^e_{N\beta} &= 0, \alpha \neq \beta, \\ \sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m'^{\frac{1}{2}}_N r'^e_{N\beta} l'_{N\gamma\lambda} &= 0, \\ \sum_{N\alpha} l'_{N\alpha\lambda} l'_{N\alpha\mu} &= \delta_{\lambda\mu}. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Введем новый вектор \mathbf{B} , который характеризует смещение центра масс молекулы изотополога относительно центра масс «материнской» молекулы. Тогда по правилу сложения векторов

$$\tilde{r}_{N\beta} = r_{N\beta} + B_\beta. \quad (1.48)$$

Здесь $r_{N\beta}$ — вектор, характеризующий положение ядер в системе координат I. Используя соотношения (1.47)-(1.50), а также условия Эккарта для «материнской» молекулы, можно записать

$$B_\beta = -\frac{1}{M'} \sum_N \mu_N r_{N\beta}, \quad (1.49)$$

$$\mu_N = m'_N - m_N, \quad (1.50)$$

$$R'_\alpha = R_\alpha + K_{\alpha\beta} \sum_N \frac{\mu_N}{M'} (r^e_{N\beta} + m_N^{-\frac{1}{2}} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda). \quad (1.51)$$

Уравнение (1.51) рассматривают как формулу перехода к новым координатам R'_α , [8]. Необходимо отметить, что она является функцией координат «материнской» молекулы.

Учет вращения системы координат при изотопическом замещении

В дополнение к описанному выше, необходимо заметить, что система I (в «материнской» молекуле) и II (в изотопозамещенной молекуле) выбраны так, что начало координат лежит в центре масс, рассматриваемой молекулы и для равновесной конфигурации ядер, а координатные оси являются главными осями инерции. Математически это требование выражается в следующем виде:

$$I_{ab}^{\prime e} = I_{aa}^{\prime e} \delta_{ab} = \epsilon_{a\alpha\beta} \epsilon_{b\eta\beta} \sum_N m'_N r_{N\beta}^{\prime e} r_{N\eta}^{\prime e}. \quad (1.52)$$

Очевидно, что для каждой мгновенной конфигурации ядер система координат II смещается и поворачивается относительно координатной системы I. Закон смещения координатных осей друг относительно друга уже был обсужден выше. Для полного совмещения систем координат I и II также необходимо задать уравнения, характеризующие поворот системы II. Для этого введем матрицу $\mathcal{K}_{\alpha\beta}$, которая переводит систему координат II в I посредством поворота. Тогда можно записать, [8]

$$K'_{\alpha\beta} = k_{\alpha\gamma} \mathcal{K}_{\gamma\beta}, \quad (1.53)$$

здесь $\mathcal{K}_{\alpha\beta}$ является функцией нормальных координат. Уравнение (1.53) выполняется для всех ядерных конфигураций.

Подставим уравнения (1.53) и (1.51) в выражение (1.36) и полученное выражение сравним с уравнением (1.38), получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{M'} \sum_{\vartheta} (m'_{\vartheta} - m_{\vartheta}) (r_{\vartheta\alpha}^e + m_{\vartheta}^{-\frac{1}{2}} l_{\vartheta\alpha\lambda} Q_{\lambda}) + \mathcal{K}_{\alpha\beta} (r_{N\beta}^{\prime e} + m_N^{-\frac{1}{2}} l'_{N\beta\lambda} Q'_{\lambda}) \\ = r_{N\alpha}^e + m_N^{-\frac{1}{2}} l_{N\alpha\lambda} Q_{\lambda}. \end{aligned} \quad (1.54)$$

Давайте умножим обе части этого уравнения на $m_N^{-\frac{1}{2}} l_{N\alpha\mu}$ и просуммируем по N и α . В этом случае можно записать

$$Q_{\mu} = \sum_N m_N^{-\frac{1}{2}} l_{N\alpha\mu} (\mathcal{K}_{\alpha\beta}(Q') r_{N\beta}^{\prime e} - r_{N\beta}^e) + \sum_N \mathcal{K}_{\alpha\beta}(Q') \frac{m_N^{\frac{1}{2}}}{m_N^{\frac{1}{2}}} l'_{N\beta\lambda} l_{N\alpha\mu} Q'_{\lambda}. \quad (1.55)$$

Выражения (1.53) и (1.55) в общем случае можно считать необходимым координатным преобразованием параметров Q и φ для перехода от «промежуточного» гамильтониана $H''(Q)$ к гамильтониану изотополога уотсоновского вида $\tilde{H}'(Q')$ [8] (см. рисунок 1.4).

Рассмотрим подробнее матрицу $\mathcal{K}_{\alpha\beta}$. Как уже было сказано ранее, $\mathcal{K}_{\alpha\beta}$ является функцией координат. В этом случае, она представима в виде ряда по колебательным координатам.

$$\begin{aligned}\mathcal{K}_{\alpha\beta}(Q') &= \mathcal{K}_{\alpha\beta}(Q) = \mathcal{K}_{\alpha\beta}^0 + \mathcal{K}_{\alpha\beta}^{\prime\lambda} Q'_\lambda + \mathcal{K}_{\alpha\beta}^{\prime\lambda\mu} Q'_\lambda Q'_\mu + \dots = \\ &= \mathcal{K}_{\alpha\beta}^0 + \mathcal{K}_{\alpha\beta}^\lambda Q_\lambda + \mathcal{K}_{\alpha\beta}^{\lambda\mu} Q_\lambda Q_\mu + \dots\end{aligned}\quad (1.56)$$

Можно показать, что в уравнении (1.56) каждый последующий член мал по сравнению с предыдущим. После выполнения несложных преобразований, формула (1.55) будет иметь вид

$$Q_\lambda = \sum_{\mu} \alpha_{\lambda\mu} Q'_\mu + \sum_{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu}^\lambda Q'_\mu Q'_\nu + \dots = \sum_{\mu} \alpha_{\lambda\mu} Q'_\mu + \varphi(Q').\quad (1.57)$$

В результате преобразования координат вида (1.45), переводящие оператор $H''(Q)$ в гамильтониан изотополога уотсоновского вида $\tilde{H}'(Q')$, задается формулами (1.51), (1.53), (1.56) и (1.57), [8]. Для полного определения преобразования координат необходимо задать в явном виде $r_{N\alpha}^{\prime e}$, $l'_{N\alpha\lambda}$, а также коэффициенты $\mathcal{K}_{\alpha\beta}^{\lambda\dots\mu}$.

Определение констант колебательно-вращательного гамильтониана изотополога

1. В качестве первого шага, определим систему уравнений для расчета главных моментов инерции изотополога. Как показано в работе [8], необходимо решить секулярное уравнение вида

$$\det[\zeta^0 - I'^0 \cdot \mathbf{1}] = 0,\quad (1.58)$$

где

$$\zeta_{\gamma\delta}^0 = \epsilon_{\gamma\alpha\kappa} \epsilon_{\delta\beta\kappa} j_{\alpha\beta}^0,\quad (1.59)$$

$$j_{\alpha\beta}^0 = j_{\beta\alpha}^0 = \left(\sum_N m'_N r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0 - \frac{1}{M} \left(\sum_N m'_N r_{N\alpha}^0 \right) \left(\sum_K m'_K r_{K\beta}^0 \right) \right). \quad (1.60)$$

Уравнения (1.58)-(1.60) являются достаточными условиями для расчета главных моментов инерции изотополога.

2. Гармонические частоты определяются из уравнения

$$\det[AW - \omega'^2 \cdot \mathbf{1}] = 0, \quad (1.61)$$

где A - симметричная матрица с элементами $A_{\lambda\mu}$. W — диагональная матрица, элементами которой являются квадраты гармонических частот «материнской» молекулы. $\mathbf{1}$ — единичная матрица. Используя ω'_λ , определенные из уравнения (1.61) и подставив их в уравнения

$$\sum_i A_{il} W_i \alpha_i^k = \alpha_l^k W_k, \quad (1.62)$$

$$\alpha_\lambda^\mu \alpha_\nu^\mu = \sum_N \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\nu} \equiv A_{\lambda\nu} \quad (1.63)$$

позволяют определить параметры α_λ^μ .

3. Для нахождения параметров $l'_{N\alpha\lambda}$ в работе [8] было получено соотношение

$$l'_{K\gamma\alpha} = \mathcal{K}_{\alpha\gamma}^0 \left(\frac{m_k}{m'_k} \right)^{\frac{1}{2}} l_{K\alpha\mu} \beta_\lambda^\mu. \quad (1.64)$$

Сложность использования этой формулы заключается в расчете элементов β_λ^μ матрицы обратной к матрице α_λ^μ (обсуждалось ранее, см. уравнения (1.62) и (1.63)), а также элементов матрицы поворота $\mathcal{K}_{\alpha\beta}^0$ (подробнее см. уравнение (1.56)). Достаточными условиями для определения матрицы (\mathcal{K}^0) являются уравнения

$$\zeta_{a\delta}^0 \mathcal{K}_{\delta b}^0 = I_{\gamma b}^0 \mathcal{K}_{a\gamma}^0 \equiv I_{bb}^0 \mathcal{K}_{ab}^0 \quad (1.65)$$

и

$$\mathcal{K}_{\alpha\beta}^0 \mathcal{K}_{\alpha\gamma}^0 = \mathcal{K}_{\beta\alpha}^0 = \mathcal{K}_{\gamma\alpha}^0 = \delta_{\gamma\beta}. \quad (1.66)$$

Например, для симметричного замещения ядер, матрица (\mathcal{K}^0) представляет собой единичную матрицу. Уравнения (1.63), (3.33) и (1.66), полностью определяют параметры $l'_{N\alpha\lambda}$.

4. Константы Кориолиса $\zeta_{\lambda\mu}^{\prime\alpha}$, как известно [3], имеют форму

$$\zeta_{\lambda\mu}^{\prime\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l'_{N\beta\lambda} l'_{N\gamma\mu}. \quad (1.67)$$

Знание параметров $l'_{N\alpha\lambda}$ (из пункта 3), позволит рассчитать константы Кориолиса для изотополога.

1.4 Некоторые сведения о контурах изолированных спектральных линий

Полный анализ спектров, зарегистрированных с высоким разрешением, подразумевает исследование не только положений линий, но так же их интенсивностей, что в свою очередь, требует рассмотрения вопроса о возможных контурах спектральных линий и обоснованного их использования. В данном разделе будут рассмотрены вопросы, посвященные определению интенсивностей спектральных линий, а также обсужден вопрос о существующих моделях, описывающих контур индивидуальной линии в спектре.

Профиль изолированной линии, определяющей конкретный переход между колебательно-вращательными уровнями основного и возбужденного состояний, обычно нормируют на единицу площади. Фундаментальные принципы, которые создают физическую основу для определения основных характеристик, присутствующих исследуемым линиям, [15]:

1. Четвертый принцип неопределенности Гейзенберга «время-энергия»: время жизни в состоянии и спонтанное излучение ответственны за естественную ширину линии.
2. Тепловое движение активных молекул со скоростью v_a порождает сдвиг частоты на $\Delta\nu = \pm(v_a/c)\nu_0$ в системе координат связанной с молекулой (где c — скорость света): хорошо известный эффект Доплера, относящийся так же к естественным факторам уширения спектральных линий. Наиболее

характерен контур Доплера для спектров, зарегистрированных при малых давлениях, $P < 1$ торр. Соответствующий этому физическому явлению профиль выражается через, так называемую, доплеровскую ширину линии Γ_D и является функцией Гаусса вида:

$$F_D(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_D} \exp\left(-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_D}\right)^2\right), \quad (1.68)$$

где

$$\Gamma_D = \sqrt{\frac{2\ln(2)kT}{mc^2}} \nu_0. \quad (1.69)$$

Как видно из функциональной зависимости (1.69) полуширина доплеровского контура растет пропорционально частоте ν_0 .

3. Индивидуальные столкновения молекул приводят к энергетическому обмену. Подобные обмены сокращают время жизни системы в состояниях и дают то, что называется столкновительным уширением. Такого рода явления характерны при давлениях $P > 300-400$ торр. В дополнение к этому, столкновения вызывают обусловленные давлением сдвиги центров линий. Лоренцевский контур, учитывающий влияние столкновений, в результате будет зависеть от уширения давлением полуширины линии на полувысоте, Γ и индуцированного давлением сдвига линий, Δ . Для соответствующего профиля функция Лоренца будет иметь вид (подробнее см., например, работу [15]):

$$F_L(\nu - \nu_0) = \frac{\Gamma}{\pi(\nu - \nu_0 - \Delta)^2 + \Gamma^2}. \quad (1.70)$$

При низких давлениях эффект Доплера доминирует, однако, по мере увеличения давления вклад в описание контура линии будут оказывать также столкновительные эффекты. В первом приближении для получения результирующей формы линии обычно используется свертка профилей Доплера и Лоренца. Она определяет, так называемый, профиль Фойгта (ПФ), который содержит доплеровскую и лоренцовскую формы как предельные случаи. Из чего следует, что ПФ характеризуют три параметра Γ_D , Γ и Δ .

В настоящее время является общепризнанным, что ПФ не дает точного представления формы спектральной линии [16], и его использование может приводить, например, к систематической недооценке интенсивности экспериментальной линии [17]. Разница между экспериментальным контуром и рассчитанным на основе ПФ имеет характерную W -образную форму, причем ее амплитуда может достигать 10 % от пикового поглощения, поскольку наблюдаемые величины обычно выше и уже, чем описывает ПФ (см. например, [18]-[21]). Ошибку в описании формы линии ПФ можно устранить, если добавить в математическую модель учет уменьшения доплеровского уширения по причине изменения скоростей молекул при столкновениях.

Вопрос об изменении скорости в процессе столкновений (velocity-changing collisions) поднимается, например, в работах [22] и [23]. Явления сужения спектральной линии легко понять качественно, основываясь на принципе неопределенностей Гейзенберга: $\Delta x \Delta p \geq h/2\pi$. Как известно, импульс фотона определяется как $p = h/\lambda$. Тогда Δp определяет неопределенность в измерении импульса. В результате можно показать, что компонента молекулярной скорости в направлении наблюдения является средней по перемещению на расстояние $\Delta x \geq \lambda/2\pi$. Если столкновения редки, то скорость можно считать постоянной в течении интервала времени, необходимого для преодоления расстояния $\Delta x \geq \lambda/2\pi$. В этом случае наблюдаемые сдвиги частот будут отражать максвелловское распределение молекул по скоростям и контур линии будет соответствовать профилю Доплера. С другой стороны, если за время перемещения на расстояние $\Delta x \geq \lambda/2\pi$ произошло множество столкновений, то отклонения от средней скорости активных молекул будет стремиться к нулю. В этом пределе уширение за счет эффекта Доплера наблюдаться не будет, а при отсутствии других возмущений, будет стремиться к нулю. В промежуточном случае происходит уменьшение доплеровского уширения из-за усреднения скорости за счет столкновений, так что фактический профиль становится более узким, чем рассчитанный без учета влияния столкновений изменяющих скорость.

По этой причине, на настоящий момент существует множество предложенных моделей для профиля линии, которые выходят за пределы ПФ (см., например, главу III книги [16] для более общего обсуждения). Эти профили сложны в том смысле, что они включают в себя больше физических эффектов, чем учитывает ПФ, и, как следствие, требуют дополнительных параметров. В таблице 1.4 приведены некоторые из существующих моделей профилей линий, упорядоченные по числу параметров, требуемых для характеристики одного спектрального перехода при заданной температуре [15].

Таблица 1.4 – Наиболее используемые в настоящее время контуры спектральных линий

Контур	Параметры контура
Доплера	Γ_D
Лоренца	Γ, Δ
Фойгта	Γ_D, Γ, Δ
Галатри	$\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{vc}$
Раутиана	$\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{vc}$
ЗС ^{a)} Фойгта	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$
ЗС ^{a)} Раутиан	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc},$
Арман-Тран	$\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{vc}, \eta$

^{a)}ЗС- зависящий от времени.

Одним из рекомендованных профилей, [15], является профиль Армана-Тран (ПАТ) [24]-[25]. ПАТ представляет собой параметрическую модель, учитывающую семь разных эффектов: $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_0, \nu_{vc}, \eta$. Γ_0 и Δ_0 — индуцированные давлением полуширина линии на полувысоте и сдвиг линии усредненные по всем скоростям, Γ_2 и Δ_2 — члены, описывающие квадратичную зависимость

от скоростей молекул, [26]-[27]:

$$\begin{aligned}\Gamma(v_a) &= \Gamma_0 + \Gamma_2 \left[(v_a/v_{a0})^2 - 3/2 \right], \\ \Delta(v_a) &= \Delta_0 + \Delta_2 \left[(v_a/v_{a0})^2 - 3/2 \right].\end{aligned}\tag{1.71}$$

Здесь v_a - скорость активной молекулы, v_{a0} - наиболее вероятная скорость молекулы, рассчитанная по формуле

$$v_{a0} = \frac{c}{\sqrt{\ln 2} \nu_o} \Gamma_D.\tag{1.72}$$

Изменение скорости за счет столкновений учитывается в модели жестких столкновений (имеется ввиду, что скорости молекул до и после столкновения полностью декоррелированы, т. е. каждое столкновение настолько сильно, что молекула полностью теряет «память» о ее предыдущей скорости, а новая скорость подчиняется распределению Максвелла). Для этого требуется параметр ν_{vc} . Параметр η характеризует подверженность изменениям вращательных состояний при столкновениях. Приближения квадратичных скоростных зависимостей и модели жестких столкновений являются аппроксимациями, но, как показано в работе [15], некоторые погрешности являющиеся следствиями этих приближений, фактически компенсируются вариативностью параметров. Эта модель контура успешно применяется для большого числа молекул ([24], [28]-[30] и ссылки в этих работах).

Глава 2 Спектры высокого разрешения дейтерированного изотополога этилена: транс- $C_2H_2D_2$

Исследование углеводородов является важной задачей по причине их фундаментальной значимости в биологии, химии и физике. Являясь простейшим алкеном, этилен второй после метана углеводород, исследование физико-химических свойств которого необходимо для понимания множества процессов, происходящих в биосредах, [31]. Так, например, этилен является гормоном роста, созревания и старения. Он оказывает большое влияние на процесс созревания плодов растений, регулирует их рост, вызывает старение листьев и цветов, [32]. Именно этилен является доминантным компонентом в фармакологическом производстве искусственных гормонов, применяемых при заместительной гормонотерапии человека.

Молекула этилена, присутствующая в атмосфере Земли, обнаружена также в атмосферах планет-гигантов, таких как Сатурн, Юпитер и Нептун, в атмосфере Титана, а также в межзвездной среде. Как показали исследования, на газовой стадии формирования планет в спектре молекулярных облаков, а также в межзвездной среде содержатся изотопологи этилена. При этом, спектры излучения и поглощения локализуются в диапазонах от микроволн до видимого, включая инфракрасный (ИК) диапазон. Таким образом, исследование спектров этилена в ИК диапазоне важно, также, для астрофизических приложений (см. [33]-[40]).

Кроме отмеченных выше, важными, также, являются фундаментальные аспекты исследования свойств этилена. Одной из центральных проблем современной физической химии является прецизионное определение внутримолекулярной потенциальной функции молекул, или так называемого внутримолекуляр-

ного силового поля. В эту проблему вклад колебательно-вращательной спектроскопии молекул является весьма значимым, поскольку, данные, получаемые из исследования спектров, обладают высокими точностями. Параметры, получаемые из решения обратной спектроскопической задачи, позволяют с высокой точностью определять фундаментальные характеристики молекул (равновесные углы и длины связей, параметры силового поля, дипольный момент). В последнее время большое развитие получили полуэмпирические методы определения ВМПФ на основе использования высокоточной спектроскопической информации не только об основной модификации молекулы, но и ее изотопологов. Следует отметить, что для реализации полуэмпирического подхода необходимо иметь достаточное количество экспериментальной информации о спектроскопических параметрах не только «материнской» молекулы, и как можно большем количестве ее изотопических модификаций.

В течении многих лет молекула этилена и ее различные изотопологи являются объектом как экспериментальных (см. [41]-[42]), так и теоретических (см. [43]) исследований. Существование двенадцати колебательных мод, с одной стороны, и многочисленные локальные резонансные взаимодействия, с другой стороны, приводят к сложной структуре колебательно-вращательного спектра. По этой причине, вплоть до настоящего времени, анализ спектра этилена и его различных изотопологов выполнялся только для низкоэнергетических колебательных полос. Таким образом, исследование спектров дейтерированных модификаций молекул этилена является важным, актуальным и своевременным.

Настоящая глава диссертации посвящена анализу спектра высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$. Инфракрасный спектр данной молекулы является объектом исследования в течении длительного времени (см. [44]-[50]). Первые экспериментально зарегистрированные спектры молекулы транс- $C_2H_2D_2$ рассматриваются в работе [44]. В 1969 году авторами работы [45] были опубликованы результаты эксперимента, который выполнялся с помощью решеточного спектрометра Beckman IR-9 и теоретического анализа трех инфракрасных по-

лос ν_4 , ν_9 и ν_{12} . В тоже время полосы ν_4 , ν_{12} , ν_7 и ν_{10} анализировались в работе [46] со спектральным разрешением в десять раз выше, чем в предыдущей работе [45]. В 1989 году, в работе [47] обсуждались спектры высокого разрешения двух относительно сильных комбинационных полос $\nu_7 + \nu_8$ и $\nu_4 + \nu_8$. В работах [48]-[50] представлены результаты анализа спектров полос ν_4 , ν_{12} и $\nu_4 + \nu_8$, зарегистрированных с высоким разрешением.

В рамках данного исследования спектры высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$ были зарегистрированы при разных экспериментальных условиях и проанализированы в диапазоне 1350-1950 cm^{-1} . В этой области локализованы сильно взаимодействующие полосы $\nu_7 + \nu_8$, $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$. Из перечисленных полос, только полоса $\nu_7 + \nu_8$ была исследована ранее. Спектроскопическая информация о других полосах отсутствовала в литературе до настоящего исследования. Условия эксперимента, а также результаты интерпретации переходов обсуждаются в разделе 2.1. В разделе 2.2 подробно рассматривается вопрос о построении такого оператора Гамильтона, который бы учитывал все возможные резонансные взаимодействия. Раздел 2.3 содержит в себе результаты анализа спектра верхних колебательных состояний: $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$, $(\nu_7 = \nu_8 = 1)$, $(\nu_6 = \nu_{10} = 1)$ и $(\nu_6 = \nu_7 = 1)$.

Результаты, озвученные в данной главе, опубликованы в работах [14], [51]-[57].

2.1 Анализ Фурье-спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне 1350-1950 cm^{-1}

Два инфракрасных колебательно-вращательных спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$ были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга (Брауншвейг, Германия) в спектральном диапазоне от 1100 до 2000 cm^{-1} , с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 120 в комбинации с многоходовой ячейкой Уайта из нержавеющей стали длиной 1 метр. В качестве детектора использо-

вался фотоприемник на основе полупроводникового соединения ртуть-кадмий-теллур, источник излучения — Глобар, светоделитель выполнен из прозрачного в этой области материала (бромид калия). Экспериментальный образец был приобретен в Кембриджской лаборатории изотопов (химическая чистота 98 %). Номинальное инструментальное разрешение составляет $0,0025 \text{ см}^{-1}$. Давление образца измеряли с помощью сертифицированного манометра MKS Baratron. Подробно экспериментальные условия записаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Экспериментальные условия регистрации колебательно-вращательного спектра молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ в диапазоне $1100\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$

Спектр	Разрешение, см^{-1}	Время, ч.	Количество сканирований	Оптическая длина пути, м	Апертура, мм	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, Па
I	0,0025	17	430	16	1,3	$23 \pm 0,5$	62
II	0,0025	27	700	24	1,3	$23 \pm 0,5$	200

Фрагменты экспериментальных спектров в диапазоне $1450\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ представлены на рисунке 2.1. Спектр II, зарегистрированный с давлением 200 Па, окрашен в серый цвет. Черный спектр более слабый (спектр I), снимался при давлении 62 Па. В центральной части рисунка 2.1 расположена сильная полоса $\nu_7 + \nu_8$ с ярко выраженными P -, R - ветвями, а также, Q - ветвью (в районе 1590 см^{-1}). Как видно, исследование сильной комбинационной полосы $\nu_7 + \nu_8$ лучше проводить в спектре I, так как при увеличении давления, линии, принадлежащие данной полосе, становятся перенасыщенными и не несут в себе необходимую экспериментальную информацию. Три другие полосы, а именно, $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$ обладают значительно меньшими значениями относительной интенсивности. Структура P - ветви полосы $\nu_8 + \nu_{10}$ и P - ветви и часть R - ветви полосы $\nu_6 + \nu_7$ хорошо прослеживаются в обоих спектрах. При этом, анализ спектров слабых полос ($\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$) выгоднее проводить в спектре II.

Структура слабой полосы $\nu_6 + \nu_7$, которая перекрывается полосами $\nu_7 + \nu_8$

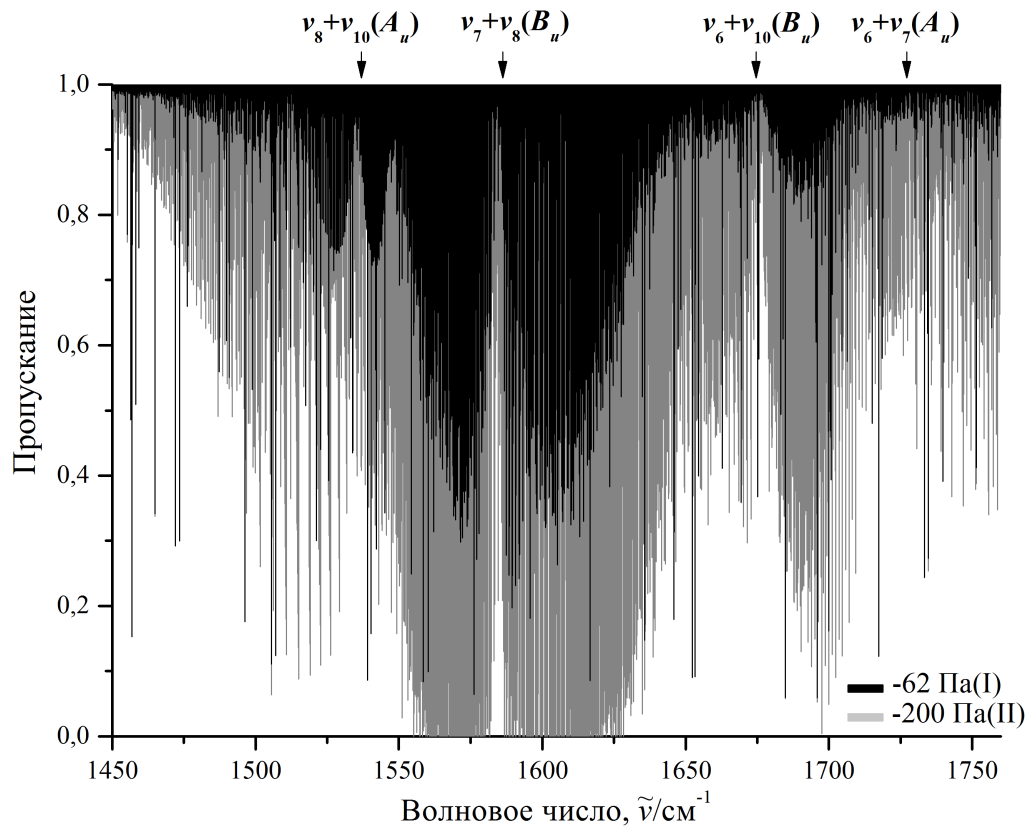


Рисунок 2.1 – Обзорный спектр молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне 1450–1750 cm^{-1} .

и $\nu_6 + \nu_{10}$, а также локализованная в диапазоне 1450-1600 cm^{-1} полоса $\nu_8 + \nu_{10}$, R - ветвь которой лежит в диапазоне сильной полосы $\nu_7 + \nu_8$, проявляются не полностью на рисунке 2.1. Более детально структуру Q - ветви полос $\nu_6 + \nu_7$ и $\nu_8 + \nu_{10}$ можно пронаблюдать на рисунках 2.2 и 2.3.

Возникающие между взаимодействующими состояниями резонансы прослеживаются в явном виде на рисунках 2.2 и 2.3. В нижней части рисунка 2.2 можно видеть аномальное поведение нескольких наборов переходов Q - ветви полосы $\nu_6 + \nu_7$, которые возникают по причине резонансных взаимодействий. В частности, для переходов со значением квантового числа $K_a \leq 12$ увеличение квантового числа J происходит в сторону увеличения частоты, а для $K_a = 13$ все линии, соответствующие квантовым числам $J = 13 \div 21$ «слипаются», т.е. смещаются в область одной частоты, образуя единый контур. Тогда как для

$K_a=14 Q$ - ветвь полностью разворачивается, т.е. увеличение квантового числа J происходит в обратном направлении. Аналогично, рисунок 2.3 иллюстрирует аномальное поведение набора переходов с $K_a=8$ и $K_a=9$ для полосы $\nu_8 + \nu_{10}$.

Зарегистрированные спектры были использованы в качестве источника экспериментальной информации о значениях верхних колебательно-вращательных энергиях рассматриваемых колебательных состояний. Для успешного анализа спектра необходимо знать основные правила отбора и свойства симметрии исследуемой молекулы.

Молекула транс- $C_2H_2D_2$ принадлежит к группе молекул типа асимметричного волчка. Параметр κ для молекулы транс- $C_2H_2D_2$ равен 0,885. Группа симметрии исследуемой молекулы изоморфна точечной группе C_{2h} . Неприводимые представления и таблица характеров группы симметрии C_{2h} представлены в таблице 2.2 в колонках 1-5. Оси выбраны в соответствии с I^r -представлением, как показано на рисунке 2.4. В этом случае, вращательные операторы J_α и элементы матрицы направляющих косинусов $k_{z\alpha}$ преобразуются по неприводимым представлениям в соответствии с колонкой 6. В колонке 7 можно видеть симметрию всех 12 нормальных колебаний.

Данные таблицы 2.2 позволяют заключить, что в спектре поглощения проявляются только те линии, которые соответствуют переходам между колебательными состояниями $(v\Gamma)$ и $(v'\Gamma')$, у которых симметрия Γ и Γ' имеют различные индексы u или g . На основании правила отбора для колебательных переходов, из таблицы 2.2 видно, что переходы типа $A_g \rightarrow B_g$ и $A_g \rightarrow A_g$ являются запрещенными. Тогда как, переходы с основного состояния на верхние колебательные состояния с индексом u , т.е. переходы типа $A_g \rightarrow B_u$ и $A_g \rightarrow A_u$ разрешены по симметрии. Первый тип полос порождает гибридные полосы, т.е. одновременно в спектре разрешены переходы a и b типов. Во втором случае, когда верхнее колебательное состояние обладает симметрией A_u образуется полоса c типа. В разделе 1.1, глава 1, приведены области изменения квантовых чисел K_a и K_c в соответствие с типом полосы (квантовое число $J=0, \pm 1$ для всех типов полос).

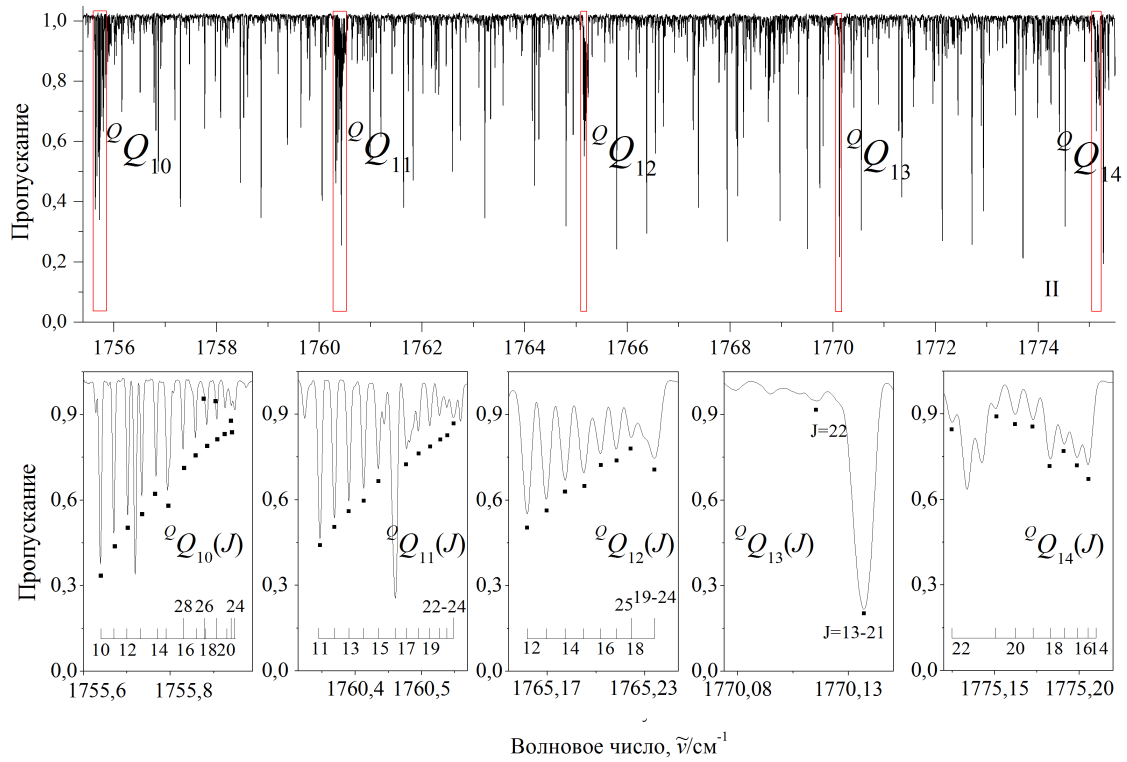


Рисунок 2.2 – Малый фрагмент Q - ветви полосы $\nu_6 + \nu_7$.

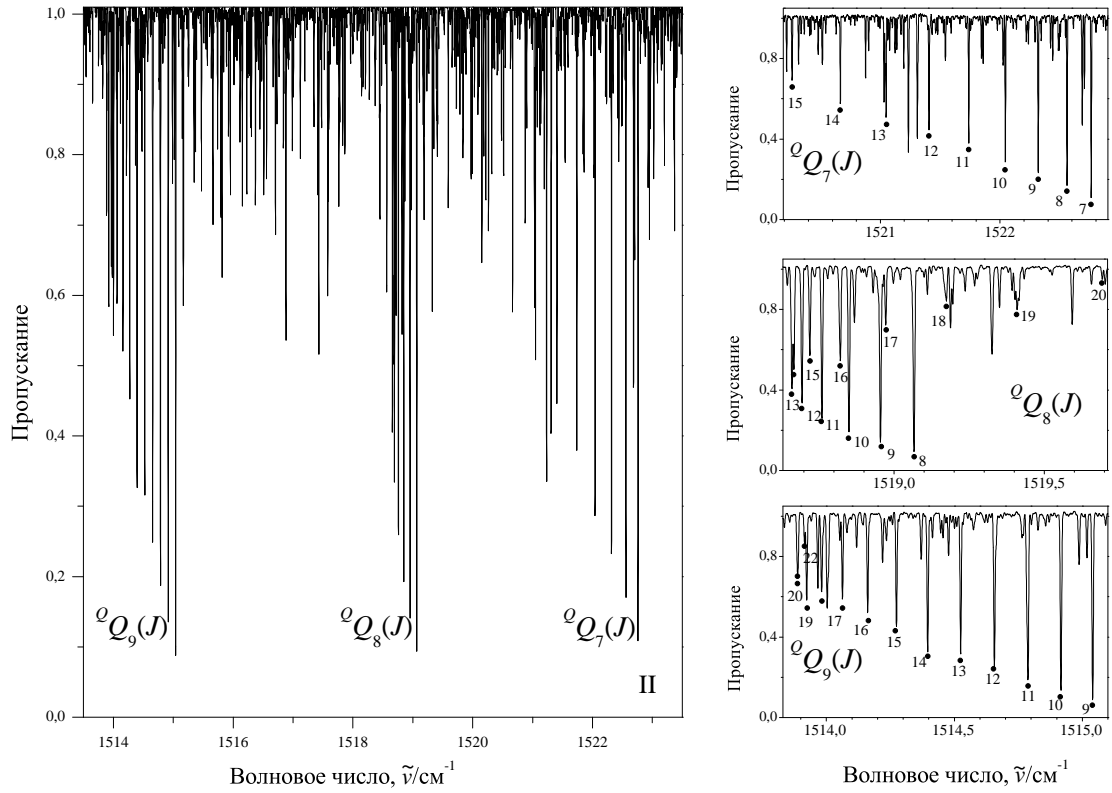


Рисунок 2.3 – Малый фрагмент Q - ветви полосы $\nu_8 + \nu_{10}$.

Таблица 2.2 – Типы симметрии и неприводимые представления точечной группы C_{2h}

C_{2h}	E	$C_2(y)$	$\sigma_h(xz)$	i	Вращательные ^{a)} операторы	Колебание
1	2	3	4	5	6	7
A_g	1	1	1	1	J_y, k_{zy}	q_1, q_2, q_3, q_5, q_6
A_u	1	1	-1	-1		q_4, q_7
B_g	1	-1	-1	1	J_x, k_{zx} J_z, k_{zz}	q_8
B_u	1	-1	1	-1		$q_9, q_{10}, q_{11}, q_{12}$

^{a)} Выбранный базис соответствует I^r -представлению.

В дополнение к вышесказанному, анализ тонкой структуры спектра показал, что наличие сильных резонансных взаимодействий между колебательными состояниями ($\nu_7=\nu_8=1$) и ($\nu_8=\nu_{10}=1$), ($\nu_6=\nu_{10}=1$) и ($\nu_6=\nu_7=1$) служит источником так называемого «перетекания» интенсивностей от разрешенных полос, что в свою очередь, приводит к появлению в спектрах полос $\nu_8+\nu_{10}$ и $\nu_6+\nu_7$ переходов, запрещенных симметрией. Назовем такой тип переходов d с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$, $K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$. Заметим, что анализ именно запрещенных переходов, как в настоящем случае, позволяет получить дополнительную новую экспериментальную информации о вращательной энергетической структуре колебательных состояний исследуемой молекулы.

Идентификация линий в спектре основывалась на хорошо апробированном методе комбинационных разностей (см., например, работу [51]). В качестве базовой информации были использованы вращательные энергии основного колебательного состояния, для которого в работе [50] получены спектроскопические параметры. На основе полученных комбинационных разностей в экспе-

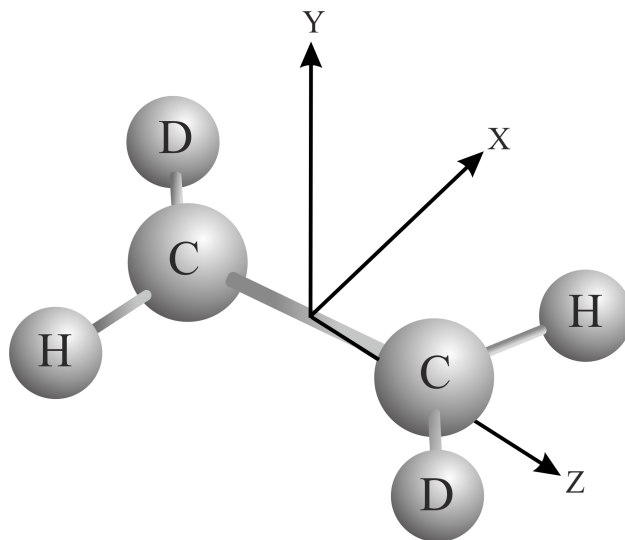


Рисунок 2.4 – Определение осей, молекулы транс- $C_2H_2D_2$.

риментальном спектре идентифицировано для полосы $\nu_7 + \nu_8$ более 2150 переходов ($J^{\text{макс}} = 44$ и $K_a^{\text{макс}} = 18$). Ранее в работе [47] данная полоса уже была проанализирована, однако, определен только сильный a тип переходов $J^{\text{макс}} = 35$ и $K_a^{\text{макс}} = 14$. В настоящей работе, кроме a переходов было определено 610 переходов для b типа полосы. Впервые для полос $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_7$ и $\nu_6 + \nu_{10}$ более 2360, 1700 и 2020 переходов, соответственно, было проинтерпретировано в экспериментальном спектре (с максимальными квантовыми числами $J^{\text{макс}}/K_a^{\text{макс}} = 31/21$, $27/17$ и $28/18$). На основе результатов анализа спектров получено 2082 верхних колебательно-вращательных энергий для колебательных состояний $(\nu_8=\nu_{10}=1)$, $(\nu_7=\nu_8=1)$, $(\nu_6=\nu_{10}=1)$ и $(\nu_6=\nu_7=1)$, соответственно. В таблице 2.3 собрана статистическая информация для полос $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_7 + \nu_8$, $\nu_6 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$ молекулы транс- $C_2H_2D_2$.

Для иллюстрации корректности полученных результатов, в таблице 2.4 содержится информация о небольшой части экспериментальных значениях колебательно-вращательных уровней энергий исследуемых полос (см. колонки 2, 5, 8 и 11) вместе с указанием значений экспериментальных неопределенностей верхних энергий (Δ), которые представлены в колонках 3, 6, 9 и 12.

Таблица 2.3 – Статистическая информация для полос $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_7 + \nu_8$, $\nu_6 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$ молекулы транс- $C_2H_2D_2$

Полоса	Центр, cm^{-1}	J_{\max}	K_a^{\max}	$N_l^{a)}$	$N_t^{б)}$	$m_1^{в)}$	$m_2^{в)}$	$m_3^{в)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\nu_8 + \nu_{10}$ ^{р)}	1536,9380	31	21	2361	550	77,4	16,2	6,4
$\nu_7 + \nu_8$, ^{д)}	1586,1617	35	14	1005				
$\nu_7 + \nu_8$ ^{р)}	1586,1607	44	18	2150	656	76,5	15,9	7,6
$\nu_6 + \nu_{10}$ ^{р)}	1674,5950	28	18	2021	441	80,5	12,9	6,6
$\nu_6 + \nu_7$ ^{р)}	1727,1767	27	17	1699	435	77,7	14,7	7,6
d_{rms} ^{е)}	$2,5 \cdot 10^{-4}$							

а) N_l — количество определенных переходов.

б) N_t — количество полученных верхних колебательно-вращательных энергий.

в) Здесь $m_i = n_i/N_l \cdot 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1 , n_2 , и n_3 количество верхних энергий, для которых разница $\delta = E^{\text{эксп}} - E^{\text{расчет}}$ удовлетворяет условию $\delta \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и $\delta > 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

р) в настоящей работе, [51].

д) воспроизводится из работы [47].

е) в cm^{-1} .

Таблица 2.4 – Часть полученных экспериментальных значений колебательно-вращательных энергий для состояний $(v_8=v_{10}=1)$, $(v_7=v_8=1)$, $(v_6=v_{10}=1)$ и $(v_6=v_7=1)$ молекулы транс- $C_2H_2D_2$ (в cm^{-1})^{a)}

Состояние			$(v_8 = v_{10} = 1)$			$(v_7 = v_8 = 1)$			$(v_6 = v_{10} = 1)$			$(v_6 = v_7 = 1)$		
J	K_a	K_c	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ	E	Δ	δ
1			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
7	0	7	1577,5538	1	0	1627,8441	1	0	1715,2624	2	1			
7	1	7	1578,6639		2	1629,0152	1	0	1716,4127	1	1	1770,2199	2	0
7	1	6	1582,2382	2	2	1633,7953	1	0	1720,2316	1	0	1775,2331	3	2
7	2	6	1587,8151	2	0	1640,1074	1	0	1726,0642	1	0	1782,0818	3	0
7	2	5	1588,4445		0	1641,0074	1	1	1726,7473	2	2	1783,0043	2	-1
7	3	5	1600,2000	1	0	1654,6415	1	1	1739,0947	3	-1	1797,6905	1	1
7	3	4	1600,2292		3	1654,6851	0	0	1739,1266	1	0	1797,7340	1	1
7	4	4	1617,3148	3	3	1674,5518	3	4	1757,1046	4	2	1819,0562	2	1
7	4	3	1617,3145	3	-4	1674,5518	3	-4	1757,1046	4	-5	1819,0568	3	-1
7	5	3	1639,4101		-1	1700,1080	1	0	1780,3732	4	4	1846,4151	3	1
7	5	2	1639,4114		-11	1700,1080	1	0	1780,3732	4	-5	1846,4151	3	1
7	6	d	1666,5393	2	1	1731,1966	1	-1	1808,9530	1	0	1879,6758	1	0
7	7	d	1698,7094	3	0	1767,8513	1	0	1842,8729	3	0	1918,7862	0	0
8	0	8	1588,9578		-2	1639,4640	0	0	1726,6647	1	0			
8	1	8	1589,8418		4	1640,3654	1	0	1727,5774	1	1	1781,5594	1	-1
8	1	7	1594,4193	1	0	1646,4673	2	-2	1732,4669	1	1	1787,9617	3	1
8	2	7	1599,5376	2	0	1652,1798	1	0	1737,8122	1	0	1794,1760	2	1
8	2	6	1600,5553		1	1653,6200	1	0	1738,9149	3	0	1795,6554	1	0
8	3	6	1612,0503	1	0	1666,8571	2	-1	1750,9826	3	0	1809,9296	3	0
8	3	5	1612,1133	1	0	1666,9525	0	0	1751,0523	1	1	1810,0244	3	0
8	4	5	1629,1704	1	-1	1686,7416		0	1769,0000	1	-1	1831,2646	2	0
8	4	4	1629,1723	2	-1	1686,7439		0	1769,0023	4	-1			
8	5	4				1712,3049	1	1	1792,2753	10	9	1858,5999	1	-1
8	5	3	1651,2739	4	-5	1712,3049	1	0	1792,2753	10	-13	1858,5999	1	-1

^{a)} В таблице 2.4, Δ — значения экспериментальных неопределенностей верхних энергий (в $10^{-4} cm^{-1}$) (Δ отсутствует в случае, когда энергия определена на основе одного перехода); δ — разница между ($E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расчет.}}$), $10^{-4} cm^{-1}$.

2.2 Построение теоретической модели эффективного гамильтониана для исследования спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне $1350-1950\text{ см}^{-1}$

Как упоминалось ранее, между исследуемыми состояниями возникают сильные резонансные взаимодействия. При этом, как показал анализ для $K_a \geq 6-7$ уровни состояния $(v_6=v_7=1)$ возмущены состоянием $(v_4=v_8=1)$. Для того, чтобы правильно описать экспериментальные колебательно-вращательные уровни, необходимо учитывать взаимодействие Кориолиса между этими состояниями, т.е. матрицу эффективного гамильтониана дополнить пятым состоянием $(v_4=v_8=1)$. Учитывая квазинепрерывный характер спектра, состояние $(v_4=v_8=1)$ не анализировалось и при построении матрицы эффективного гамильтониана рассматривалось как «темное», т.е. переходы, относящиеся к данному состоянию, не участвуют в решении обратной спектроскопической задачи. На рисунке 2.5 отмечены возможные типы резонансных взаимодействий между состояниями $(v_8=v_{10}=1, A_u)$ и $(v_6=v_{10}=1, B_u)$, $(v_7=v_8=1, B_u)$, $(v_6=v_7=1, A_u)$ и $(v_4=v_8=1, B_u)$.

Теоретический анализ, в этом случае, должен выполняться с таким гамильтонианом, который бы учитывал резонансные взаимодействия между отмеченными состояниями. Подобного рода модели для различного вида многоатомных молекул не раз обсуждались в литературе (см. [58]-[59]). Суть данного подхода заключается в переходе от колебательно-вращательного гамильтониана, с которым диагонализация не возможна, т.е. уравнение Шредингера с таким гамильтонианом не решается, к так называемому эффективному гамильтониану. Подробно переход и тонкости, возникающие в процессе, обсуждены в главе 1, раздел 1.2.

Эффективный гамильтониан в общем виде можно записать:

$$\tilde{H} = \sum_{\eta, \tilde{\eta}} |\eta\rangle \langle \tilde{\eta}| \tilde{H}^{\eta, \tilde{\eta}}, \quad (2.1)$$

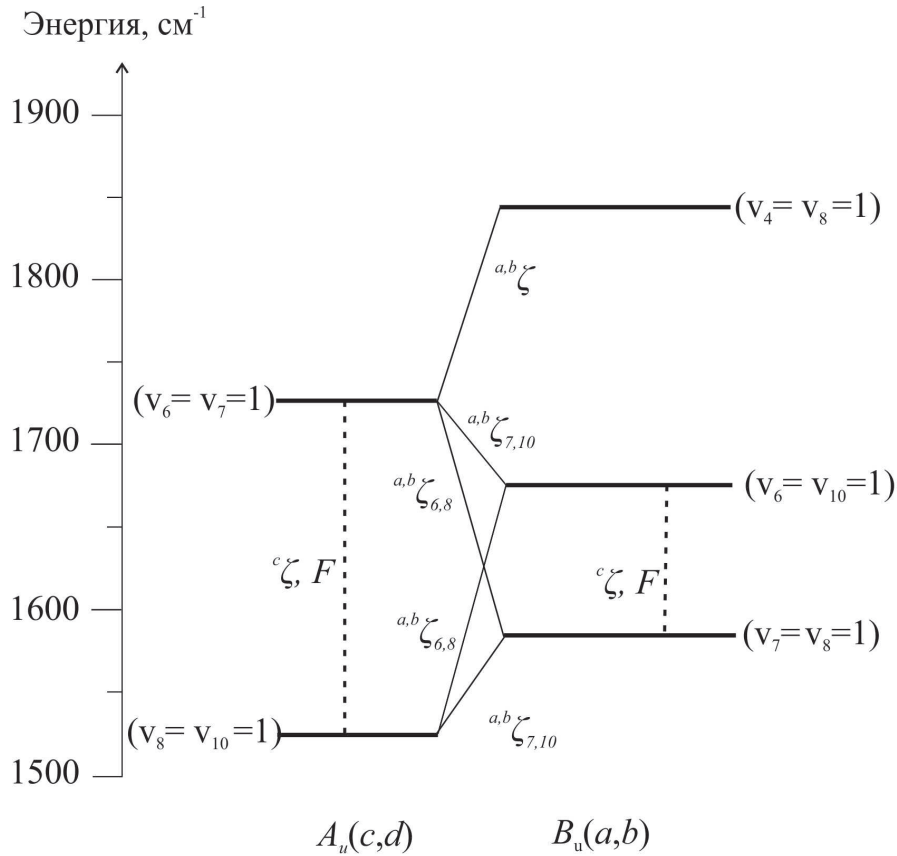


Рисунок 2.5 – Часть диаграммы уровней колебательных энергий молекулы $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$.

здесь суммирование происходит по всем взаимодействующим состояниям. Для рассматриваемой задачи, примем, что в уравнении (2.1) $\langle 1 | = (v_8=v_{10}=1, A_u)$, $\langle 2 | = (v_6=v_7=1, A_u)$, $\langle 3 | = (v_7=v_8=1, B_u)$, $\langle 4 | = (v_6=v_{10}=1, B_u)$ и $\langle 5 | = (v_4=v_8=1, B_u)$. В этом случае матрица эффективного гамильтониана (2.1) с учетом резонансных взаимодействий примет вид:

$$\tilde{H}^{\eta;\tilde{\eta}} = \begin{pmatrix} \tilde{H}^{1,1} & \tilde{H}_F^{1,2} + \tilde{H}_{C_y}^{1,2} & \tilde{H}_{C_z}^{1,3} + \tilde{H}_{C_x}^{1,3} & \tilde{H}_{C_z}^{1,4} + \tilde{H}_{C_x}^{1,4} & \tilde{H}_{C_z}^{1,5} + \tilde{H}_{C_x}^{1,5} \\ & \tilde{H}^{2,2} & \tilde{H}_{C_z}^{2,3} + \tilde{H}_{C_x}^{2,3} & \tilde{H}_{C_z}^{2,4} + \tilde{H}_{C_x}^{2,4} & \tilde{H}_{C_z}^{2,5} + \tilde{H}_{C_x}^{2,5} \\ \text{эрмитово-} & & \tilde{H}^{3,3} & \tilde{H}_F^{3,4} + \tilde{H}_{C_y}^{3,4} & \tilde{H}_F^{3,5} + \tilde{H}_{C_y}^{3,5} \\ \text{сопряженный} & & & \tilde{H}^{4,4} & \tilde{H}_F^{4,5} + \tilde{H}_{C_y}^{4,5} \\ & & & & \tilde{H}^{5,5} \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Здесь, оператор $\tilde{H}^{\eta;\tilde{\eta}}$ описывает невозмущенную вращательную структуру колебательного состояния (η) и имеет форму гамильтониана в I^r -представлении

A-редукции [60].

$$\begin{aligned}
\tilde{H}^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
& + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 \\
& + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 \\
& + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + \dots,
\end{aligned} \tag{2.3}$$

где $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[\dots, \dots]_+$ обозначает антикоммутаторы; A^v , B^v , и C^v — эффективные вращательные константы, Δ_K^v , Δ_{JK}^v , ... — различного порядка коэффициенты центробежного искажения.

Из-за свойств симметрии недиагональные блоки подразделяются на два типа:

1. Когда симметрия состояний $|\eta\rangle$ и $|\tilde{\eta}\rangle$ совпадают (в нашем случае, A_u или B_u), тогда соответствующий резонансный оператор имеет форму:

$$\tilde{H}^{\eta, \tilde{\eta}} = \tilde{H}_F^{\eta, \tilde{\eta}} + \tilde{H}_{C_y}^{\eta, \tilde{\eta}}. \tag{2.4}$$

Здесь $H_F^{\eta, \tilde{\eta}}$ and $H_{C_y}^{\eta, \tilde{\eta}}$ операторы, описывающие резонанс Ферми и C_y — взаимодействие Кориолиса, в общем случае могут быть записаны как (см., [61]):

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_F^{\eta, \tilde{\eta}} = & \eta, \tilde{\eta} F_0 + \eta, \tilde{\eta} F_K J_z^2 + \eta, \tilde{\eta} F_J J^2 + \eta, \tilde{\eta} F_{KK} J_z^4 + \eta, \tilde{\eta} F_{KJ} J_z^2 J^2 + \eta, \tilde{\eta} F_{JJ} J^4 + \dots \\
& + \eta, \tilde{\eta} F_{KKJ} J_z^4 J^2 + \dots + \eta, \tilde{\eta} F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \eta, \tilde{\eta} F_{Kxy} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ \\
& + \eta, \tilde{\eta} F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots + \eta, \tilde{\eta} F_{KKxy} [J_z^4, (J_x^2 - J_y^2)]_+ \dots
\end{aligned} \tag{2.5}$$

и

$$\tilde{H}_{C_y}^{\eta, \tilde{\eta}} = iJ_y H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(1y)} + H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(1y)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(2y)} + H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(2y)} [J_x, J_z]_+ + \dots \tag{2.6}$$

2. Когда симметрия состояний $|\eta\rangle$ и $|\tilde{\eta}\rangle$ различна, соответствующий оператор резонансного взаимодействия имеет вид:

$$\tilde{H}^{\eta, \tilde{\eta}} = \tilde{H}_{C_z}^{\eta, \tilde{\eta}} + \tilde{H}_{C_x}^{\eta, \tilde{\eta}}, \tag{2.7}$$

где $H_{C_z}^{\eta, \tilde{\eta}}$ и $H_{C_x}^{\eta, \tilde{\eta}}$ операторы, описывающие C_z - Кориолис и C_x - Кориолис взаимодействия:

$$\tilde{H}_{C_z}^{\eta, \tilde{\eta}} = iJ_z H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(1z)} + [J_x, J_y]_+ H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(2z)} + H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(2z)} [J_x, J_y]_+ + \dots \quad (2.8)$$

и

$$\tilde{H}_{C_x}^{\eta, \tilde{\eta}} = iJ_x H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(1x)} + H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(1x)} iJ_x + [J_y, J_z]_+ H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(2x)} + H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(2x)} [J_y, J_z]_+ + \dots \quad (2.9)$$

Операторы $H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(i\alpha)}$ ($i = 1, 2, 3$; $\alpha = x, y, z$) в уравнении (2.6), (2.8) и (2.9) имеют форму:

$$\begin{aligned} H_{\eta, \tilde{\eta}}^{(i\alpha)} = & \frac{1}{2} \eta, \tilde{\eta} C^{i\alpha} + \eta, \tilde{\eta} C_K^{i\alpha} J_z^2 + \frac{1}{2} \eta, \tilde{\eta} C_J^{i\alpha} J^2 + \eta, \tilde{\eta} C_{KK}^{i\alpha} J_z^4 + \eta, \tilde{\eta} C_{KJ}^{i\alpha} J_z^2 J^2 + \\ & + \frac{1}{2} \eta, \tilde{\eta} C_{JJ}^{i\alpha} J^4 + \eta, \tilde{\eta} C_{KKK}^{i\alpha} J_z^6 + \eta, \tilde{\eta} C_{KKJ}^{i\alpha} J_z^4 J^2 + \eta, \tilde{\eta} C_{KJJ}^{i\alpha} J_z^2 J^4 + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.3 Результаты анализа спектра возбужденных

колебательных состояний: ($v_8 = v_{10} = 1$), ($v_7 = v_8 = 1$),

($v_6 = v_{10} = 1$) и ($v_6 = v_7 = 1$)

Для контроля решения обратной спектроскопической задачи, необходимо численно оценить центры полос, вращательные параметры A , B и C , параметры взаимодействия $\eta, \tilde{\eta} C^{i\alpha}$ и т. п. Необходимо отметить, что только состояние ($v_7=v_8=1$) ранее исследовалось в литературе [47]. Параметры эффективного гамильтониана для других состояний и резонансные параметры не известны. Поэтому для оценки выше указанных коэффициентов нами были использованы формулы теории изотопозамещения [8]-[9], и операторной теории возмущений для нелинейных молекул [3].

В соответствии с общей колебательно-вращательной теорией, любые физически обоснованные вращательные параметры, а также параметры центробежного искажения возбужденного колебательного состояния могут отличаться от

Таблица 2.5 – Спектроскопические параметры для состояний

$|1\rangle=(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$, $|2\rangle=(\nu_6 = \nu_7 = 1)$, $|3\rangle=(\nu_7 = \nu_8 = 1)$ и $|4\rangle=(\nu_6 = \nu_{10} = 1)$
молекулы транс- $C_2H_2D_2$ (в $см^{-1}$)

Параметр	(000) ^{а)}	$ 1\rangle^б)$	$ 3\rangle^б)$	$ 3\rangle^в)$	$ 4\rangle^б)$	$ 2\rangle^б)$
1	2	3	4	5	6	7
E		1537,718471(56)	1586,188909(38)	1586,1617	1674,566774(36)	1726,396234(56)
A	3,4861906	3,451261(91)	3,453807(46)	3,42167	3,507686(47)	3,521938(90)
B	0,83295973	0,8279355(63)	0,8273070(31)	0,825836	0,8325338(48)	0,8315144(75)
C	0,67064016	0,6700850(50)	0,6724485(29)	0,672458	0,6673922(33)	0,6697444(55)
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,56237	0,5807(88)	0,5853(85)	0,775	0,5805(87)	0,5855(87)
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0,030163	0,030163	0,030163	0,074	0,03085(37)	0,030163
$\Delta_J \cdot 10^4$	0,0106967	0,0106967	0,0106967	0,01081	0,0105721(80)	0,0106967
$\delta_K \cdot 10^4$	0,057687	0,057687	0,057687	0,093	0,057687	0,057687
$\delta_J \cdot 10^4$	0,0024729	0,0024729	0,0024729	0,00254	0,0024729	0,0024729
$H_K \cdot 10^8$	0,3239	0,3239	0,3239	12,6	0,3239	0,3239
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,0119	-0,0119	-0,0119	-0,38	-0,0119	-0,0119
$H_{JK} \cdot 10^8$	0,00256	0,00256	0,00256	-0,066	0,00256	0,00256
$h_{JK} \cdot 10^8$				4,4		
$L_K \cdot 10^{11}$				19,5		

^{а)} Воспроизведено из работы [50].

^{б)} Полученно в настоящей работе, [51].

^{в)} Воспроизведено из работы [47].

значений соответствующих параметров основного состояния только на несколько процентов. В тоже время, значения многих коэффициентов резонансного взаимодействия в уравнениях (2.4)-(2.10) можно сравнить со значениями коэффициентов центробежного искажения разных порядков малости на основе формул, полученных с помощью операторной теории возмущений, [9]. Опираясь на вышесказанное, первоначальные значения всех параметров центробежного искажения были взяты равными значениям соответствующих параметров основного состояния из колонки 2 таблицы 2.5.

Используя результаты, полученные в работе [9], были оценены сдвиги центров полос $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_7 + \nu_8$, $\nu_6 + \nu_{10}$ и $\nu_6 + \nu_7$ (точность расчетов составила $0,2 \div 0,4$

см⁻¹). Для оценки первоначальных значений вращательных параметров A , B и C были использованы формулы из работы [9]. Начальные значения главных параметров взаимодействия типа Кориолиса (см., уравнения (2.6)-(2.10)) оценены с помощью трансформационных коэффициентов $l'_{N\gamma\lambda}$. В свою очередь, параметры $l'_{N\gamma\lambda}$, как известно из работы [8], выражаются через элементы матрицы $\alpha_{\nu\lambda}$ и равновесную матрицу $K_{\alpha\gamma}^e$, которая характеризует поворот системы координат молекулы транс-С₂Н₂Д₂ относительно системы координат «материнской» молекулы (уравнение (2.11)). Трансформационные коэффициенты $l_{N\alpha\mu}$ основной модификации были взяты из работы [62]. Уравнения (2.12)-(2.13) позволяют определить в явном виде элементы матрицы $\alpha_{\nu\lambda}$:

$$l'_{N\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^e \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l_{N\alpha\mu} (\alpha^{-1})_{\mu\lambda}, \quad (2.11)$$

$$\sum_{\lambda} A_{\lambda\mu} \omega_{\lambda}^2 \alpha_{\nu\lambda} = \alpha_{\nu\mu} \omega_{\nu}^{\prime 2}, \quad (2.12)$$

$$A_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu} - \sum_{N\alpha} \frac{(m'_N - m_N)}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \sum_{\nu} \alpha_{\nu\lambda} \alpha_{\nu\mu}. \quad (2.13)$$

В результате, главный параметр взаимодействия Кориолиса (в см⁻¹), например, между состояниями $\langle 1|$ и $\langle 3|$ имеет вид:

$${}^{1,3}C^{1,x} \equiv (2B\xi^x)^{1,3} = -1, 100, \quad (2.14)$$

где

$$(\xi^{\alpha})^{\lambda,\mu} = -(\xi^{\alpha})^{\mu,\lambda} = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}, \quad (2.15)$$

где λ , μ определяют номер возбужденного колебания.

Проделанный анализ позволил успешно решить обратную спектроскопическую задачу, результаты которой представлены в таблицах 2.5 и 2.6. Из данных таблицы 2.5 можно видеть, что значения параметров в колонках 3, 4, 6 и 7 хорошо коррелируют друг с другом, и со значениями соответствующих параметров

основного состояния из колонки 2. Для сравнения, в колонке 5 таблицы 2.5 представлены соответствующие параметры колебательного состояния ($v_7 = v_8=1$) из работы [47]. Вращательные параметры и параметры центробежного искажения (Δ/δ) согласуются с нашими результатами. Однако, значения параметров центробежного искажения более высоких порядков в колонке 5 являются физически необоснованными. Аналогично, в колонках 2, 3 и 4 таблицы 2.7 представлено сравнение параметров полосы ($v_4 = v_8=1$), полученных в настоящей работе [51] и в работах [47]-[49]. Для параметров Δ_J , H_K , H_{KJ} и H_{JK} имеет место расхождение в значениях на несколько порядков.

В совокупности, в результате решения обратной спектроскопической задачи с эффективным гамильтонианом определено 103 спектроскопических параметра (26 параметров диагонального блока и 77 резонансных параметров взаимодействия), которые воспроизводят 2082 первоначальные колебательно-вращательные энергии (с использованием информации об около 8230 переходах) колебательных состояний ($v_8 = v_{10} = 1$), ($v_6 = v_7 = 1$), ($v_7 = v_8 = 1$) и ($v_6 = v_{10} = 1$) со среднеквадратичным отклонением равным $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (в этом случае только верхние энергии, полученные из не накрытых и непредельных линий сравнительно большой интенсивности были учтены в расчете). Относительно большое число резонансных параметров в настоящем исследовании объясняется наличием сложной картины взаимодействий.

Для иллюстрации качества анализа, значения разностей между экспериментальными и рассчитанными значениями индивидуальных колебательно-вращательных значений энергий показаны в колонках 4, 7, 10 и 13 таблицы 2.4 и в дополнительных материалах работы [51]. Можно видеть хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями.

Статистическая информация для исследованных полос представлена на рисунке 2.6, который иллюстрирует разницу между экспериментальными и рассчитанными значениями энергий верхних колебательно-вращательных уровней в зависимости от квантового числа J . Как видно, усредненное по четырем со-

Таблица 2.6 – Параметры резонансных взаимодействий для состояний ($v_8 = v_{10} = 1$), ($v_7 = v_8 = 1$), ($v_6 = v_{10} = 1$), ($v_6 = v_7 = 1$), и ($v_4 = v_8 = 1$) молекулы транс- $C_2H_2D_2$, полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи (в cm^{-1})^{a)}

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{1,2}F_0$	-12,16(14)	${}^{1,2}F_K \times 10^2$	5,208(96)	${}^{1,2}F_{xy} \cdot 10^2$	-0,1687(52)
${}^{1,2}C_K^{1y} \cdot 10^3$	0,273(18)	${}^{1,2}C^{2y} \cdot 10^2$	0,398(21)	${}^{1,2}C_J^{2y} \cdot 10^5$	-0,130(11)
${}^{1,3}C^{1z} \equiv (2A\zeta^z)^{1,3}$	-3,697	${}^{1,3}C_K^{1z} \cdot 10^3$	0,755(27)	${}^{1,3}C_J^{1z} \cdot 10^4$	0,2659(66)
${}^{2,5}C_K^{2x} \cdot 10^4$	-0,1304(24)	${}^{1,3}C_K^{1x} \cdot 10^3$	0,2001(34)	${}^{1,3}C_J^{1x} \cdot 10^4$	0,1343(29)
${}^{1,3}C_K^{2x} \cdot 10^5$	-0,759(23)	${}^{1,3}C_{KK}^{2x} \cdot 10^7$	0,405(14)	${}^{1,3}C_{JJ}^{2x} \cdot 10^9$	-0,120(12)
${}^{2,3}C^{1z} \equiv (2A\zeta^z)^{2,3}$	2,866	${}^{2,3}C_J^{1z} \cdot 10^4$	0,213(19)	${}^{2,3}C_{KK}^{1z} \cdot 10^6$	-0,231(65)
${}^{2,3}C_{KJJ}^{1z} \cdot 10^9$	-0,444(18)	${}^{2,3}C_K^{2z} \cdot 10^5$	0,487(25)	${}^{2,3}C_J^{2z} \cdot 10^6$	0,384(11)
${}^{2,3}C^{1x} \equiv (2B\zeta^x)^{2,3}$	0,351	${}^{2,3}C_K^{1x} \cdot 10^3$	-0,4011(97)	${}^{2,3}C_J^{1x} \cdot 10^4$	-0,3087(82)
${}^{2,3}C_{KKJ}^{1x} \cdot 10^8$	-0,1392(72)	${}^{2,3}C_{KJJ}^{1x} \cdot 10^9$	0,223(12)	${}^{2,3}C_K^{2x} \cdot 10^4$	0,3235(75)
${}^{2,3}C_{KK}^{2x} \cdot 10^7$	-0,175(24)	${}^{2,3}C_{JJ}^{2x} \cdot 10^8$	0,310(97)	${}^{2,3}C_{JJJ}^{2x} \cdot 10^{12}$	-0,784(98)
${}^{1,4}C^{1z} \equiv (2A\zeta^z)^{1,4}$	-2,866	${}^{1,4}C_K^{1z} \cdot 10^2$	0,1088(74)	${}^{1,4}C_{KK}^{1z} \cdot 10^6$	0,513(36)
${}^{1,4}C_K^{2z} \cdot 10^4$	-0,4552(28)	${}^{1,4}C_{KK}^{2z} \cdot 10^7$	0,643(13)	${}^{1,3}C_K^{2z} \cdot 10^5$	-0,263(16)
${}^{1,4}C^{1x} \equiv (2B\zeta^x)^{1,4}$	-0,351	${}^{1,4}C_J^{1x} \cdot 10^4$	-0,168(11)	${}^{1,4}C_{KJ}^{1x} \cdot 10^7$	-0,783(74)
${}^{1,4}C_K^{2x} \cdot 10^4$	-0,1322(73)	${}^{1,4}C_{KJ}^{2x} \cdot 10^7$	-0,1064(56)	${}^{1,4}C_{JJ}^{2x} \cdot 10^8$	0,2237(86)
${}^{2,4}C^{1z} \equiv (2A\zeta^z)^{2,4}$	3,697	${}^{2,4}C_{KK}^{1z} \cdot 10^6$	0,6966(93)	${}^{2,4}C_{KKK}^{1z} \cdot 10^9$	-0,9053(59)
${}^{2,4}C^{2z} \cdot 10^2$	0,13147(94)	${}^{2,4}C_{KK}^{2z} \cdot 10^7$	-0,1410(63)	${}^{2,4}C_{KJJ}^{1z} \cdot 10^{10}$	-0,8155(89)
${}^{2,4}C^{1x} \equiv (2B\zeta^x)^{2,4}$	1,100	${}^{2,4}C_J^{1x} \cdot 10^4$	-0,1589(30)	${}^{2,4}C^{2x} \cdot 10^2$	0,5253(20)
${}^{3,4}F_0$	-1,58(15)	${}^{3,4}F_K \cdot 10^2$	2,739(92)	${}^{3,4}F_J \cdot 10^3$	-0,218(29)
${}^{3,4}F_{KJ} \cdot 10^5$	0,232(26)	${}^{3,4}F_{KKJ} \cdot 10^5$	0,995(67)	${}^{3,4}F_{xy} \cdot 10^3$	0,381(37)
${}^{3,4}C_K^{1y} \cdot 10^3$	-0,7804(71)	${}^{3,4}C_J^{1y} \cdot 10^4$	0,121(16)	${}^{3,4}C_{JJ}^{1y} \cdot 10^8$	-0,59(11)
${}^{3,4}C_{KKJ}^{1y} \cdot 10^8$	-0,1342(49)	${}^{3,4}C_{KJJ}^{1y} \cdot 10^9$	0,1628(77)	${}^{3,4}C^{2y} \cdot 10^2$	-0,3928(89)
${}^{3,4}C_J^{2y} \cdot 10^5$	-0,396(10)	${}^{3,4}C_{KK}^{2y} \cdot 10^7$	0,298(18)	${}^{3,4}C_{KKJ}^{2y} \cdot 10^{10}$	-0,347(18)
${}^{1,3}C^{2x} \cdot 10^2$	0,8241(39)	${}^{1,3}C_{KK}^{2z} \cdot 10^7$	0,1569(98)	${}^{1,3}C_{KJ}^{2z} \cdot 10^8$	0,1161(38)
${}^{1,3}C_{KKK}^{2x} \cdot 10^{10}$	-0,684(43)	${}^{2,3}C_{KKK}^{1z} \cdot 10^9$	0,9591(97)	${}^{2,3}C_{KJ}^{2z} \cdot 10^7$	-0,1477(38)
${}^{2,3}C_{KKJ}^{2z} \cdot 10^{10}$	0,450(20)	${}^{2,3}C_{KK}^{1x} \cdot 10^5$	0,1500(81)	${}^{2,3}C_J^{2x} \cdot 10^5$	0,199(19)
${}^{1,4}C^{2z} \cdot 10^2$	0,1074(33)	${}^{1,4}C^{2x} \cdot 10^2$	0,2679(92)	${}^{3,4}F_{KK} \cdot 10^4$	-0,347(13)
${}^{3,4}F_{Kxy} \cdot 10^5$	-0,641(35)	${}^{3,4}F_{KKxy} \cdot 10^7$	-0,113(14)	${}^{3,4}C_{KKK}^{1y} \cdot 10^8$	0,312(12)
${}^{3,4}C_K^{2y} \cdot 10^4$	-0,1515(43)	${}^{3,4}C_{KJJ}^{2y} \cdot 10^{11}$	0,924(42)	${}^{2,5}C_K^{1x} \cdot 10^3$	0,2429(54)

^{a)} Значения в скобках 1σ — доверительный интервал, значения параметров, представленные без доверительного интервала, были оценены теоретически и не варьировались в процессе решения обратной спектроскопической задачи.

Таблица 2.7 – Спектроскопические параметры для состояния $|5\rangle = (\nu_4 = \nu_8 = 1)$ (в см^{-1})

Параметр	$ 5\rangle^{\text{a)}$	$ 5\rangle^{\text{б)}$	$ 5\rangle^{\text{в)}$
1	2	3	4
E	1845,9654(78)	1845,98744	1845,98737
A	3,3606(24)	3,419877	3,362105
B	0,81648(67)	0,8265958	0,8256340
C	0,68686(86)	0,6719898	0,6720780
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,56237	0,4288	-0,0426
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0,030163	0,03794	0,02531
$\Delta_J \cdot 10^4$	0,0106967	0,09661	0,0093195
$\delta_K \cdot 10^4$	0,057687	0,01539	-0,03298
$\delta_J \cdot 10^4$	0,0024729	0,001906	0,0017757
$H_K \cdot 10^8$	0,3239	0,427	-3,83
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,0119	0,038	-0,2001
$H_{JK} \cdot 10^8$	0,00256	0,0039	0,0042
$h_{JK} \cdot 10^8$			
$L_K \cdot 10^{11}$			

^{а)} Полученно в настоящей работе [51].

^{б)} Воспроизведено из работы [47].

^{в)} Воспроизведено из работы [49].

стояниям среднеквадратичное отклонение не превышает $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 2.7 представлена малая часть диаграммы уровней колебательно-вращательных энергий для исследуемых колебательных состояний. Данная диаграмма иллюстрирует сложную картину резонансных взаимодействий в исследуемой системе колебательных состояний. Для удобства, значения энергий были уменьшены на величину $(B + C)/(2 \cdot (J + 1)J)$. Уровни, относящиеся к состояниям $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$, $(\nu_7 = \nu_8 = 1)$, $(\nu_6 = \nu_7 = 1)$ и $(\nu_6 = \nu_{10} = 1)$ отмечены на рисунке 2.7 черными треугольниками, кругами, звездами и пустыми кругами, соответственно.

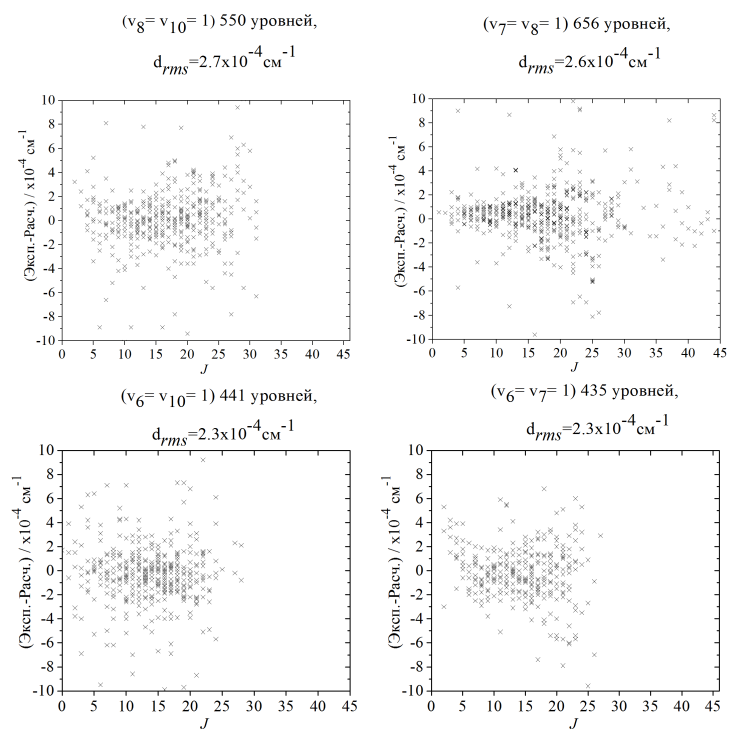


Рисунок 2.6 – Разности между экспериментальными и рассчитанными энергиями в зависимости от квантового числа J .

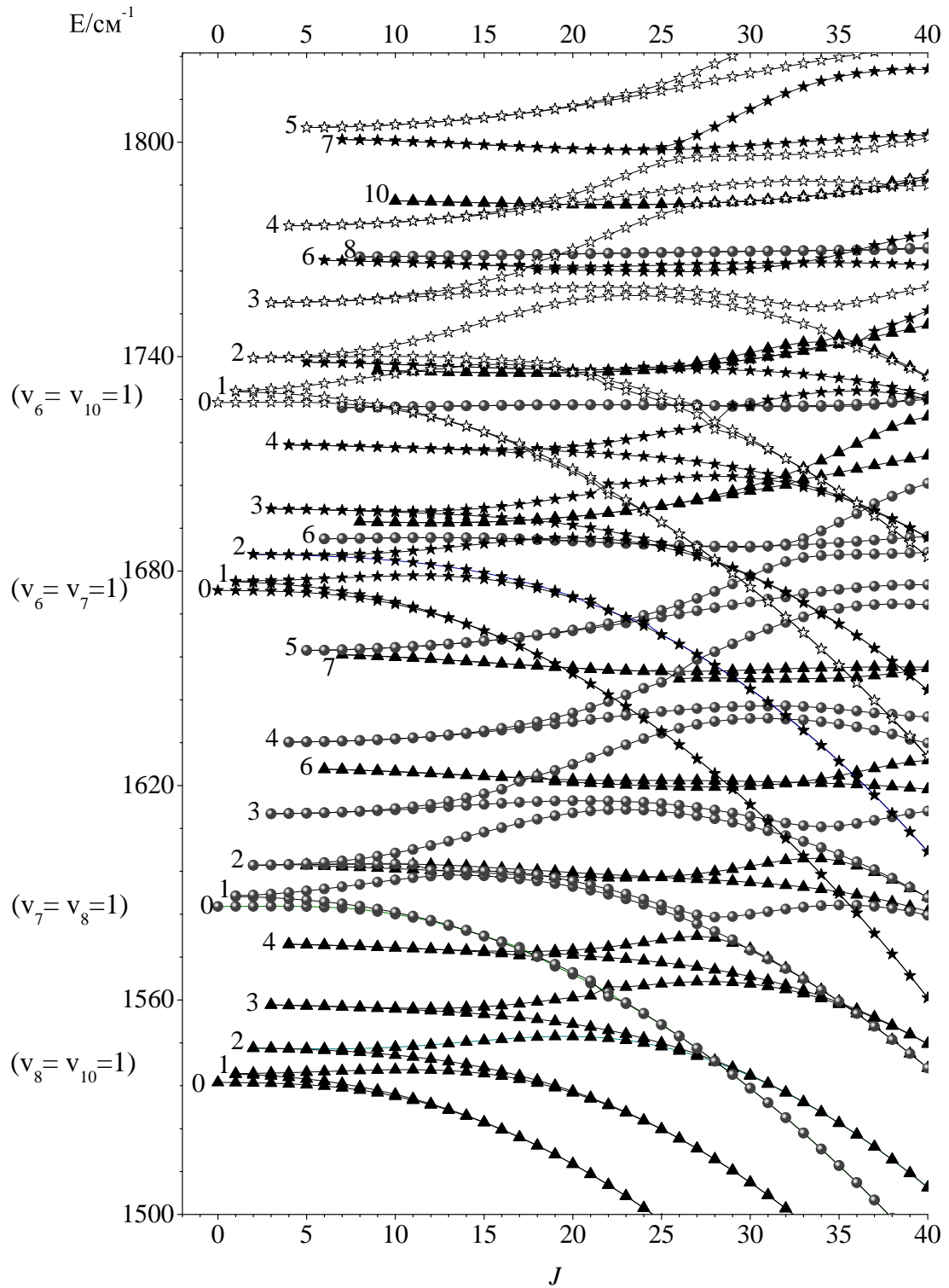


Рисунок 2.7 – Зависимость редуцированных энергий от квантового числа J для состояний $(v_6 = v_7 = 1)$, $(v_7 = v_8 = 1)$, $(v_6 = v_{10} = 1)$ и $(v_8 = v_{10} = 1)$ молекулы транс- $C_2H_2D_2$.

Глава 3 Исследование влияния изотопозамещения на параметры дипольного момента в молекулах типа XU_2 симметрии C_{2v}

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем молекулярной спектроскопии является исследование интенсивностей колебательно-вращательных линий. С прикладной точки зрения важность указанной проблемы определяется тем, что на основе экспериментальных данных об интенсивностях линий можно получать количественные характеристики среды, такие как температура, давление, концентрация и т. д. Такой подход чрезвычайно важен в астрофизике при исследовании атмосфер планет, межзвездной среды; в атмосферной оптике при исследовании проблем озонового слоя, контроля загрязнений, анализа парниковых газов, свойств прозрачности атмосферы Земли (подробнее, например, в работах [63]-[64]).

Известно [65], что в отсутствие внешнего поля, интенсивность спектральной линии равна интегралу по всей линии от коэффициента поглощения $\alpha(\sigma)$:

$$S_{\sigma}^N = \int \alpha(\sigma') d\sigma' = \frac{8\pi^3\sigma}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{kT}\right) \right) N \frac{g_A}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) R_A^B, \quad (3.1)$$

где E_A и E_B определяют верхнее и нижнее колебательно-вращательные состояния перехода, $\sigma = (E_B - E_A)/hc$ — волновое число соответствующего колебательного перехода, g_A — статистический вес, $Z(T)$ — статистическая сумма, зависящая от температуры и N — количество поглощенных молекул в единице объема. Величина R_A^B определяет квадрат матричного элемента дипольного момента на собственных функциях колебательно-вращательного гамильтониана:

$$R_A^B = \sum_a \sum_b 3 | \langle A | P_{\alpha} | B \rangle |^2 \quad (3.2)$$

Все параметры, кроме R_A^B , входящие в уравнение (3.1), являются известными или их расчет не вызывает затруднений. Однако, задача определения параметра R_A^B до сих пор относится к нетривиальным задачам. В связи с этим, основная проблема при исследовании интенсивностей линий поглощения заключается в расчете матричных элементов $\langle A|P_\alpha|B \rangle$ оператора дипольного момента.

В рамках работ [65]-[66] предложен подход для определения интенсивности конкретной линии в спектрах молекул типа- XY_2 на основе теории эффективного дипольного момента. Параметры в разложении эффективного дипольного момента позволяют оценивать значения интенсивностей линий и предсказывать интенсивность «проблемных» линий (например, накрытых, перенасыщенных, слабых и т. д.). Однако, для случаев, когда не хватает экспериментальной информации о колебательных состояниях, например, для ранее не исследуемых или плохо изученных изотопологов, применение озвученного подхода является проблематичным. В этом случае незаменимым инструментом выступает теория изотопозамещения, которая позволяет определять параметры изотополога как функции хорошо изученных фундаментальных постоянных «материнской» молекулы.

В настоящей главе влияние изотопозамещения на параметры разложения эффективного дипольного момента в молекулах XY_2/XYZ типа было решено выполнить на примере молекулы SO_2 и ее изотопологов ($^{32}S^{16}O_2$, $^{34}S^{16}O_2$, $^{32}S^{18}O_2$ и $^{32}S^{16}O^{18}O$). В общем случае, симметрия этих молекул при одновременном замещении ядер кислорода, либо при замещении ядра серы, не изменяется относительно первоначальной модификации. Для данного класса молекул в работе [66] получены формулы для параметров в разложении эффективного дипольного момента.

Однако, в случае замещения одного ядра кислорода (см. рисунок 3.1, молекула $^{32}S^{16}O^{18}O$) происходит смещение и поворот системы координат, приводящие к понижению симметрии изотополога ($C_s \rightarrow C_{2v}$). Для такого сорта моле-

кул формулы, описывающие параметры в разложении эффективного дипольного момента, отсутствуют в литературе на сегодняшний день. По этой причине, целью данного исследования было получение в аналитическом виде параметров в разложении эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ (C_s симметрии).

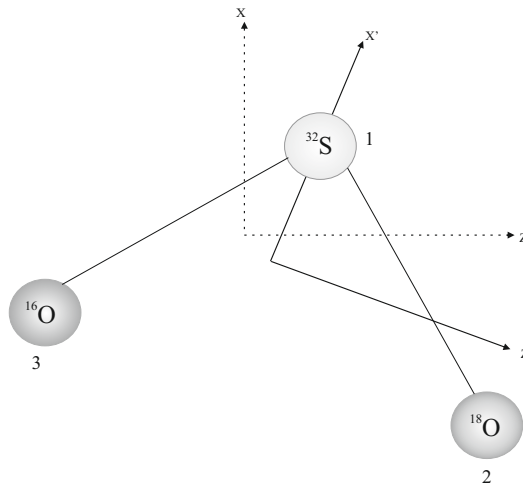


Рисунок 3.1 – Определение осей, молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в I^r -представлении A -редуцированного эффективного гамильтониана типа Уотсона. X, Z — оси, соответствующие основной конфигурации (SO_2); X', Z' — оси координатной системы молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Результаты данной главы обсуждаются в следующих работах [67]-[70].

3.1 Эффективный дипольный момент

Как отмечалось выше, основная проблема при теоретическом исследовании интенсивностей линий поглощения заключается в расчете матричного элемента дипольного момента на собственных колебательно-вращательных функциях гамильтониана (см. например, [5], [71], [72]). Однако, как известно, решение уравнения Шредингера, т.е. однозначное определение вида колебательно-вращательных собственных функций и значений, возможно только для простых

молекулярных систем. В связи с этим, определение собственных функций, необходимых для расчета интенсивностей спектральных линий, является трудновыполнимой задачей.

В настоящей работе в качестве приближенного метода используется метод эффективных операторов в рамках операторной теории возмущений. Рассмотрим процесс построения и расчета матрицы $\langle A|P_\alpha|B \rangle$ в рамках выбранного метода.

Матричный элемент, входящий в уравнение (3.1) имеет вид:

$$P_\alpha = \langle A|P_\alpha|B \rangle. \quad (3.3)$$

Здесь, A и B являются собственными функциями колебательно-вращательного гамильтониана. P_α — оператор дипольного момента, который имеет вид:

$$P_\alpha = \sum_{\alpha} k_{\alpha\beta} (\mu_{\beta}^e + \sum_{\lambda} \mu_{\beta}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\lambda\theta} \mu_{\beta}^{\lambda\theta} q_{\lambda} q_{\theta} + \dots). \quad (3.4)$$

В выражении (3.4) коэффициенты μ_{β}^e , μ_{β}^{λ} и $\mu_{\beta}^{\lambda\theta}$, ... — параметры дипольного момента для данного электронного состояния. На практике данные параметры определяют исходя из экспериментальных данных. $k_{\alpha\beta}$ — элементы матрицы направляющих косинусов.

Воспользуемся уравнением (1.25) (см. главу 1), которое позволяет перейти от собственных функций колебательно-вращательного гамильтониана к собственным функциям эффективного гамильтониана. В результате матричный элемент дипольного момента (3.3) будет иметь вид

$$\langle \tau | \langle \phi | G^+ P_\alpha G | \phi' \rangle | \tau' \rangle = \langle \tau | \langle \phi | \tilde{P}_\alpha | \phi' \rangle | \tau' \rangle. \quad (3.5)$$

Здесь \tilde{P}_α — преобразованный дипольный момент. В главе 1, раздел 1.2 определяются элементы унитарной матрицы G , а также вид колебательно-вращательного гамильтониана.

3.2 Определение параметров эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ (C_s симметрии)

Как было показано в работе [65], преобразованный дипольный момент может быть представлен в следующей форме:

$$\tilde{P}_\alpha = \sum_\beta \sum_i \{O_i, k_{\alpha\beta}\}, \quad (3.6)$$

где O_i — колебательные операторы и $\{A, B\} = AB + BA$. Оператор дипольного момента P_α в случае C_s симметрии должен преобразовываться по представлению A'' . В этом случае правая часть уравнения (3.6) должна содержать тип симметрии A'' . Если представить оператор как $O_i = O_i^v O_i^r$, тогда прямое произведение типов симметрии колебательного и вращательного операторов будет определяться симметрией операторов q_1, q_2, q_3 и J_x, J_y, J_z , соответственно. Неприводимые представления и таблица характеров группы симметрии C_s представлены в таблице 3.1. Все возможные комбинации для операторов O_i^v и O_i^r определены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Типы симметрии и неприводимые представления точечной группы C_s

C_s	E	σ_h	Вращательные операторы ^{a)}	Колебания
A'	1	1	$k_{zy} \quad J_y$	q_1, q_2, q_3
A''	1	-1	$k_{zx}, k_{zz} \quad J_x, J_z$	

^{a)} Выбранный базис соответствует Γ^r — представлению.

Вместе с тем, можно показать, учитывая уравнение (3.5), что для конкретного колебательного состояния (переход происходит с основного состояния на

Таблица 3.2 – Типы симметрии операторов $O_i = O_i^v O_i^r$

β	$\Gamma(k_{z\beta})$	$\Gamma(O_i^v)$	$\Gamma(O_i^r)$	O_i^r
x	A''	A'	A'	$1, J^2, J_z^2, J_{xy}^2$
y	A'			$(J_x J_z + J_z J_x), J_y$
z	A''		A''	$(J_x J_y + J_y J_x), J_z$ $(J_y J_z + J_z J_y), J_x$

колебательное состояние τ_i) выполняется

$$\tilde{P}_\alpha = \sum_i |0 \rangle^{\tau_i} \mu_\alpha \langle \tau_i|, \quad (3.7)$$

где $|\tau_0 \rangle = |000 \rangle$, $|\tau_1 \rangle = |100 \rangle$, $|\tau_2 \rangle = |010 \rangle$ и $|\tau_3 \rangle = |001 \rangle$, ${}^{\tau_i} \mu_\alpha$ — оператор эффективного дипольного момента, который можно представить в виде выражения

$${}^{\tau_i} \mu_\alpha = \sum_j {}^{\tau_i} \mu_j {}^{\tau_i} A_j. \quad (3.8)$$

Здесь, ${}^{\tau_i} \mu_j$ — численные коэффициенты и ${}^{\tau_i} A_j$ — симметризованные операторы.

На основании таблицы 3.2, а также применяя основные принципы операторной теории возмущений (раздел 1.2), можно показать, что оператор эффективного дипольного момента молекул, обладающих симметрией C_s , имеет вид алгебраической суммы 16 операторов, перечисленных в таблице 3.3. Хочется заметить, что отличие от нуля операторов k_{zx} и k_{zz} приводит к тому, что в спектре такого типа молекул, одновременно наблюдаются переходы как a , так и b типов, т. е. все полосы активные в инфракрасном диапазоне спектра являются гибридными.

В рамках настоящей работы были получены в явном виде коэффициенты ${}^{\tau_i} \mu_j$ для 1, 4, 5, 9, 12 и 14 параметров в разложении эффективного дипольного момента, в соответствии с введенной в таблице 3.3 нумерацией, для фундаментальных полос ν_1 , ν_2 и ν_3 .

Таблица 3.3 – Типы симметрии операторов $O_i = O_i^v O_i^r$

j	$\tau_i A_j$	j	$\tau_i A_j$
1	k_{zx}	9	k_{zz}
2	$\{k_{zx}, J^2\}$	10	$\{k_{zz}, J^2\}$
3	$\{k_{zx}, J_z^2\}$	11	$\{k_{zz}, J_z^2\}$
4	$\{ik_{zy}, J_z\}$	12	$\frac{1}{2}[\{k_{zx}, iJ_y\} - \{ik_{zy}, J_x\}]$
5	$\{k_{zz}, iJ_y\}$	13	$\frac{1}{2}[\{k_{zx}, J_x J_z + J_z J_x\} - \{ik_{zy}, i(J_y J_z + J_z J_y)\}]$
6	$\{k_{zz}, J_x J_z + J_z J_x\}$	14	$\frac{1}{2}[\{k_{zx}, iJ_y\} + \{ik_{zy}, J_x\}]$
7	$\frac{1}{2}[\{k_{zx}, J_{xy}^2\} - \{ik_{zy}, i(J_x J_y + J_y J_x)\}]$	15	$\frac{1}{2}[\{k_{zx}, J_x J_z + J_z J_x\} + \{ik_{zy}, i(J_y J_z + J_z J_y)\}]$
8	$\frac{1}{2}[\{k_{zx}, J_{xy}^2\} + \{ik_{zy}, i(J_x J_y + J_y J_x)\}]$	16	$\{k_{zz}, J_{xy}^2\}$

Используем преобразования, описанные в разделе 3.1, также в главе 1, раздел 1.2 в качестве основы получения формул для параметров эффективного дипольного момента. Распишем в явном виде уравнение (3.5) с учетом (1.26).

$$\begin{aligned} \tilde{P}_\alpha = & \langle \tau | (1 - i \sum_{n=1} g_n(\kappa^n) + \frac{1}{2} (i \sum_{n=1} g_n(\kappa^n))^2 - \dots) \\ & \left(\sum_\alpha k_{z\alpha} \{ \mu_\alpha^e(\kappa^0) + \sum_\lambda \mu_\alpha^\lambda q_\lambda(\kappa^1) + \sum_{\lambda \leq \nu} \mu_\alpha^{\lambda\nu} q_\lambda q_\nu(\kappa^2) \dots \} \right) \\ & (1 + i \sum_{n=1} g_n(\kappa^n) + \frac{1}{2} (i \sum_{n=1} g_n(\kappa^n))^2 + \dots) | \tau' \rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

Как видно из уравнения (3.9), результат представляет собой алгебраическую сумму величин различного порядка малости. Раскрыв скобки в уравнении и объединив при этом слагаемые по порядкам малости, можно выделить главные вклады в коэффициенты перед определенными операторами. В процессе анализа было использовано коммутационное соотношение

$$[k_{zi}, J_j] = -i \varepsilon_{ijk} k_{zk}. \quad (3.10)$$

Не вдаваясь в подробности анализа, отметим, что, например, главные вклады в коэффициенты $\tau_i \mu_1$ и $\tau_i \mu_9$ перед операторами k_{zx} и k_{zz} (уравнение (3.7)) в общем случае имеют вид

$$\tau_i \mu_j = \langle \tau_\lambda | \mu_\alpha^\lambda q_\lambda | \tau_\lambda + 1 \rangle. \quad (3.11)$$

Для исследования фундаментальных полос $\langle \tau_\lambda | = \langle 000 |$ и $|\tau_{\lambda+1}\rangle = |\tau_1\rangle/|\tau_2\rangle/|\tau_3\rangle$.

В результате имеем общее выражение

$$\tau_i \mu_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_\alpha^\lambda. \quad (3.12)$$

Если $j=1$, тогда $\alpha = x$, если $j=9$, тогда $\alpha = z$.

По аналогичной схеме были получены параметры $\tau_i \mu_j$ ($j=4, 5, 12, 14$) эффективного дипольного момента. Результаты приведены ниже.

$$\tau_i \mu_1 = \frac{\mu_x^\lambda}{\sqrt{2}}, \quad (3.13)$$

$$\tau_i \mu_9 = \frac{\mu_z^\lambda}{\sqrt{2}}, \quad (3.14)$$

$$\tau_i \mu_4 = \frac{\mu_x^e \mu_{zz}^\lambda}{\sqrt{2} \omega_\lambda} - \frac{\mu_z^e (\mu_{xz}^\lambda + \mu_{zx}^\lambda)}{2\sqrt{2} \omega_\lambda}, \quad (3.15)$$

$$\tau_i \mu_5 = -\frac{\mu_x^e \mu_{yy}^\lambda}{\sqrt{2} \omega_\lambda} + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{k \neq \lambda} \sqrt{2} \mu_z^k \xi_{\lambda k}^y \mu_{yy}^e \frac{\sqrt{\omega_\lambda \omega_k}}{\omega_k^2 - \omega_\lambda^2} \\ \text{ИЛИ} \\ \sum_{k \neq \lambda} \frac{\sqrt{2} \mu_z^k \xi_{\lambda k}^y \mu_{yy}^e}{4 \sqrt{\omega_\lambda \omega_k}} \left(\frac{\omega_\lambda - \omega_k}{\omega_\lambda + \omega_k} + \right. \\ \left. \frac{\omega_\lambda + \omega_k}{\omega_\lambda - \omega_k} (1 - \delta_{1k} \delta_{3\lambda})(1 - \delta_{3k} \delta_{1\lambda}) \right) \end{array} \right\}, \quad (3.16)$$

$$\tau_i \mu_{12} = \frac{\mu_z^e \mu_{xx}^\lambda}{\sqrt{2} \omega_\lambda} + \frac{\mu_z^e \mu_{yy}^\lambda}{\sqrt{2} \omega_\lambda} - \frac{\mu_x^e (\mu_{xz}^\lambda + \mu_{zx}^\lambda)}{2\sqrt{2} \omega_\lambda} + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{k \neq \lambda} \sqrt{2} \mu_x^k \xi_{\lambda k}^y \mu_{yy}^e \frac{\sqrt{\omega_\lambda \omega_k}}{\omega_k^2 - \omega_\lambda^2} \\ \text{ИЛИ} \\ \sum_{k \neq \lambda} \frac{\sqrt{2} \mu_x^k \xi_{\lambda k}^y \mu_{yy}^e}{4 \sqrt{\omega_\lambda \omega_k}} \left(\frac{\omega_\lambda - \omega_k}{\omega_\lambda + \omega_k} + \right. \\ \left. \frac{\omega_\lambda + \omega_k}{\omega_\lambda - \omega_k} (1 - \delta_{1k} \delta_{3\lambda})(1 - \delta_{3k} \delta_{1\lambda}) \right) \end{array} \right\}, \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
\tau_i \mu_{14} = & -\frac{\mu_z^e \mu_{xx}^\lambda}{\sqrt{2}\omega_\lambda} + \frac{\mu_z^e \mu_{yy}^\lambda}{\sqrt{2}\omega_\lambda} + \frac{\mu_x^e (\mu_{xz}^\lambda + \mu_{zx}^\lambda)}{2\sqrt{2}\omega_\lambda} + \\
& + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{k \neq \lambda} \sqrt{2} \mu_x^k \xi_{\lambda k}^y \mu_{yy}^e \frac{\sqrt{\omega_\lambda \omega_k}}{\omega_k^2 - \omega_\lambda^2} \\ \text{или} \\ \sum_{k \neq \lambda} \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\mu_x^k \xi_{\lambda k}^y \mu_{yy}^e}{\sqrt{\omega_\lambda \omega_k}} \left(\frac{\omega_\lambda - \omega_k}{\omega_\lambda + \omega_k} + \right. \\ \left. \frac{\omega_\lambda + \omega_k}{\omega_\lambda - \omega_k} (1 - \delta_{1k} \delta_{3\lambda})(1 - \delta_{3k} \delta_{1\lambda}) \right) \end{array} \right\}. \tag{3.18}
\end{aligned}$$

Как видно из полученных выражений, данные параметры являются функциями вращательных коэффициентов, гармонических частот, равновесного и первых производных дипольного момента. Данные величины, кроме параметров дипольного момента, рассчитываются с помощью известных в колебательно-вращательной теории формул (1.18-1.22), глава 1 раздел 1.2. Методика расчета параметров дипольного момента будет обсуждена ниже.

Для молекулы симметрии C_s все колебания преобразуются по неприводимому представлению A' (смотри таблицу 3.1). По этой причине, между различными состояниями будут возникать два типа резонанса: Ферми и Кориолиса C_y — типа (вклад $\sim J_y$). В процессе получения формул было рассмотрено два случая: а) учет резонанса не обязателен в рамках рассматриваемой задачи, то необходимо воспользоваться в формулах (3.16)-(3.18) верхней строчкой в фигурных скобках; б) принимая в расчет резонансные взаимодействия, в формулах (3.16)-(3.18) нижняя часть в фигурных скобках должна быть использована при вычислениях.

3.3 Изотопические соотношения для параметров дипольного момента симметрично и несимметрично замещенных изотопологов диоксида серы

В общем случае коэффициенты μ_α^e , μ_α^λ могут быть записаны в виде функций от интегралов по электронным переменным. Учитывая тот факт, что корректное вычисление такого рода интегралов для произвольных многоатомных молекул до сих пор остается трудноразрешимой задачей, то на практике эти параметры определяют, исходя из экспериментальных данных об интенсивностях колебательно-вращательных линий.

На настоящий момент в литературе имеется информация о данных величинах для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ([74]-[75]). Одним из способов численной оценки параметров дипольного момента изотопологов является применение формализма теории изотопозамещения, [8].

Как было сказано, для любой многоатомной молекулы оператор дипольного момента определяется выражением (3.4). Учитывая тот факт, что дипольный момент в общем случае зависит только от зарядов ядер и геометрии молекулы, можно заключить, что при изотопозамещении дипольный момент не будет изменяться, т. е. можно записать

$$\begin{aligned} P_z &= \sum_{\alpha} k_{z\alpha} \mu_{\alpha} = \sum_{\alpha} k_{z\alpha} \left\{ \mu_{\alpha}^e + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} Q_{\lambda} + \sum_{\lambda \leq \nu} \mu_{\alpha}^{\lambda\nu} Q_{\lambda} Q_{\nu} \dots \right\} = \\ &= \sum_{\beta} \tilde{k}_{z\beta} \tilde{\mu}_{\beta} = \sum_{\beta} \tilde{k}_{z\beta} \left\{ \tilde{\mu}_{\beta}^e + \sum_{\lambda} \tilde{\mu}_{\beta}^{\lambda} \tilde{Q}_{\lambda} + \sum_{\lambda \leq \nu} \tilde{\mu}_{\beta}^{\lambda\nu} \tilde{Q}_{\lambda} \tilde{Q}_{\nu} \dots \right\}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

где величины с волной относятся к изотопологу. Здесь $Q_{\lambda} = \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_{\lambda}} \right) q_{\lambda}$.

В случаях одновременного замещения ядер, при котором симметрия молекул не изменяется, справедливо записать (подробнее в разделе 1.3, глава 1.)

$$\tilde{k}_{z\beta} = k_{z\beta}. \quad (3.20)$$

Следовательно, равновесный дипольный момент не меняется при таком заме-

щении, т. е. $\mu_\alpha^e = \tilde{\mu}_\beta^e$.

Используем общую формулу (1.57), связывающую нормальные координаты изотополога и «материнской» молекулы, для подстановки её в уравнение (3.19). В результате несложно получить следующую связь

$$\tilde{\mu}_\beta^\nu = \sum_\lambda \mu_\beta^\lambda \alpha_\lambda^\nu. \quad (3.21)$$

В то же время, при асимметричной подстановке ($\text{SO}_2 \rightarrow {}^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), приводящей к понижению симметрии, уравнение (3.20) и (3.21) не являются корректными. Как подробно рассматривалось разделе 1.3, глава 1, необходимо ввести матрицу, определяющую поворот системы координат, фиксированной с центром масс «материнской» молекулы, до ее совпадения с системой координат, локализованной в центре масс изотополога, для любой мгновенной конфигурации ядер. Тогда, оператор $\tilde{k}_{z\beta}$ можно переписать как

$$\tilde{k}_{z\beta} = \sum_\alpha k_{z\alpha} K_{\alpha\beta}, \quad (3.22)$$

где $K_{\alpha\beta}$ является функцией нормальных координат.

$$K_{\alpha\beta}(Q) = K_{\alpha\beta}^e + \sum_\lambda K_{\alpha\beta}^\lambda Q_\lambda + \dots \quad (3.23)$$

Здесь $K_{\alpha\beta}^e$ — элементы равновесной матрицы поворота; $K_{\alpha\beta}^\lambda$ — коэффициенты, которые могут быть рассчитаны на основе формул теории изотопозамещения, которые подробно рассматриваются в разделе 1.3, глава 1. В результате, учитывая (3.20) и (3.23), уравнение (3.19) примет вид.

$$P_z = \sum_\alpha k_{z\alpha} \left\{ \mu_\alpha^e + \sum_\lambda \mu_\alpha^\lambda Q_\lambda + \dots \right\} = \sum_\alpha \sum_\beta k_{z\alpha} \left\{ K_{\alpha\beta}^e + \sum_\lambda K_{\alpha\beta}^\lambda Q_\lambda + \dots \right\} \left\{ \tilde{\mu}_\beta^e + \sum_\nu \tilde{\mu}_\beta^\nu \tilde{Q}_\nu + \dots \right\}. \quad (3.24)$$

Отсюда просто получить, что

$$\mu_\alpha^e = \sum_\beta K_{\alpha\beta}^e \tilde{\mu}_\beta^e \quad (3.25)$$

и

$$\sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} Q_{\lambda} = \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}^e \sum_{\nu} \tilde{\mu}_{\beta}^{\nu} \tilde{Q}_{\nu} + \sum_{\lambda\beta} K_{\alpha\beta}^{\lambda} \tilde{\mu}_{\beta}^e Q_{\lambda} \quad (3.26)$$

или, учитывая необходимое условие, накладываемое на матрицу $K_{\alpha\beta}^e$, а именно, $K_{\alpha\beta}^e K_{\alpha\gamma}^e = \delta_{\beta\gamma}$ имеем

$$\tilde{\mu}_{\gamma}^e = \sum_{\alpha} K_{\alpha\gamma}^e \mu_{\alpha}^e \quad (3.27)$$

и

$$\sum_{\nu} \tilde{\mu}_{\gamma}^{\nu} \tilde{Q}_{\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} K_{\alpha\gamma}^e \left\{ \mu_{\alpha}^{\lambda} - \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}^{\lambda} \tilde{\mu}_{\beta}^e \right\} Q_{\lambda}. \quad (3.28)$$

С учетом (1.57), приравняем в уравнении (3.28) правую и левую части перед координатой \tilde{Q}_{ν} . В результате, первая производная дипольного момента изотопозамещенной молекулы определяется следующим образом

$$\tilde{\mu}_{\gamma}^{\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} K_{\alpha\gamma}^e \left\{ \mu_{\alpha}^{\lambda} - \sum_{\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta}^{\lambda} \tilde{\mu}_{\beta}^e \right\} \alpha_{\lambda}^{\nu}, \quad (3.29)$$

где $\tilde{K}_{\alpha\beta}^{\lambda} = K_{\alpha\beta}^{\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_{\lambda}} \right)$.

Соотношения (3.21), (3.27) и (3.28) будут в дальнейшем использоваться для численных расчетов параметров в разложении эффективного дипольного момента фундаментальных полос диоксида серы и ее изотопологов.

Расчет элементов матрицы a

Коэффициенты α_{λ}^{ν} определяются из следующих соотношений (более подробно в разделе 1.3, глава 1).

$$\sum_{\mu} A_{\mu\lambda} \omega_{\mu}^2 \alpha_{\mu}^{\nu} = \alpha_{\lambda}^{\nu} \tilde{\omega}_{\nu}^2 \quad (3.30)$$

и

$$A_{\lambda\mu} = \sum_{\nu} \alpha_{\lambda}^{\nu} \alpha_{\mu}^{\nu}, \quad (3.31)$$

с другой стороны $A_{\lambda\mu}$ является функцией масс и параметров $l_{N\alpha\lambda}$

$$A_{\lambda\mu} = \sum_{N,\alpha} \frac{m_N}{\tilde{m}_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}. \quad (3.32)$$

В уравнениях (3.30)-(3.32) ω , m_N и $\tilde{\omega}$, \tilde{m}_N — гармонические частоты и массы ядер «материнской» и изотопозамещенной молекул; $l_{N\alpha\lambda}$ — это так называемые трансформационные коэффициенты (см., например, [5]), [7] и [4] «материнской» молекулы (обычно, они являются известными величинами). Для молекулы типа XY_2 (C_{2v} симметрии) в работе [71] представлен аналитический вид параметров $l_{N\alpha\lambda}$. Применяя известное из литературы уравнение [8] для определения трансформационных коэффициентов изотополога

$$l'_{K\gamma\alpha} = \mathcal{K}_{\alpha\gamma}^0 \left(\frac{m_k}{m'_k} \right)^{\frac{1}{2}} l_{N\alpha\mu} \{a_\lambda^\mu\}^{-1} \quad (3.33)$$

несложно рассчитать элементы матрицы $\{a\}$, используя формулы (3.30)-(3.32).

Для молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$:

$$a = \begin{pmatrix} 0,99409923 & -0,00360330 & 0 \\ 0,01807235 & 0,99098120 & 0 \\ 0 & 0 & 0,98738040 \end{pmatrix}. \quad (3.34)$$

Для молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$:

$$a = \begin{pmatrix} 0,95448355 & 0,0071801226 & 0 \\ -0,035705947 & 0,95964275 & 0 \\ 0 & 0 & 0,96760639 \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

Для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$:

$$a = \begin{pmatrix} 0,96917429 & 0,00363073 & -0,12740962 \\ -0,01925109 & 0,98009419 & -0,01180464 \\ 0,08996469 & 0,00202370 & 0,97981290 \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

Элементы равновесной матрицы поворота $K_{\alpha\beta}^e$ и расчет коэффициентов $K_{\alpha\beta}^\lambda$

Набор уравнений однозначно определяющий элементы равновесной матрицы $K_{\alpha\beta}^e$ (см. подробнее разделе 1.3, глава 1) имеет вид

$$\sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^e K_{\alpha\gamma}^e = \sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^e K_{\gamma\alpha}^e = \delta_{\beta\gamma} \quad (3.37)$$

и

$$\sum_{\gamma} J_{\alpha\gamma}^e K_{\gamma\beta}^e = \tilde{I}_{\beta\beta}^e K_{\alpha\beta}^e, \quad (3.38)$$

где

$$J_{\alpha\gamma}^e = \delta_{\alpha\gamma} \sum_{\beta} j_{\beta\beta}^e - j_{\alpha\gamma}^e \quad (3.39)$$

и

$$j_{\alpha\gamma}^e = j_{\gamma\alpha}^e = \sum_N \tilde{m}_N r_{N\alpha}^e r_{N\beta}^e - \frac{1}{\tilde{M}} \left(\sum_N \tilde{m}_N r_{N\alpha}^e \right) \left(\sum_K \tilde{m}_K r_{K\beta}^e \right). \quad (3.40)$$

Здесь $\tilde{I}_{\beta\beta}^e$ — моменты инерции молекулы изотополога; $r_{N\alpha}^e$ — равновесные координаты ядер «материнской» молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$; $\tilde{M} = m(\text{S}) + m(^{16}\text{O}) + m(^{18}\text{O})$ — суммарная масса ядер молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, решением уравнений (3.37)-(3.40) является матрица

$$K^e = \begin{pmatrix} 0,999795379 & 0 & 0,02022867 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0,02022867 & 0 & 0,99979538 \end{pmatrix}. \quad (3.41)$$

Для остальных исследуемых изотопологов диоксида серы матрица K^e является единичной и можно легко показать, что общая формула (3.22) переходит в (3.20) для случая симметричного замещения.

Для расчета коэффициентов $K_{\alpha\beta}^\lambda$ воспользуемся общими формулами из разделе 1.3, глава 1

$$K_{\alpha\beta}^\lambda = \sum_{\gamma\zeta\eta\theta\vartheta\kappa} \epsilon_{\gamma\zeta\eta} \epsilon_{\gamma\beta\vartheta} j_{\theta\kappa}^\lambda K_{\theta\zeta}^e K_{\kappa\eta}^e K_{\alpha\vartheta}^e \left(\tilde{I}_{\gamma\gamma}^e \right)^{-1}, \quad (3.42)$$

где

$$j_{\theta\kappa}^{\lambda} = \sum_N \tilde{m}_N m_N^{-1/2} r_{N\theta}^e l_{N\kappa\lambda} - \frac{1}{\widetilde{M}} \left(\sum_K \tilde{m}_K r_{K\theta}^e \right) \left(\sum_N \tilde{m}_N m_N^{-1/2} l_{N\kappa\lambda} \right). \quad (3.43)$$

На основе данных формул были рассчитаны коэффициенты $K_{\alpha\beta}^{\lambda}$ для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. В этом случае не нулевые коэффициенты принимают значения: $K_{xx}^1 = K_{zz}^1 = 0,534705 \cdot 10^{-5}$, $K_{xz}^1 = -K_{zx}^1 = -0,264276 \cdot 10^{-3}$, $K_{xx}^2 = -K_{xx}^2 = -0,267172 \cdot 10^{-4}$, $K_{xz}^2 = -K_{zx}^2 = 0,1320488 \cdot 10^{-2}$, $K_{xx}^3 = K_{zz}^3 = 0,346737 \cdot 10^{-5}$, $K_{xz}^3 = -K_{zx}^3 = -0,171373 \cdot 10^{-3}$ (все значения являются безразмерными).

Количественная оценка параметров дипольного момента изотопологов диоксида серы

Для численных расчетов постоянный дипольный момент $\mu_x^e = 1,63308$ Д был взят из работы [74]. На основании этой работы также были выбраны знаки для первых производных дипольного момента по координатам, а именно,

$$\mu_x^1 > 0, \mu_x^2 < 0, \mu_z^3 < 0. \quad (3.44)$$

Принимая во внимание формулы (3.21), (3.27) и (3.29), а также учитывая результаты разделов 3.2 и 3.3, были получены параметры дипольного момента для четырех изотопологов диоксида серы. Численные значения представлены в таблице 3.4.

При замещении $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \leftarrow \text{SO}_2$, как показали расчеты, угол поворота системы координат составил около 1 градуса. Из-за малости угла, равновесный дипольный момент μ_x^e изменяется по сравнению с соответствующим параметром «материнской» молекулы незначительно, а параметр μ_z^e — компонента равновесного дипольного момента вдоль оси z — принимает отличное от нуля малое значение (-0.033 Д). По этой же причине мало меняется производная (в нашем случае первая) оператора дипольного момента по координатам.

Таблица 3.4 – Параметры дипольного момента молекулы диоксида серы и его изотопологов (в Д)

Параметры	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^{\text{a)}}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
μ_x^e	1,63308	1,63308	1,63308	1,6327
μ_x^1	0,130	0,125	0,12931	0,130
μ_x^2	-0,194	-0,192	-0,185	-0,190
μ_z^3	-0,330	-0,325	-0,319	-0,324
μ_z^e	0	0	0	-0,033
μ_z^1	0	0	0	-0,028
μ_z^2	0	0	0	-0,002
μ_x^3	0	0	0	-0,008

^{a)}воспроизведено из работы [74].

3.4 Расчет параметров эффективного дипольного момента на примере молекулы HDO

Для того чтобы убедиться в достоверности полученных результатов, формулы (3.13)-(3.18) были протестированы на примере изотопозамещения HDO \leftarrow H₂O. Выбор дейтерированной модификации воды HDO обусловлен тем фактом, что данная молекула обладает необходимой симметрией (C_s), а также является хорошо изученной, что позволяет сравнить полученные результаты с имеющимися в литературе данными. Подобный анализ, к сожалению, нельзя провести для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в связи с отсутствием в литературе экспериментальной информации о параметрах эффективного дипольного момента. Поэтому данные, касающиеся изотопической модификации диоксида серы, можно считать полученными впервые.

Для молекулы H₂O постоянный дипольный момент $\mu_x^e = -1,85498(9)$ Д был взят из работы [76], параметры $\mu_x^1 = -0,02167$ Д, $\mu_x^2 = 0,1794$ Д, $\mu_z^3 = 0,0971$ Д бы-

ли оценены через известные эффективные параметры дипольного момента для фундаментальных полос молекулы воды ($^{100}\mu_{x1}=-0,015323\pm 0,00074$ Д, $^{010}\mu_{x1}=0,1269\pm 0,0014$ Д, $^{001}\mu_{z1}=0,06869\pm 0,0013$ Д, взятые из работ [65], [77]) с помощью соотношения

$$\mu_{\alpha}^{\lambda} = \nu_{\lambda} \mu_{\alpha j} \sqrt{2}, \quad (3.45)$$

где ν_{λ} — определяет состояние, соответствующее однократному возбуждению одного из трех колебаний q_1 , q_2 или q_3 .

На основании формул (3.27) и (3.29) для молекулы НДО были рассчитаны значения постоянных дипольных моментов $\mu_x^e=-1,72875$ Д, $\mu_z^e=-0,672577$ Д и первых производных дипольного момента: $\mu_x^1=0,0033$ Д, $\mu_x^2=0,1317$ Д, $\mu_x^3=-0,0417$ Д, $\mu_z^1=-0,0507$ Д, $\mu_z^2=0,0950$ Д и $\mu_z^3=0,0618$ Д.

Для вычисления потребовались следующие значения:

- $K_{xx}^e = K_{zz}^e = 0,931953$, $K_{zx}^e = -K_{xz}^e = 0,362579$, и $K_{yy}^e = 1$;
- $K_{xx}^1 = K_{zz}^1 = -0,260084 \cdot 10^{-5}$, $K_{xz}^1 = -K_{zx}^1 = 0,668450 \cdot 10^{-5}$; $K_{xx}^2 = K_{zz}^2 = 0,913262 \cdot 10^{-2}$, $K_{xz}^2 = -K_{zx}^2 = -0,234740 \cdot 10^{-1}$; $K_{xx}^3 = K_{zz}^3 = 0,465373 \cdot 10^{-3}$, $K_{xz}^3 = -K_{zx}^3 = -0,119617 \cdot 10^{-2}$ (все величины $K_{\alpha\beta}^{\lambda}$ — являются безразмерными);
- $\alpha_1^1=0,548868$, $\alpha_2^1=-0,018909$, $\alpha_3^1=-0,477716$, $\alpha_1^2=0,004165$, $\alpha_2^2=0,876216$, $\alpha_3^2=-0,001579$, $\alpha_1^3=0,677277$, $\alpha_2^3=-0,009765$, $\alpha_3^3=0,734877$;
- гармонические частоты $\omega_1 = 3825,8716$ см $^{-1}$, $\omega_2 = 1650,6604$ см $^{-1}$, и $\omega_3 = 3936,4166$ см $^{-1}$ для молекулы воды были рассчитаны на основе параметров внутримолекулярной функции молекулы Н $_2$ О, взятой из работы [78]; гармонические частоты $\tilde{\omega}_1 = 2819,5001$ см $^{-1}$, $\tilde{\omega}_2 = 1446,6151$ см $^{-1}$ и $\tilde{\omega}_3 = 3883,6413$ см $^{-1}$ для молекулы НДО были вычислены в соответствии с формулами (3.30)-(3.32).

Для использования формул (3.13)-(3.18) нам необходимо знать информацию о параметрах $\mu_{\alpha\beta}^e$, $\mu_{\alpha\beta}^{\lambda}$, B_{α}^e , а также $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$. Данные величины были рассчитаны на

основании формул (1.18)-(1.22). Параметры $\tilde{l}_{N\alpha\lambda}$ молекулы НДО были оценены с помощью формулы (3.33).

На основании вышеизложенного были численно оценены коэффициенты ${}^{a_i}\mu_j$ для 1, 4, 5, 9, 12 и 14 параметров в разложении эффективного дипольного момента с использованием, полученных в данной работе формул (3.13)-(3.18). Необходимо отметить, что данный анализ был проведен без учета резонансов, так как в литературе отсутствует информация о подобных исследованиях.

Таблица 3.5 – Параметры эффективного дипольного момента молекулы НДО (в Д)

Коэффициент	HD ¹⁶ O	
	Работа [79]	Расчет
${}^{010}\mu_1$	0,10053	0,0931
${}^{010}\mu_4$	$-5,308 \cdot 10^{-3}$	$5,816 \cdot 10^{-3}$
${}^{010}\mu_5$	$-9,648 \times 10^{-4}$	$-1,947 \times 10^{-4}$
${}^{010}\mu_9$	$7,781 \times 10^{-2}$	$6,718 \times 10^{-2}$
${}^{010}\mu_{12}$	$-2,133 \times 10^{-3}$	$-4,213 \times 10^{-4}$
${}^{010}\mu_{14}$	$2,633 \times 10^{-4}$	$2,770 \times 10^{-4}$

Можно видеть неплохое соответствие между значениями, предсказанными на основе полученных соотношений (3.13)-(3.18), и экспериментальными данными для 1, 4, 9 и 14 параметров (относительная погрешность составляет 7,9 %, 8,7 %, 15,8 % и 4,9 %, соответственно). В первую очередь, следует отметить различие знаков у ${}^{010}\mu_4$ параметра. Такое несоответствие ожидаемо, так как из эксперимента возможно определить только абсолютное значение параметров $\tau_i\mu_j$ по причине того, что интенсивность спектральной линии пропорциональна квадрату матричного элемента от дипольного момента (см. уравнение (3.1)). Поэтому знак и физически разумное значение параметров возможно получить только из теоретических расчетов, которые и были выполнены в данной работе.

Кроме того, имеется существенное различие в расчетных и экспериментальных значениях параметров 5 и 12. Это связано с особенностями получения экспериментальных значений параметров эффективного дипольного момента в процедуре варьирования. Дело в том что, если параметры первого порядка (1 и 9) должны иметь достаточно определенные значения, чтобы воспроизводить интенсивности с экспериментальной точностью, то параметры более высоких порядков вносят менее заметный вклад в описание интенсивностей. Таким образом, можно получить несколько наборов параметров, которые одинаково эффективно восстанавливают экспериментальные значения. В дополнение к этому, поскольку центробежные поправки в параметры эффективного дипольного момента определяются из эксперимента, как правило, с невысокой точностью, то даже сильное различие в предсказанных и экспериментальных значениях таких параметров не следует воспринимать как некорректность теоретической модели.

3.5 Количественная оценка параметров эффективного

дипольного момента молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и

$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Полученные формулы (3.13-3.18) позволили численно определить для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (C_s симметрии) шесть наиболее значимых параметров эффективного дипольного момента (таблица 3.6, колонка 7). Наряду с этим необходимо отметить, что данные параметры получены впервые и могут быть использованы в качестве начального приближения в процессе решения обратной спектроскопической задачи определения интенсивностей колебательно-вращательных линий фундаментальных полос молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Учитывая, что процесс анализа интенсивностей линий для этого изотополога является наиболее сложным, так как получить данную молекулу в чистом виде (с содержанием в образце 100 %) довольно трудно, т.к. она является не устойчивой и легко пе-

реходит в другие модификации. В этом свете выполненное исследование представляется весьма актуальным.

Проведенный анализ позволил оценить влияние изотопозамещения на параметры эффективного дипольного момента диоксида серы и его изотопологов ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$). При симметричном замещении, как видно из таблицы 3.6 колонки 4 и 6, имеется небольшое отличие в значениях параметров эффективного дипольного момента основной модификации относительно молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Эффект изотопозамещения $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \leftarrow ^{32}\text{SO}_2$, как обсуждалось ранее, проявляется слабо (см. раздел 4.3.). Однако, в отличие от молекул типа XY_2 (C_{2v} симметрии), для которых используется набор из восьми параметров эффективного дипольного момента, для описания интенсивностей колебательно-вращательных линий молекул типа XYZ (C_s симметрии) необходимо 16 параметров эффективного дипольного момента. Следовательно, при исследовании несимметрично замещенных изотопологов диоксида серы физически разумные параметры эффективного дипольного момента должны отличаться от соответствующих параметров основного изотополога не более, чем на несколько процентов. При этом, например, параметры $^{\tau_i}\mu_9$, $^{\tau_i}\mu_{12}$ и $^{\tau_i}\mu_{14}$ (для состояний (100) и (010)) вносят существенный вклад в интенсивность линий и поэтому должны принимать не равные нулю значения. Полученные результаты вполне характеризуют вышеописанную тенденцию. Как можно видеть из таблицы 3.6 (колонки 3 и 7), изменение параметров эффективного дипольного момента молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ относительно соответствующих параметров молекулы $^{32}\text{SO}_2$ является незначительным, при этом параметры, отвечающие за переходы типа a - в случае $\tau_i = (100), (010)$ ($^{\tau_i}\mu_9, ^{\tau_i}\mu_{12}$ и $^{\tau_i}\mu_{14}$) и b -, когда $\tau_i = (001)$ ($^{\tau_i}\mu_1, ^{\tau_i}\mu_4$ и $^{\tau_i}\mu_5$) не равны нулю.

Полученные выражения (3.13-3.18) могут быть использованы, в общем случае, для молекул, в которых влияние изотопозамещения существенно и возникает необходимость теоретически предсказывать значения параметров эффективного дипольного момента.

Таблица 3.6 – Рассчитанные и экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в Д)

Полоса		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
1	2	3	4	5	6	7
v_1	Параметр	Работа [80]	Расчет	Работа [81]	Расчет	Расчет
	$^{100}\mu_1$	$0,89774 \times 10^{-1}$	$0,919 \times 10^{-1}$	$0,8796 \times 10^{-1}$	$0,889 \times 10^{-1}$	$0,921 \times 10^{-1}$
	$^{100}\mu_4$	$-0,1987 \times 10^{-3}$	$-0,146 \times 10^{-3}$	$-0,17881 \times 10^{-3}$	$-0,139 \times 10^{-3}$	$-0,146 \times 10^{-3}$
	$^{100}\mu_5$	$-0,12923 \times 10^{-3}$	$-0,105 \times 10^{-3}$	$-0,9118 \times 10^{-4}$	$-0,103 \times 10^{-3}$	$-0,745 \times 10^{-4}$
	$^{100}\mu_9$	0	0	0	0	$-0,195 \times 10^{-1}$
	$^{100}\mu_{12}$	0	0	0	0	$0,696 \times 10^{-5}$
	$^{100}\mu_{14}$	0	0	0	0	$-0,186 \times 10^{-5}$
v_2	Параметр	Работа [82]	Расчет	Работа [83]	Расчет	Расчет
	$^{010}\mu_1$	-0,13573	-0,1372	-0,134802	-0,136	-0,134
	$^{010}\mu_4$	$0,585 \times 10^{-3}$	$0,598 \times 10^{-3}$	$0,5694 \times 10^{-3}$	$0,585 \times 10^{-3}$	$0,586 \times 10^{-3}$
	$^{010}\mu_5$	$0,533 \times 10^{-4}$	$0,559 \times 10^{-4}$	$0,533 \times 10^{-4}$	$0,568 \times 10^{-4}$	$0,769 \times 10^{-4}$
	$^{010}\mu_9$	0	0	0	0	$-0,169 \times 10^{-2}$
	$^{010}\mu_{12}$	0	0	0	0	$-0,103 \times 10^{-6}$
	$^{010}\mu_{14}$	0	0	0	0	$-0,311 \times 10^{-5}$
v_3	Параметр	Работа [80]	Расчет	Работа [81]	Расчет	Расчет
	$^{001}\mu_1$	0	0	0	0	$-0,546 \times 10^{-2}$
	$^{001}\mu_4$	0	0	0	0	$0,105 \times 10^{-4}$
	$^{001}\mu_5$	0	0	0	0	$-0,773 \times 10^{-5}$
	$^{001}\mu_9$	-0,226667	-0,233	-0,22508	-0,230	-0,229
	$^{001}\mu_{12}$	$-0,182 \times 10^{-3}$	$0,131 \times 10^{-3}$	$0,979 \times 10^{-4}$	$0,131 \times 10^{-3}$	$0,992 \times 10^{-4}$
	$^{001}\mu_{14}$	$0,742 \times 10^{-4}$	$0,733 \times 10^{-4}$	$0,700 \times 10^{-4}$	$0,738 \times 10^{-4}$	$0,450 \times 10^{-4}$

Глава 4 Исследование положений и интенсивностей спектральных линий молекул $^{34}\text{SO}_2$ (полоса ν_2) и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ («горячие» переходы: $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$)

Диоксид серы является важным химическим веществом во многих научных областях, таких как химия, астрофизика и лазерная техника. Он присутствует в больших количествах в атмосфере Венеры и спутника Юпитера Ио, а также в межзвездных облаках [84]-[86], и, как следствие, имеет как планетологическое, так и астрофизическое значения. В земной атмосфере диоксид серы содержится в стратосфере, в том числе по причине извержения вулканов [87]-[91], в дальнейшем SO_2 превращается в аэрозоль H_2SO_4 , который оказывает влияние, как на химию атмосферы, так и на климат [92], [93]. Из анализа литературных данных следует что, SO_2 является одним из наиболее важных составляющих в атмосферном цикле Земли. Таким образом, можно констатировать практическую значимость и необходимость проводить лабораторные и теоретические исследования диоксида серы и его различных изотопологов.

Несмотря на большие потребности атмосферной оптики, астрофизики и планетологии в количественной информации о характеристиках спектральных линий, до настоящего времени количество лабораторных исследований интенсивностей линий диоксида серы значительно меньше, чем количество соответствующих исследований положений линий [82]-[111].

Настоящая глава диссертации посвящена исследованию спектров двух изотопологов диоксида серы, а именно, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Раздел 4.1 содержит информацию об экспериментальных и теоретических исследованиях полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$, которая ранее обсуждалась в работе [103]. Как показал анализ, зарегистрированные спектры позволяют значительно увеличить количе-

ство экспериментальной информации о положениях линий полосы ν_2 по сравнению с данными из работы [103]. В разделе 4.2 предложена процедура определения относительного содержания молекул в экспериментальном образце с использованием формул теории изотопозамещения. Рассмотренный метод позволил найти значение парциального давления молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в газовой смеси, которая использовалась для регистрации спектра I. Результаты разделов 4.1 и 4.2 в совокупности позволили провести анализ экспериментальных интенсивностей спектральных линий и определить эффективные параметры дипольного момента с $d_{rms}=4,5\%$. Полный анализ и обсуждение результатов подробно описаны в разделе 4.3.

В разделе 4.4 впервые из анализа слабых «горячих» полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ определяется вращательная структура колебательных состояний (111) и (021). Процесс идентификации колебательно-вращательных линий усложняется присутствием в экспериментальном образце еще двух других молекул: $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. В разделе 4.4 содержится информация об экспериментальных условиях, построении теоретической модели и способе оценки спектроскопических параметров.

Результаты данной главы опубликованы в работах [83], [105]-[110].

4.1 Экспериментальные условия и решение энергетической задачи

Шесть колебательно-вращательных спектров молекулы $^{34}\text{SO}_2$ были зарегистрированы в спектральной области $350\text{-}900\text{ см}^{-1}$ в Техническом университете Брауншвейга (Германия) на спектрометре Bruker IFS 125 HR, [111]. Спектрометр был оптимизирован для получения максимального разрешения, значение которого составило $0,00096\text{ см}^{-1}$ и определено на основе соотношения $1/d_{MOPD}$ (d_{MOPD} - максимальная оптическая разность хода).

Экспериментальный образец, содержащий в себе молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ был по-

лучен в лаборатории Технического университета Брауншвейга путем контролируемого горения, что подробно описано в работах [112], [113]. Образец был приобретен в компании Sigma-Aldrich с заявленной чистотой 90 атомных процентов молекул ^{34}S . Регистрация спектров выполнялась при давлениях от 10 до 7600 Па. При этом использовались две оптические ячейки из нержавеющей стали, а именно, ячейка Уайта с длиной пути 4,0524 м и одноходовая ячейка с длиной оптического пути 0,0825 м. Погрешность в длинах пути используемых оптических ячеек оценивается в $(4,052 \pm 0,002)\text{ м}$ или 0,05 % и $(82,5 \pm 0,2)\text{ мм}$ или 0,24 %. Для регистрации полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$, центр которой локализован около 514 см^{-1} , был применен чувствительный в этой области германия-медный детектор, охлаждаемый жидким гелием. Для регистрации спектров использовался источник инфракрасного излучения Глобар, светоделитель — пленка из майлара (подробности эксперимента см. в таблице 4.1). Температура контролировалась с помощью термометра Ahlborn Almemo 2590 и поддерживалась в диапазоне $(297,159 \pm 0,7)\text{ К}$ во время регистрации спектров. Давление измерялось с помощью конфигурации трех датчиков абсолютного давления MKS Baratron. Спектры пропускания были получены путем деления одноканальных спектров

Таблица 4.1 – Экспериментальные условия регистрации инфракрасного спектра молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в спектральном диапазоне $350\text{-}900\text{ см}^{-1}$ при температуре $(24 \pm 0,7)^\circ\text{C}$

Спектр	Разрешение, см^{-1}	Количество сканирований	Свето- делитель	Оптическая длина пути, м	Апертура, мм	Давление, мбар
I	0,00096	212	майлар	4	1,5	0,1
II	0,0016	220	майлар	4	1,5	1
IIIa	0,003	100	майлар	0,0825	2,5	3,22
IIIb	0,003	92	майлар	0,0825	2,5	15,00
IIIc	0,003	72	майлар	0,0825	2,5	33,33
IIId	0,003	92	майлар	0,0825	2,5	76,00

с высокой разрешающей способностью на фоновый спектр с более низким разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$. Калибровка осуществлялась с помощью хорошо изученной

колебательно-вращательной энергетической структуры молекул CO_2 и H_2O , которые были включены в образец.

Из закона Бугера-Ламберта-Бера, известно, что интенсивность S линии может быть рассчитана как произведение площади линии поглощения A , (парциального) давления P газообразной фазы, температуры T и длины оптического пути L :

$$S = \frac{k_B T}{(PL)} A, \quad (4.1)$$

где

$$A = \int \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) d\tilde{\nu}. \quad (4.2)$$

Для анализа положения и интенсивностей линий использовались I и II спектры. Интенсивности линий были получены путем прямого интегрирования измеренного эффективного оптического поглощения линий, контур которых моделировался на основе профиля Армана-Тран. Для линий, взятых для анализа интенсивностей из спектра пропускания, поглощение предпочтительно должно находиться в диапазоне от 0,2 до 0,7 относительных единиц, чтобы минимизировать шум с одной стороны и избежать насыщения с другой стороны.

На рисунке 4.1 изображен спектр I в диапазоне $440\text{-}610 \text{ см}^{-1}$. Хорошо видны P - и R - ветви, тогда как Q - ветвь пересекается с P - и R - ветвями, и по этой причине нечетко выражена. В дополнение к этому, в спектре I можно видеть сильные линии молекулы H_2O , которые, как говорилось выше, были использованы для калибровки спектра. Для иллюстрации высокого разрешения зарегистрированных спектров на рисунке 4.2, в качестве примера, представлена малая часть спектра I в диапазоне $562,75\text{-}564,45 \text{ см}^{-1}$. Хорошо видно ярко выраженную структуру кластера ${}^R Q_{13}(J)$. В верхней части рисунка 4.2 расположен экспериментальный спектр, в нижней синтетический, который смоделирован на основе параметров, полученных в настоящей работе. Также данный рисунок иллюстрирует присутствие в спектре I молекулы ${}^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, наличие которой было учтено при оценке парциального давления молекулы ${}^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$.

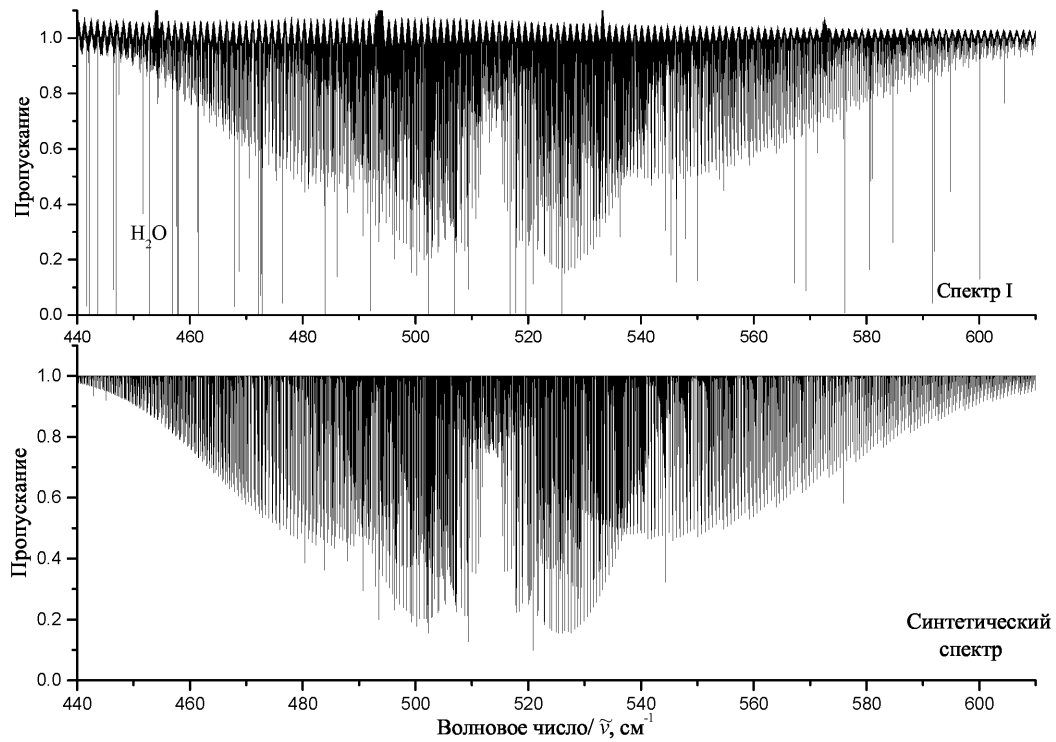


Рисунок 4.1 – Обзорный спектр I молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне 440-610 см^{-1} .

На первом этапе проведен анализ спектра, основная цель которого изучение тонкой структуры исследуемой полосы. Использовалась стандартная процедура — метод комбинационных разностей. Параметры из работы [103] позволили рассчитать значения вращательных энергий основного колебательного состояния и колебательно-вращательные уровни верхнего колебательного состояния (010) (см. колонки 2 и 5 таблицы 4.3). В ходе анализа было обнаружено, что экспериментальные спектры позволяют определить значительно больше переходов, чем это было сделано в работе [103]. Как следствие, в настоящем исследовании 7777 колебательно-вращательных переходов ($J^{\text{макс}} = 84$ и $K_a^{\text{макс.}} = 31$) определены для полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$ (для сравнения, максимальные значения квантовых чисел J и K_a в работе [103] составляют $J^{\text{макс}} = 74$ и $K_a^{\text{макс}} = 28$). Более подробно статистическая информация, касающаяся полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$, представлена в таблице 4.2. С полным списком определенных из эксперимента переходов для полосы ν_2 можно ознакомиться в дополнительных материалах к работе [83].

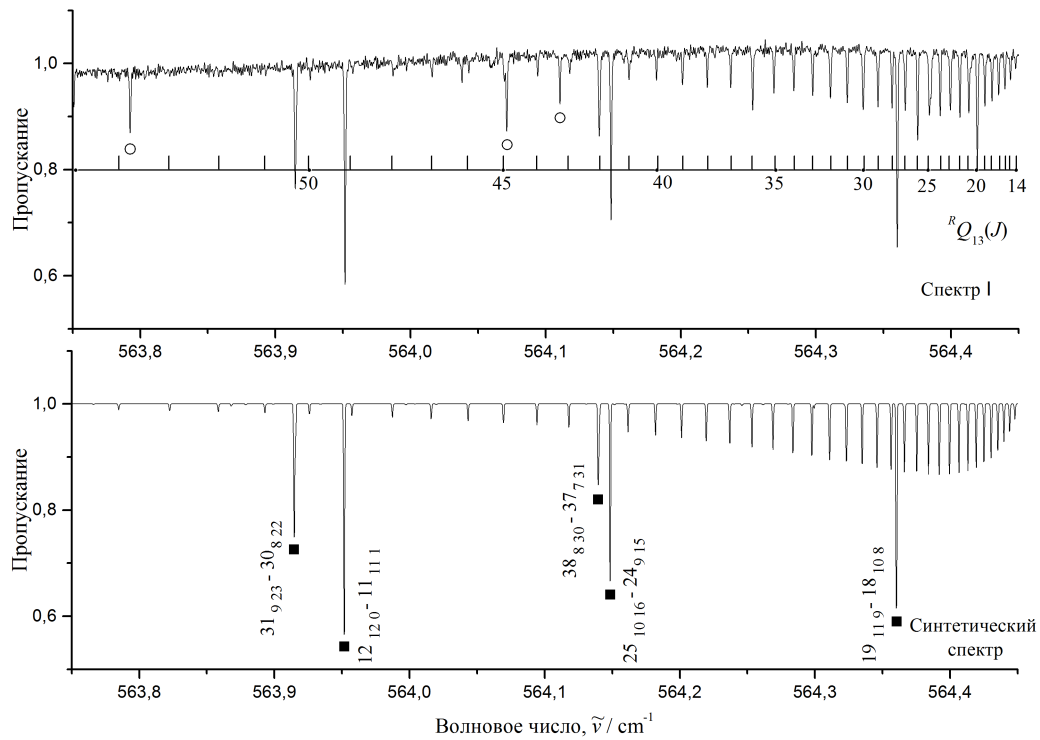


Рисунок 4.2 – Малая часть спектра I высокого разрешения молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$.
 Линии, отмеченные квадратом принадлежат молекуле $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, а кругом -
 молекуле $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$.

На основании найденных из эксперимента 7777 переходов были определены 1488 значений энергий колебательно-вращательного состояния (010) (в работе [103] были получены 1186 энергий).

Численные значения колебательно-вращательных энергий были использованы в качестве экспериментальных данных для решения уравнения Шредингера с гамильтонианом вида (2.3) (рассматривается случай, когда в уравнении (2.1) $\eta = \tilde{\eta}$). В результате процедуры взвешенного фитинга к «экспериментальным» колебательно-вращательным энергиям (более подробно процедура описана в работах [60], [104]) было определено 20 спектроскопических параметров. В таблице 4.3 колонке 4 приведены значения параметров, полученных в результате решения обратной спектроскопической задачи. Параметры без скобок в процессе фитинга были фиксированы значениями соответствующих параметров основного изотополога $^{32}\text{SO}_2$ (колонка 3) из работы [103]. В дополнительных материалах

Таблица 4.2 – Статистическая информация для полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$

Работа	Центр, см^{-1}	$J_{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	$N_l^{\text{a)}}$	$N_t^{\text{б)}}$	$m_1^{\text{в)}}$	$m_2^{\text{в)}}$	$m_3^{\text{в)}}$	$m_4^{\text{в)}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
нр ^{г)}	513,53874	84	31	7777	1488	79,8	16,8	2,6	0,8
[21]	513,53871	74	28		1186	85,9	10,3	3,0	0,8

^{а)} N_l — количество определенных переходов.

^{б)} N_t — количество полученных верхних колебательно-вращательных энергий.

^{в)} Здесь $m_i = n_i/N_l \cdot 100\%$ ($i = 1, 2, 3, 4$); n_1, n_2 , и n_3 количество верхних энергий для которых разница $\delta = E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расчет.}}$ удовлетворяет условию $\delta \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и $\delta > 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

^{г)} нр — настоящая работа.

к статье [83] представлены значения колебательно-вращательных энергий до $J = 84$ и $K_a = 40$.

Достоверность полученных результатов подтверждается следующими фактами:

(а) 20 спектроскопических параметров воспроизводят значения 1488 колебательных энергий с $d_{rms} = 0,99 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $d_{rms} = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, полученным в работе [103];

(б) В колонках 3 и 4 таблицы 4.3 приведены значения спектроскопических параметров изотополога диоксида серы $^{34}\text{SO}_2$ (колонка 4). Как правило, спектроскопические параметры изотопологов более тяжелых модификаций меньше значений соответствующих параметров «материнской» молекулы $^{32}\text{SO}_2$ (колонка 3); в этом случае соотношение $|\text{Парам.}(^{34}\text{SO}_2)|/|\text{Парам.}(^{32}\text{SO}_2)|$ абсолютных значений параметров уменьшается с увеличением порядка параметра. Это обстоятельство полностью согласуется с результатами и выводами теории изотопозамещения, [8]. Незначительное несоблюдение этого правила для параметров H_J , h_J и L_{KKJ} объясняется тем фактом, что почти половина параметров в колонке 4 таблицы 4.3 не изменялась в процедуре варьирования.

Таблица 4.3 – Спектроскопические параметры колебательных состояний (010) и (000) молекулы $^{34}\text{SO}_2$ (в см^{-1})

1	$^{34}\text{SO}_2$ (000) ^{а)}	$^{32}\text{SO}_2$ (010) ^{б)}	$^{34}\text{SO}_2$ (010) ^{в)}	$^{34}\text{SO}_2$ (010) ^{а)}
1	2	3	4	5
E		517,8725691	513,5387370(92)	513,538709
A	1,967733713	2,066590241	2,00573157(20)	2,0057313399
B	0,3441883891	0,3442513918	0,344259265(31)	0,3442590474
C	0,2922455227	0,2929979104	0,291710402(23)	0,2917103888
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,81387956	0,9581353	0,901932(10)	0,90187187
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	-0,37222039	-0,4071333	-0,388356(17)	-0,38839900
$\Delta_J \cdot 10^6$	0,21922689	0,2210341	0,2197779(69)	0,21970837
$\delta_K \cdot 10^6$	0,821985	1,035361	1,00383(14)	1,0060623
$\delta_J \cdot 10^7$	0,5746703	0,5707378	0,578297(60)	0,57788387
$H_K \cdot 10^7$	0,1122874	0,153773	0,140114(16)	0,1388761
$H_{KJ} \cdot 10^9$	-0,596544	-0,75632	-0,70709(60)	-0,689952
$H_{JK} \cdot 10^{11}$	0,1645	0,4361	0,4361	0,43482
$H_J \cdot 10^{12}$	0,38599	0,37901	0,40035(92)	0,3882943
$h_K \cdot 10^9$	0,55481	0,75177	0,67438(93)	0,70991
$h_{JK} \cdot 10^{13}$	-0,3812637810	-6,33	-6,33	-0,3812637810
$h_J \cdot 10^{12}$	0,185546	0,18261	0,19215(79)	0,184346
$L_K \cdot 10^{11}$	-0,209385	-0,4024	-0,3472(25)	-0,292804
$L_{KKJ} \cdot 10^{12}$	0,11361	0,23847	0,24495(51)	0,139198
$L_{JK} \cdot 10^{14}$	0,0727503291	-1,651	-1,651	0,0727503291
$L_{JJK} \cdot 10^{16}$	-0,0687809164	0,284	0,284	-0,0687809164
$L_J \cdot 10^{18}$	-0,324891428	-1,608	-1,608	-0,324891428
$l_K \cdot 10^{13}$		-4,857	-4,857	
$l_{KJ} \cdot 10^{14}$		0,624	0,624	
$l_{JK} \cdot 10^{16}$		-0,457	-0,457	
$l_J \cdot 10^{18}$		-0,504	-0,504	
$P_K \cdot 10^{15}$	0,29672	2,085	1,321(24)	0,47491
$P_{KKKJ} \cdot 10^{16}$	-0,2314	-6,60	-6,60	-0,2314
$P_{KKJ} \cdot 10^{17}$	0,13312543	6,69	6,69	0,13312543
$P_{JJK} \cdot 10^{18}$		-0,217	-0,217	
$p_K \cdot 10^{16}$		1,37	0,490(16)	
$p_{KKJ} \cdot 10^{17}$		-0,90	-0,90	
$Q_K \cdot 10^{18}$		-1,99	-0,6266(87)	
$R_K \cdot 10^{21}$		1,205	0,1788(76)	

а) Воспроизведено из работы [103].

б) Воспроизведено из работы [82].

в) Получено в настоящей работе, [83].

4.2 Метод оценки парциального давления молекул, входящих в экспериментальный образец

Для получения корректной информации о реальных интенсивностях спектральных линий необходимо с высокой точностью определять парциальное давление компонентов в экспериментальном образце. Однако, вследствие непрерывного изменения концентрации компонентов в газовой смеси, точно задать парциальное давления не просто. В рамках настоящей диссертации был предложен новый метод оценки парциального давления и проверен на примере экспериментального спектра I, для определения концентрации молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в газовой смеси.

В качестве первого шага небольшой фрагмент зарегистрированного спектра I (в качестве иллюстрации см. рисунок 4.3) сравнили со спектром молекулы $^{32}\text{SO}_2$ в той же спектральной области (нижняя часть рисунка 4.3). Спектр молекулы $^{32}\text{SO}_2$ воспроизводится из работы [82]. Наличие сильных линий молекулы $^{32}\text{SO}_2$ в спектре I позволяет сделать вывод, что концентрация молекул $^{34}\text{SO}_2$ в образце меньше, чем 100 %. Для определения количественного значения действительного парциального давления молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в экспериментальном образце была реализована следующая процедура:

1. На основе теории изотопозамещения [8] были получены соотношения, позволяющие связать друг с другом параметры эффективного дипольного момента различных полос молекул $^{32}\text{SO}_2$ и $^{34}\text{SO}_2$. Исходя из этого, а также применяя экспериментальную информацию об интенсивностях линий молекулы $^{32}\text{SO}_2$ из работ [82] и [80], было теоретически предсказано значение главного параметра в разложении эффективного дипольного момента $^{010}\tilde{\mu}_1$ (обозначение соответствует работе [65]) молекулы $^{34}\text{SO}_2$ (оцениваемая ошибка лежит в диапазоне 0,5-1,0 %.)
2. Значение параметра $^{010}\tilde{\mu}_1$, полученное из теоретического расчета, исполь-

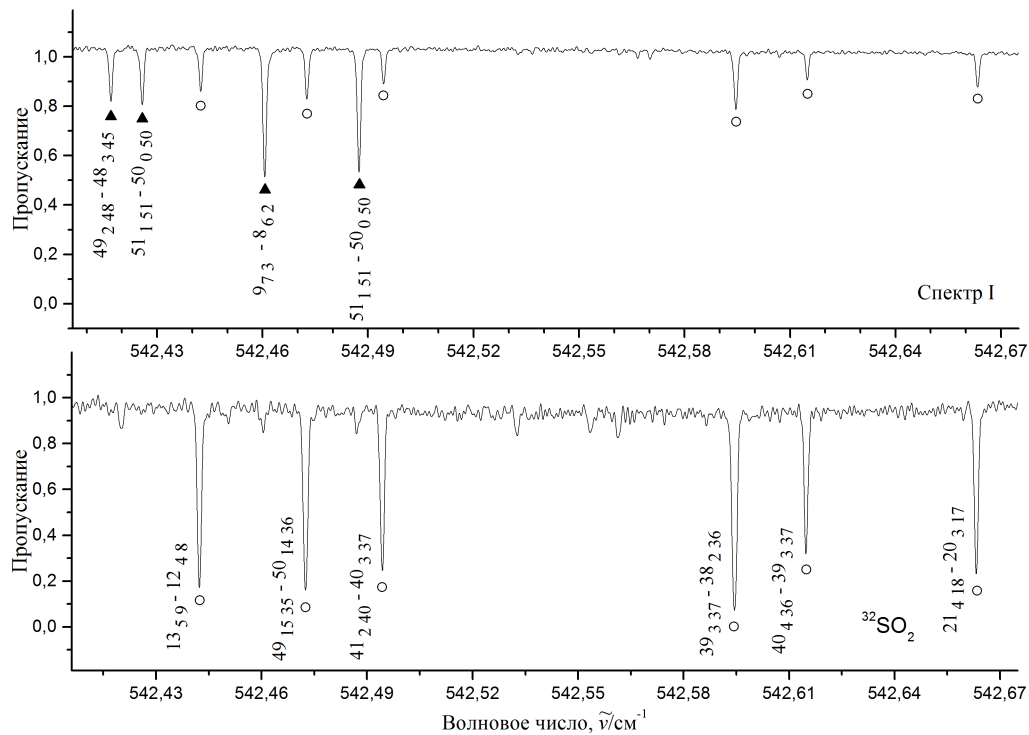


Рисунок 4.3 – Часть спектра I (верхняя часть рисунка) и спектр поглощения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ (нижняя часть рисунка), воспроизведенная из работы [82]. Линии, отмеченные треугольником принадлежат молекуле $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, а кругом - молекуле $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$.

зовалось для численной оценки коэффициентов S_{σ}^N в уравнении (4.9), с использованием данных о нескольких десятках переходов, которые соответствуют интенсивностям изолированных линий в экспериментальном спектре I.

3. Интенсивность тех же самых экспериментальных линий была определена на основе описания их контура профилем Армана-Тран, в предположении, что содержание (парциальное давление) молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в образце составляет 100 %.

Изотопические соотношения для главных параметров эффективного дипольного момента

Воспользуемся результатами раздела 3.2 главы 3, а именно, уравнением (3.21), которое позволяет определить значение первой производной дипольного момента изотополога через известные параметры дипольного момента «материнской» молекулы. Для изотопозамещения $^{34}\text{SO}_2 \leftarrow ^{32}\text{SO}_2$ уравнение (3.21) примет вид:

$$\tilde{\mu}_x^2 = \alpha_1^2 \mu_x^1 + \alpha_2^2 \mu_x^2. \quad (4.3)$$

Используем уравнение (4.3) для оценки основного параметра в разложении эффективного дипольного момента $^{010}\tilde{\mu}_x$ полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$. Для этого необходимо перейти от параметров дипольного момента к параметрам в разложении эффективного дипольного момента.

Для этого, воспользуемся связью, которая позволяет выразить главные вклады в разложении эффективного дипольного момента через соответствующую первую производную дипольного момента (подробнее см. раздел 3.2 главы 3)

$$\begin{aligned} {}^{a_i}\mu_1 &= \langle \mathbf{v}_\lambda | \mu_\alpha^\lambda Q_\lambda | \mathbf{v}_\lambda + 1 \rangle = \mu_\alpha^\lambda \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_\lambda} \right)^{1/2} \langle \mathbf{v}_\lambda | q_\lambda | \mathbf{v}_\lambda + 1 \rangle = \\ &= \mu_\alpha^\lambda \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_\lambda} \right)^{1/2} \left(\frac{\mathbf{v}_\lambda + 1}{2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Используем данную связь для определения главных вкладов в разложении эффективного дипольного момента для молекул $^{32}\text{SO}_2$ и $^{34}\text{SO}_2$ для фундаментальных полос ν_1 и ν_2 .

$${}^{100}\mu_1 = \langle \mathbf{v}_1 | \mu_x^1 Q_1 | \mathbf{v}_1 + 1 \rangle = \mu_x^1 \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_1} \right)^{1/2} \left(\frac{\mathbf{v}_1 + 1}{2} \right)^{1/2}, \quad (4.5)$$

$${}^{010}\mu_1 = \langle \mathbf{v}_2 | \mu_x^2 Q_2 | \mathbf{v}_2 + 1 \rangle = \mu_x^2 \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_2} \right)^{1/2} \left(\frac{\mathbf{v}_2 + 1}{2} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

и

$${}^{010}\tilde{\mu}_1 = \langle \nu_2 | \tilde{\mu}_x^2 \tilde{Q}_2 | \nu_2 + 1 \rangle = \tilde{\mu}_x^2 \left(\frac{\hbar}{2\pi c \tilde{\omega}_2} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu_2 + 1}{2} \right)^{1/2}. \quad (4.7)$$

Выразим из уравнения (4.5), (4.6) и (4.7) параметры μ_x^1 , μ_x^2 и $\tilde{\mu}_x^2$. При подстановке в уравнение (4.3) можно легко получить следующее изотопическое соотношение:

$${}^{010}\tilde{\mu}_1 = {}^{100}\mu_1 \alpha_1^2 \left(\frac{\omega_1}{\tilde{\omega}_2} \right)^{1/2} + {}^{010}\mu_1 \alpha_2^2 \left(\frac{\omega_2}{\tilde{\omega}_2} \right)^{1/2}. \quad (4.8)$$

Полученная формула может быть использована для точной численной оценки параметра эффективного дипольного момента ${}^{010}\tilde{\mu}_1$ молекулы ${}^{34}\text{SO}_2$ полосы ν_2 на основе известных значений эффективных параметров дипольного момента «материнской» молекулы ${}^{32}\text{SO}_2$ (${}^{100}\mu_1$ и ${}^{010}\mu_1$).

Оценка парциального давления молекулы ${}^{34}\text{SO}_2$ в экспериментальном образце

На первом этапе анализа интенсивностей линий в спектре I были выбраны 17 несмешанных, ненасыщенных и не слишком слабых отдельно стоящих линий полосы ν_2 молекулы ${}^{34}\text{SO}_2$. Для того, чтобы минимизировать влияние параметров эффективного дипольного момента высоких порядков ($\sim J$ и $\sim J^2$), были выбраны переходы, квантовые числа J и K_a которых принимают малые значения.

С учетом предположения, что концентрация молекулы ${}^{34}\text{SO}_2$ в экспериментальном образце равна 100 %, был произведен расчет интенсивностей спектральных линий S_ν^N с помощью специального компьютерного кода, который дает возможность принимать во внимание форму контура. Для анализа интенсивностей был выбран профиль Армана-Тран. В главе 1, раздел 1.4 описаны основные преимущества данного контура линии по сравнению с другими существующими.

Как показал анализ, контур Армана-Тран описывает форму линии при учете параметра ν_{vc} примерно в 2,4–2,6 раза точнее по сравнению с применением контура Фойгта, и примерно в 2,6–2,8 раза, если учитывать два параметра: ν_{vc} и Δ_2 . Использование в процессе варьирования двух других параметров (Γ_2 и η) не привело к уменьшению погрешности в описании контура линии. Для значений интенсивностей линий, вычисляемых на основе описанной выше процедуры, вводится обозначение (проб.) S_ν^N . В таблице 4.4 приведены значения для выбранных 17 пробных линий (колонка 5).

С другой стороны, интенсивность этих линий может быть вычислена на основе известной формулы из работы [65] (рассчитанные по данной формуле значения интенсивностей линий обозначили как (расчет.) S_ν^N)

$$S_\sigma^N = \int \alpha(\sigma') d\sigma' = \frac{8\pi^3\sigma}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{kT}\right) \right) N \frac{g_A}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) R_A^B. \quad (4.9)$$

Как уже упоминалось в главе 3 настоящей диссертации, параметры, входящие в уравнение (4.9), кроме R_A^B , считаются известными или их расчет не является затруднительным. Для вычисления значения R_A^B в работе [65] был предложен метод, который включает в себя переход от дипольного момента, уравнение (3.19), к преобразованному дипольному моменту, с помощью унитарного преобразования. Матричный элемент от преобразованного дипольного момента на колебательных функциях определяет оператор эффективного дипольного момента. В свою очередь, эффективный дипольный момент представим в виде суммы 8 слагаемых в соответствии с уравнением (3.8). В этом случае, при исследовании интенсивностей необходимо учитывать тип полосы поглощения. Как известно, существуют различные типы полос поглощения (a , b или c), в этом случае, коэффициенты $\tau_i \mu_j$ и симметризованные операторы $\tau_i A_j$ в формуле (3.8) подразделяются на три группы. Для полос типа a и b , соответствующие 8 операторов, позволяющие рассчитать R_A^B , представлены в работе [65]. Воспользуемся известным разложением эффективного дипольного момента для исследования фундаментальной полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$, которая от-

носится к полосам b типа. Симметризованные операторы $\tau_i A_j$ и параметры $\tau_i \mu_j$ перечислены в колонках 1 и 2 таблицы 4.6, соответственно.

Таблица 4.4 – Таблица используемых переходов для оценки неизвестного давления молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в спектре I

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu,$	(расчет.) S_ν^N	(проб.) S_ν^N	$\frac{(\text{расчет.}) S_\nu^N}{(\text{проб.}) S_\nu^N}$	$\delta^a)$
						см^{-1}	$10^{-21} \cdot \text{см}^{-1}/\text{молекула см}^{-2}$			
1	2		3	4	5	6	7			
9	4	6	10	5	5	492,9445	1,882	0,695	2,708	-0,025
9	2	8	10	3	7	498,9041	1,528	0,575	2,657	-0,076
4	3	1	5	4	2	499,1615	1,691	0,615	2,750	0,017
8	0	8	9	1	9	507,1503	2,845	1,027	2,770	0,037
6	0	6	7	1	7	508,0994	2,271	0,822	2,763	0,030
4	0	4	5	1	5	509,0820	1,677	0,640	2,620	-0,113
8	1	7	8	2	6	509,2793	2,823	1,017	2,776	0,043
10	0	10	10	1	9	510,0301	3,006	1,079	2,786	0,053
2	0	2	2	1	1	511,8088	1,346	0,490	2,747	0,014
3	1	3	2	0	2	516,9758	1,140	0,418	2,727	-0,006
10	0	10	9	1	9	518,9167	3,236	1,181	2,740	0,007
4	3	1	4	2	2	522,1061	0,873	0,313	2,789	0,056
7	2	6	6	1	5	522,5365	1,435	0,516	2,781	0,048
6	2	4	5	1	5	522,9216	1,016	0,383	2,653	-0,080
9	2	8	8	1	7	523,4193	1,712	0,624	2,744	0,011
10	2	8	9	1	9	526,7102	0,817	0,299	2,732	-0,001
7	5	3	6	4	2	533,7502	2,280	0,825	2,764	0,031
Усредненный поправочный коэффициент									2,733	$\pm 0,058$

^{a)} δ — разность между отношением $\frac{(\text{расчет.}) S_\nu^N}{(\text{проб.}) S_\nu^N}$ для соответствующей линии в колонке 6 и среднего значения поправочного коэффициента 2,733.

Для изотополога $^{34}\text{SO}_2$ главный параметр в разложении эффективного дипольного момента $^{100}\tilde{\mu}_1$ может быть рассчитан по формуле (4.8), если принять во внимание значения $\alpha_1^2 = -0,0036$ и $\alpha_2^2 = 0,9910$ из раздела 3.2 главы 3; значения гармонических частот: $\omega_1 = 1167,55 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 521,97 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\omega}_2 = 517,52 \text{ см}^{-1}$, вычисленные на основе параметров силового поля из работы [114]; значение параметров $^{010}\mu_1 = -0,13573 \text{ Д}$ из работы [82] и $^{100}\mu_1 = 0,089774 \text{ Д}$ из работы [80].

Полученное значение параметра $^{010}\tilde{\mu}_{x1} = -0,13557$ Д использовалось в формуле (4.9) для расчета интенсивностей спектральных линий S_ν^N для тех же 17 линий из спектра I молекулы $^{34}\text{SO}_2$, которые упоминаются в начале этого подраздела. Результаты проделанных расчетов приведены в колонке 4 таблицы 4.4. В данной таблице J, K_a, K_c — квантовые числа верхнего колебательно-вращательного состояния, J', K'_a, K'_c — квантовые числа уровня, с которого происходит переход.

Хорошо известно, что любое значение S_ν^N , полученное в результате анализа экспериментальных данных является частью показателя степени в законе Бугера-Ламберта-Бера

$$I(\nu') = I_0(\nu') \cdot e^{\tau(\nu')}, \quad (4.10)$$

где

$$\tau(\nu') = S_\nu^P \cdot F(\nu' - \nu) \cdot PL \equiv S_\nu^N \cdot \frac{F(\nu' - \nu)}{kT} \cdot PL, \quad (4.11)$$

L — длина пути, P — давление газа, k и T — постоянная Больцмана и температура в кельвинах, а $F(\nu' - \nu)$ — функция профиля линии. С другой стороны, значение показателя степени $\tau(\nu')$, измеренное в инфракрасном спектре, основывается на преобразованиях Фурье и может быть рассчитано в соответствии с формулой (см., например, [82]):

$$\tau(\nu')^{\text{экспер.}} = \frac{1}{\lg e} \lg \left(\frac{I_0(\nu')}{I(\nu')} \right). \quad (4.12)$$

Значения $S_\nu^N \equiv (S_\nu^P \cdot kT)$, представленные в колонке 5 таблицы 4.4, были получены на основе измеренных значений $\tau(\nu')$ из формул (4.11) и (4.12) в предположении 100 % содержания молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в образце. Поскольку реальные значения интенсивностей линий S_ν^N должны быть близки к значениям, представленным в колонке 4 таблицы 4.4, очевидно, что экспериментальные значения $\tau(\nu')$ соответствуют не 100 % давлению образца, а значительно меньшему парциальному давлению молекулы $^{34}\text{SO}_2$, которое можно определить из следующего соотношения

$$1 = \frac{(\text{проб.}) S_\nu^N \cdot P_{\text{образ.}}}{(\text{расчет.}) S_\nu^N \cdot P_{\text{парц.}}} \quad (4.13)$$

или

$$P_{\text{парц.}} = \frac{(\text{проб.}) S_{\nu}^N}{(\text{расчет.}) S_{\nu}^N} \cdot P_{\text{образ.}} \quad (4.14)$$

Используя полученную зависимость (4.14), рассчитаем реальное парциальное давление. Для этого, из колонки 6 таблицы 4.4 возьмем значения отношений $(\text{расчет.}) S_{\nu}^N / (\text{проб.}) S_{\nu}^N$. Можно видеть хорошее соответствие для всех 17 представленных линий. Среднее значение отношения $(\text{расчет.}) S_{\nu}^N / (\text{проб.}) S_{\nu}^N$ можно оценить как $2,733 \pm 0,058$. Давление в процессе регистрации спектра I, как можно видеть из таблицы 4.1 равнялось 1 мбар. В результате, искомое парциальное давление молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в образце I равно $0,0366 \pm 0,0008$ мбар (точность — 2,2%).

Уравнения (4.13)-(4.14) можно рассматривать как теоретическую основу для метода определения содержания изотопологов (парциального давления) в одном спектре путем сравнения с известным содержанием (парциальным давлением) в другом спектре без использования теории изотопозамещения. Если рассматривать одну и ту же линию в двух разных спектрах, то значение $(\text{расчет.}) S_{\nu}^N$ будет одинаково. Из уравнения (4.13) следует, что

$$\frac{(\text{проб.}) S_{\nu}^N(1) \cdot P_{\text{образ.}}(1)}{P_{\text{парц.}}(1)} = \frac{(\text{проб.}) S_{\nu}^N(2) \cdot P_{\text{образ.}}(2)}{P_{\text{парц.}}(2)}, \quad (4.15)$$

где «(1)» принадлежит одному спектру, а «(2)» характеризует другой спектр. Последняя формула приводит к простому соотношению:

$$P_{\text{парц.}}(1) = \frac{(\text{проб.}) S_{\nu}^N(1)}{(\text{проб.}) S_{\nu}^N(2)} \cdot \frac{P_{\text{образ.}}(1)}{P_{\text{образ.}}(2)} \cdot P_{\text{парц.}}(2). \quad (4.16)$$

Как следует из уравнения (4.16), парциальное давление изотополога во втором образце может быть оценено, если известно соответствующее парциальное давление в первом образце, полное давление в обоих образцах и измерена интенсивность одной и той же линии в обоих спектрах. В таблице 4.5 представлены переходы, которые использовались для оценки парциального давления молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в спектре I ($P = 0,1$ мбар) с допущением, что содержание молекул $^{34}\text{SO}_2$ в образце II ($P = 1$ мбар) составляет 97,3 %. Отношение $(\text{расчет.}) S_{\nu}^N(1) / (\text{проб.}) S_{\nu}^N(2)$,

как видно из таблицы 4.5, составляет 0,361. В результате, из формулы (4.16) парциальное давление молекулы $^{34}\text{SO}_2$ равно 0,0351 мбар, а, на основе формулы (4.14) — 0,0366 мбар. Оба результата хорошо согласуются друг с другом.

Таблица 4.5 – Таблица переходов, используемых для оценки парциального давления молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в спектре I на основе уравнения (4.16)^{a)}

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu,$ см ⁻¹	(расчет.) S_v^N	(проб.) S_v^N	$\frac{(\text{расчет.}) S_v^N}{(\text{проб.}) S_v^N}$
							10 ⁻²² . см ⁻¹ /молекула см ⁻²		
1			2			3	4	5	6
29	12	18	30	13	17	458,8868	2,184	5,721	0,382
22	14	8	23	15	9	459,0077	2,481	6,493	0,382
38	9	29	39	10	30	460,4327	1,083	3,527	0,307
37	9	29	38	10	28	461,0699	1,337	3,718	0,360
33	10	24	34	11	23	461,0871	1,649	4,919	0,335
29	11	19	30	12	18	461,2368	2,334	6,327	0,369
36	9	27	37	10	28	461,7083	1,450	3,987	0,364
32	10	22	33	11	23	461,7338	2,004	5,272	0,380
34	9	25	33	8	26	565,7422	2,777	7,846	0,354
41	8	34	40	7	33	565,7967	1,429	4,313	0,331
35	9	27	34	8	26	566,3464	2,520	7,004	0,360
42	8	34	41	7	35	566,4440	1,656	3,789	0,437
34	10	24	33	9	25	569,7211	2,316	7,083	0,327
Усредненный поправочный коэффициент									0,361

^{a)} J, K_a, K_c — квантовые числа верхнего колебательно-вращательного состояния, J', K'_a, K'_c — квантовые числа уровня, с которого происходит переход.

4.3 Анализ интенсивностей линий и определение параметров эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$

Знание парциального давления молекулы $^{34}\text{SO}_2$ в образце I позволило определить экспериментальные значения интенсивностей 1572 линий ($J^{\text{макс}} = 58$ и $K_a^{\text{макс}} = 19$). Часть найденных интенсивностей представлена в колонке 6 при-

ложения А. Полный список обработанных линий находится в дополнительных материалах к статье [83]. В качестве иллюстрации проведенного анализа на рисунке 4.4 приведены примеры форм экспериментальных линий и их описание с помощью профиля Армана-Трана. Значение $\tau(\nu')/(P \cdot L)$ (в единицах $\text{см}^{-1} \text{атм}^{-1}$) отображается по оси ОУ, где $\tau(\nu')$ определяется из уравнения (4.12). Нижняя часть рисунка устанавливает отклонение между экспериментальным контуром линии и воссозданным, с помощью профиля Армана-Трана.

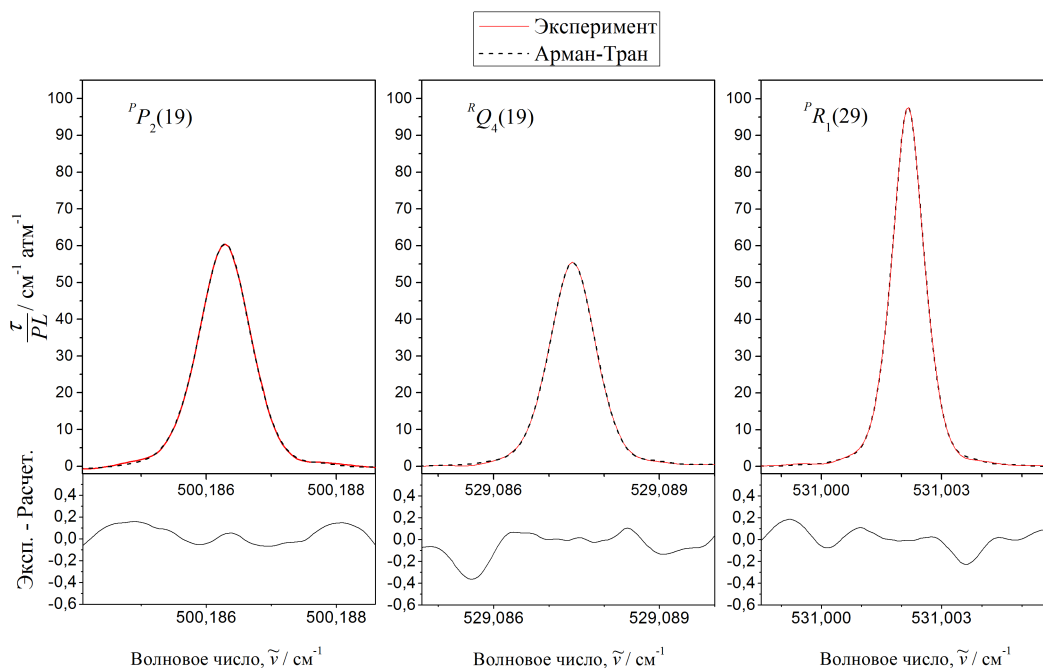


Рисунок 4.4 – Аппроксимация формы линии полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$ профилем Армана-Трана.

Экспериментальные значения интенсивностей линий использовались в качестве исходной информации при определении параметров $\tau_i \mu_j$. Полученные в результате решения обратной задачи эффективные параметры дипольного момента показаны в колонке 4 таблицы 4.6 (значения в скобках — 68,3 % доверительные интервалы для полученных значений параметров). В качестве варьируемых использовалось два параметра: $^{010}\mu_1$ и $^{010}\mu_4$. Значения других параметров представлены в колонке 4 таблицы 4.6 без скобок в процессе решения

обратной задачи фиксировались значениями соответствующих параметров молекулы $^{32}\text{SO}_2$ из работы, [82]. В колонке 3 таблицы 4.6 воспроизводятся параметры в разложении эффективного дипольного момента из работы [82]. Следует отметить, что значение параметра $^{010}\tilde{\mu}_1$ принимает значение, близкое к его теоретически рассчитанному, $-0,13557$ Д. Вторым используемым в анализе параметром отличается мало от соответствующего параметра молекулы $^{32}\text{SO}_2$, что соответствует выводам теории изотопозамещения.

Таблица 4.6 – Параметры эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$ (в Д)

Оператор	Параметр	Значение ^{а)}	
		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$
1	2	3	4
k_{zx}	$^{010}\mu_1$	-0,13573	-0,134802(70)
$\{k_{zx}, J^2\}$	$^{010}\mu_2$		
$\{k_{zx}, J_z^2\}$	$^{010}\mu_3 \cdot 10^{-4}$	-0,144	-0,144
$\{ik_{zy}, J_z\}$	$^{010}\mu_4 \cdot 10^{-3}$	0,585	0,5694(71)
$\{k_{zz}, iJ_y\}$	$^{010}\mu_5 \cdot 10^{-4}$	0,533	0,533
$\{k_{zz}, \{J_x, J_z\}\}$	$^{010}\mu_6$		
$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, J_{xy}^2\} - \{ik_{zy}, i\{J_x, J_y\}\}]$	$^{010}\mu_7$		
$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, J_{xy}^2\} + \{ik_{zy}, i\{J_x, J_y\}\}]$	$^{010}\mu_8$		

^{а)} Воспроизведено из работы [82].

^{б)} Полученно в настоящей работе, [83].

Параметры из колонки 4 таблицы 4.6 воспроизводят экспериментальные 1572 интенсивности линий с $d_{rms}=4,5$ %. Значение d_{rms} оценивалось по формуле:

$$d_{rms} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_i \left(100 \cdot \frac{(\text{эксп.}) S_{v_i}^N - (\text{расчет.}) S_{v_i}^N}{(\text{эксп.}) S_{v_i}^N} \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (4.17)$$

где n — количество отдельных линий, для которых была рассчитана интенсивность. Все n линий использовались в процессе варьирования.

Для иллюстрации качества полученных величин, в колонке 11 таблицы А.1, приложения А представлены значения отклонений (в процентах) между экспериментальными интенсивностями и рассчитанными на основе параметров из колонки 4 таблицы 4.6. На рисунке 4.5с отмечены значения невязок для 1572 интенсивностей линий в зависимости от квантового числа J . В совокупности настоящий анализ позволил определить 7777 значений интенсивностей линии, которые собраны в дополнительных материалах к статье [83].

Как можно видеть из колонки 4 таблицы 4.6, значения трех центробежных параметров $^{010}\mu_3$, $^{010}\mu_4$ и $^{010}\mu_5$ значительно меньше, чем главный параметр $^{010}\mu_1$. В этом случае интересно оценить влияние этих параметров на точность анализа интенсивностей линий. Для того чтобы понять необходимость учета того или иного параметра были реализованы 4 тестовые процедуры варьирования для всех 1572 экспериментальных интенсивностей. В таблице 4.7 (колонки 2-5) представлены результаты данных расчётов. В колонке 6 воспроизводится информация из колонки 4 таблицы 4.6.

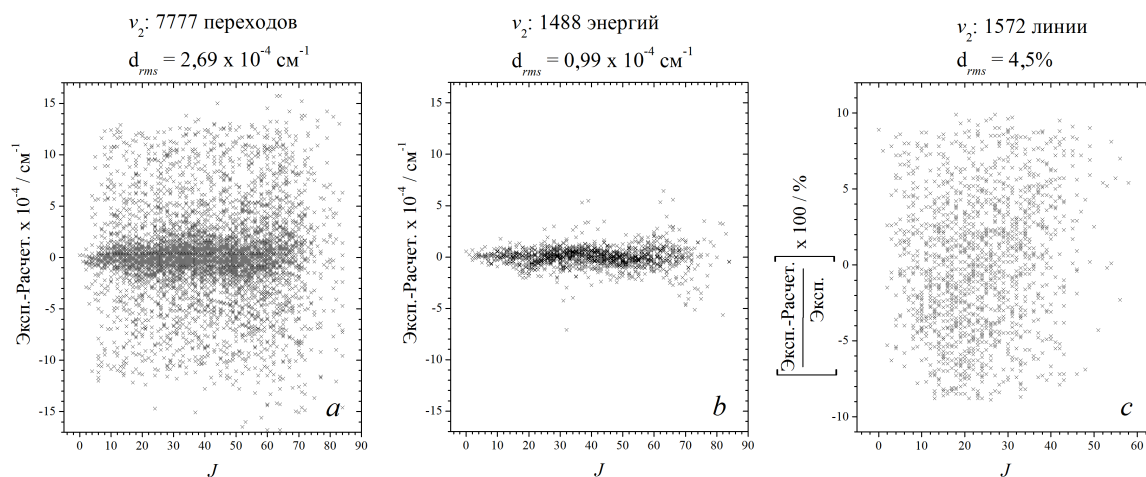


Рисунок 4.5 – Разности между экспериментальными и рассчитанными положениями линий (рисунок 5а), энергиями (рисунок 5b) в зависимости от квантового числа J для полосы ν_2 (в cm^{-1}); рисунок 5с иллюстрирует значение невязок (в %) в определении интенсивностей линий в полосе ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$.

Первый пробный анализ проводился только при изменении параметра $^{010}\mu_1$

(остальные параметры равнялись нулю), результаты которого показаны в колонке 2 таблицы 4.7. Как можно видеть, для этого случая $d_{rms}=12,6\%$, что значительно больше, чем $d_{rms}=4,5\%$, полученное на основе вышеизложенного анализа (см. колонку 6). Второй по очереди тестовый расчёт (см. колонку 3 таблицы 4.7), а также третий и четвёртый (см. соответственно колонки 4 и 5) иллюстрируют большое влияние параметров $^{010}\mu_3$, $^{010}\mu_4$ и $^{010}\mu_5$ на результаты варьирования. Как видно, для третьего и четвертого тестовых расчётов d_{rms} принимают близкие значения к d_{rms} из колонки 6. Не смотря на этот факт, в настоящем анализе была выбрана комбинация из варьируемых параметров в соответствии с колонкой 6. Это связано напрямую с теорией изотопзамещения, а именно, с тем фактом, что чем меньше отношение $(\tilde{m}_n - m_n)/\tilde{m}_n$, тем ближе должны принимать значения эффективные параметры для изотопологов, к соответствующим параметрам «материнской» молекулы. Для данного случая, отношение масс равно 0,059, которое является малым. В тоже время, величины параметров $^{010}\mu_3$ и $^{010}\mu_5$ в колонках 4 и 5 в несколько раз отличаются от соответствующих параметров «материнской» молекулы (см. таблицу 4.6), это говорит о том, что данные параметры не являются физически корректными.

Таблица 4.7 – Параметры в разложении эффективного дипольного момента полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$, полученные в процессе тестовых расчетов (в Д)

Параметр	I	II	III	IV	V ^{a)}
1	2	3	4	5	6
$^{010}\mu_1$	-0,13442	-0,13562	-0,13537	-0,13501	-0,134802
$^{010}\mu_3 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	-0,805	-0,144
$^{010}\mu_4 \cdot 10^{-3}$	0	0,5241	0,5482	0,5640	0,5696
$^{010}\mu_5 \cdot 10^{-4}$	0	0	0,729	0,739	0,533
$d_{rms}^{б)}$	12,8	5,8	4,6	4,4	4,5

^{a)} Воспроизведено из колонки 4 таблицы 4.6 .

^{б)} в %.

4.4 Исследование спектров «горячих» полос

$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Полное исследование спектра включает также анализ колебательно-вращательной структуры слабых «горячих» полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Из анализа данных полос в рамках настоящего исследования впервые определяется вращательная структура колебательных состояний (111) и (021).

Объектом исследования является спектр высокого разрешения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в диапазоне 1800-2700 см^{-1} . Спектры молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ были зарегистрированы с помощью инфракрасного спектрометра Bruker IFS 120 HR. Экспериментальные условия приведены в таблице 4.8. Оптическое разрешение составило 0,0025 см^{-1} . Калибровочный газ — N_2O . Источник излучения — Глобар. Изотополог диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ является неустойчивым и его концентрация в газовой смеси обычно не более нескольких процентов. В зарегистрированных спектрах одновременно присутствует сразу три модификации диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Причем в исследуемой области в спектрах изотопологов $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ расположены комбинационные полосы и обертоны ($\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_2 + \nu_1$, $\nu_2 + \nu_3$ и $2\nu_1$), интенсивность которых намного больше, чем интенсивность «горячих» полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Этот факт значительно усложнил решение поставленной задачи.

Таблица 4.8 – Экспериментальные условия для регистрации спектрального диапазона 1550-2800 см^{-1} инфракрасного спектра молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Номер спектра	Диапазон, см^{-1}	Время, ч.	Количество сканирований	Детектор	Светоделитель	Оптическая длина пути, м	Апертура, мм	Давление, Па
I	1800 - 2800	11	280	InSb	CaF_2	16	1,00	52
II	1800 - 2800	21	520	InSb	CaF_2	24	1,30	430

Обсудим характерные особенности исследуемой молекулы. Как уже было сказано ранее (см. глава 3, раздел 3.1), молекула $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ принадлежит к

группе молекул типа асимметричного волчка (подробнее см. главу 1, раздел 1.1.). Параметр асимметричности $\kappa \simeq -0,945$. В соответствии с точечной группой симметрии данной молекулы (C_s), все три нормальных колебания q_1 , q_2 и q_3 преобразуются по неприводимому представлению A' (см. таблицу 3.1, глава 3). Также исходя из основных принципов спиновой статистики можно показать, что для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ статистический вес колебательно-вращательных уровней равен 1 (подробнее про спин статистику см. в главе 1, раздел 1.1.). Учитывая симметрию элементов матрицы поворота $k_{\alpha\beta}$, а именно, операторов k_{zx} и k_{zz} , которые преобразуются по представлению A'' , можно показать, что все полосы для данной молекулы будут гибридными, т.е. одновременно будут работать правила отбора для a и b типов переходов.

Исследуемые спектры «горячих» полос ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$) соответствуют переходам из колебательного состояния (010). Спектроскопические параметры, взятые из работы [115], позволяют с высокой точностью воспроизвести энергетическую структуру данного состояния (параметры состояния (010) приведены в таблице 4.11). В качестве процедуры идентификации переходов был выбран метод комбинационных разностей.

Анализ полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, локализованной в диапазоне 2000-2500 см^{-1} , позволил идентифицировать 480 переходов со значениями квантовых чисел $J^{\text{макс}}=45$ и $K_a^{\text{макс}}=14$ (подробнее статистическую информацию об исследуемой полосе см. таблицу 4.9). Идентификация линий выполнялась в спектрах I и II. На рисунке 4.6 приведен небольшой фрагмент спектра высокого разрешения для этой полосы в диапазоне 2454,0-2456,0 см^{-1} . Верхняя часть рисунка 4.6а иллюстрирует зарегистрированный экспериментальный спектр. На рисунке 4.6б показан синтетический спектр данной полосы, который воспроизведен на основе параметров, полученных в результате решения обратной задачи (см. таблицу 4.11). Также в данном диапазоне расположены линии, которые относятся к комбинационной полосе $\nu_1 + \nu_3$. Поэтому вклад в моделирование экспериментального спектра (см. рисунок 4.6а) полосы $\nu_1 + \nu_3$ необходимо учесть

(на рисунке 4.6d изображен синтетический спектр данной полосы в этом диапазоне). В результате учета линий полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_3$ был получен синтетический спектр (см. рисунок 4.6b), хорошо описывающий экспериментальный (4.6a). Полный список идентифицированных переходов данной полосы расположен в дополнительных материалах к статье [110].

Таблица 4.9 – Статистическая информация для полос $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Полоса	Центр, см^{-1}	E , см^{-1}	$J_{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	$N_t^{\text{a)}}$	$N_l^{\text{б)}}$	$m_1^{\text{в)}}$	$m_2^{\text{в)}}$	$m_3^{\text{в)}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$	2446,8489	2954,2143	45	14	480	307	57,4	25,7	16,9
$2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$	1841,5434	2348,9088	15	12	74	56	46,4	7,2	46,4

а) N_t — количество определенных переходов.

б) N_l — количество полученных энергий колебательно-вращательных уровней.

в) Здесь $m_i = n_i/N_l \cdot 100\%$ ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2 , и n_3 — количество верхних энергий, для которых разница $\delta = E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расчет.}}$ удовлетворяет условию $\delta \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и $\delta > 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

«Горячая» полоса $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ локализована в диапазоне 1800–1900 см^{-1} и перекрывается «холодной» полосой $\nu_2 + \nu_3$. Поскольку полоса $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ довольно слабая, лишь несколько переходов, принадлежащие ей (в основном в Q -ветви) были идентифицированы. Часть идентифицированных переходов перечислена в таблице 4.10 вместе с величинами относительного пропускания (в %) и значениями верхних колебательно-вращательных уровней (см. колонки 5 и 6). Интерпретация данной полосы проводилась в спектре II и позволила в совокупности определить 56 значений верхних колебательно-вращательных энергий на основе 74 переходов между колебательно-вращательными уровнями состояний (010) и (021). На рисунке 4.7 переходы, принадлежащие данной полосе, отмечены черными кругами. В нижней части рисунка показан синтетический спектр. Неотмеченные сильные переходы относятся к комбинационной полосе $\nu_2 + \nu_3$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

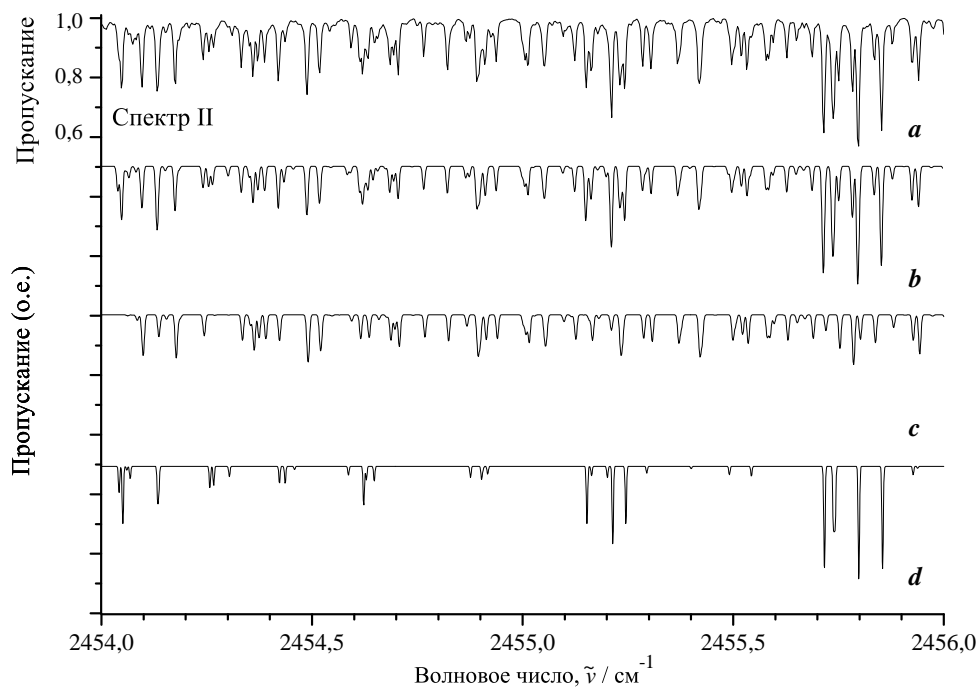


Рисунок 4.6 – Малая часть спектра II в районе R - ветви полосы

$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

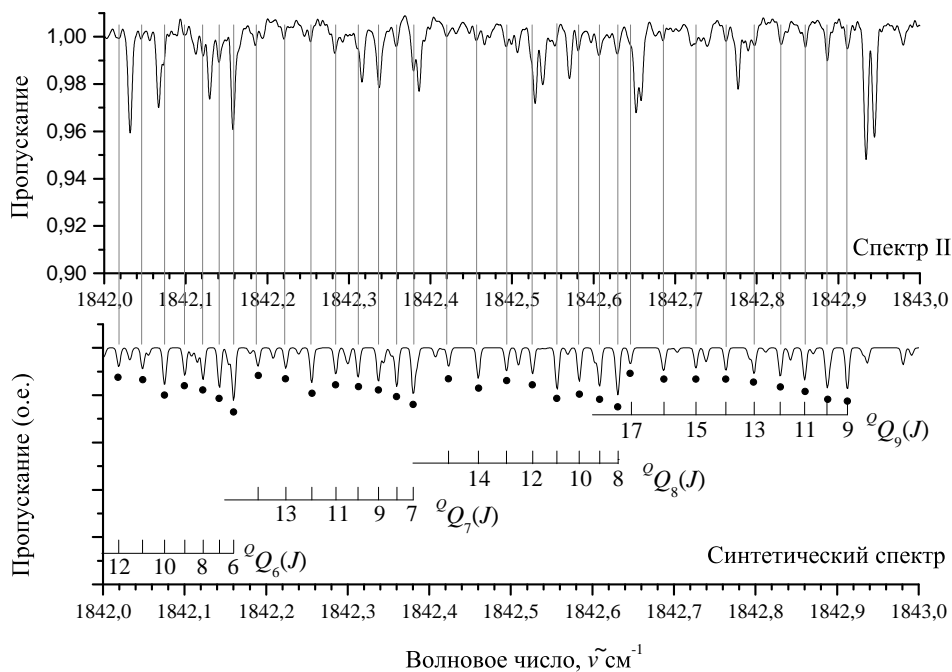


Рисунок 4.7 – Малый фрагмент спектра высокого разрешения Q - ветви

полосы $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Таблица 4.10 – Часть переходов полосы $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Верхнее ^{a)}			Нижнее ^{a)}			Положение, см ⁻¹	Пропу- скание, %	Верхние энер- гии, см ⁻¹	Средние зна- чение, см ⁻¹	δ 10 ⁻⁴ см ⁻¹
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
1			2			3	4	5	6	7
7	6	d	7	6	d	1842,1434	97,6	2427,7276	2427,7276	6
8	6	d	8	6	d	1842,1230	97,9	2432,5278	2432,5278	3
9	6	d	9	6	d	1842,0993	98,8	2437,9278	2437,9278	-9
7	7	d	7	7	d	1842,3800	96,9	2450,0638	2450,0638	-2
8	7	d	8	7	d	1842,3595	98,8	2454,8639	2454,8639	-7
11	7	d	11	7	d	1842,2839	98,4	2472,8692	2472,8692	-10
12	7	d	11	7	d	1849,4902	98,4	2480,0743	2480,0743	1
			12	7	d	1842,2560	99,3	2480,0743		
			13	7	d	1834,4183	98,2	2480,0737		
8	8	d	8	8	d	1842,6313	97,9	2480,5991	2480,5991	-1
9	8	d	9	8	d	1842,6095	98,2	2486,0014	2486,0014	7
11	8	d	11	8	d	1842,5557	98,2	2498,6048	2498,6048	-7
13	8	d	13	8	d	1842,4951	98,8	2513,6144	2513,6140	0
			14	8	d	1834,0541	97,8	2513,6136		
9	9	d	9	9	d	1842,9131	98,1	2515,1170	2515,1170	5
10	9	d	9	9	d	1848,9164	98,8	2521,1204	2521,1200	4
			10	9	d	1842,8880	97,7	2521,1196		
11	9	d	10	9	d	1849,4903	98,4	2527,7220	2527,7220	-6
			11	9	d	1842,8596	98,6	2527,7220		
12	9	d	12	9	d	1842,8302	98,8	2534,9266	2534,9267	-1
			13	9	d	1834,9931	99,1	2534,9268		
13	9	d	13	9	d	1842,7970	98,7	2542,7306	2542,7306	12
14	9	d	13	9	d	1851,2038	98,6	2551,1374	2551,1377	-1
			14	9	d	1842,7638	98,4	2551,1380		
15	9	d	16	9	d	1833,0793	98,9	2560,1449	2560,1449	-1
10	10	d	10	10	d	1843,2227	98,0	2553,5981	2553,5981	2
			11	10	d	1836,5910	98,8	2551,5981		
11	10	d	11	10	d	1843,1961	97,5	2560,2033	2560,2033	-10
14	10	d	14	10	d	1843,0985	98,4	2583,6201	2583,6203	0
			15	10	d	1834,0541	98,8	2583,6205		
15	10	d	15	10	d	1843,0619	98,9	2592,6283	2592,6283	2
11	11	d	11	11	d	1843,5597	97,6	2596,0234	2596,0234	-1
13	11	d	13	11	d	1843,4986	97,6	2611,0381	2611,0381	6
14	11	d	14	11	d	1843,4626	97,6	2619,4448	2619,4448	-8
15	11	d	15	11	d	1843,4264	97,6	2628,4546	2628,4546	-1

^{a)} Обозначение $[J K_a d]$ определяет вырождение уровня на 2 подуровня $[J K_a K_c = J - K_a]$ и $[J K_a K_c = J - K_a + 1]$.

Рассмотрим особенности построения модели эффективного гамильтониана. Как уже обсуждалось, в районе полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ локализовано как минимум еще 4 полосы, принадлежащие молекуле $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и двум другим изотопологам ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$). Из анализа энергетической структуры колебательных состояний можно заключить, что состояние (111) необходимо рассматривать как изолированное, так как диапазоны изменения значений энергий этих состояний не совпадают. Следовательно, резонанс между такими состояниями не возникнет. Аналогичная ситуация характерна для полосы $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. По этой причине, для решения обратной спектроскопической задачи, в качестве модели гамильтониана, выбран эффективный гамильтониан Уотсона для изолированного состояния (см. уравнение (2.3), глава 2).

Параметры эффективного гамильтониана были оценены на основе следующей формулы

$$P^{(\nu_1\nu_2\nu_3)} = \nu_1 P^{(100)} + \nu_2 P^{(010)} + \nu_3 P^{(001)} - (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - 1) P^{(000)}, \quad (4.18)$$

где $P^{(\dots)}$ — любой из вращательных или центробежных параметров. Значения $P^{(000)}$, $P^{(100)}$, $P^{(010)}$ и $P^{(001)}$, необходимые для численных расчётов, выбирались с учетом результатов работ [115], [116] и [117]. Значения параметров, определенных на основе формулы (4.18), представлены в таблице 4.11 в колонках 3 и 5. Для оценки корректности полученных значений необходимо учесть следующее: для различных колебательных состояний спектроскопические параметры должны мало отличаться друг от друга [7]. Как можно видеть из таблицы 4.11, данное правило выполняется.

Значения колебательно-вращательных энергий исследуемых состояний были определены на основе анализа экспериментальных переходов и использовались в качестве исходных данных в процессе взвешанного варьирования в модели эффективного гамильтониана (2.3). Результаты решения обратной задачи представлены в колонках 4 и 6 таблицы 4.11. Значения параметров, приведенные с доверительными интервалами (значения в круглых скобках), получены

их вариацией. Напротив, параметры без доверительных интервалов были рассчитаны теоретически и не изменялись в процессе фитинга. Можно видеть, что параметры в колонках 4 и 6 хорошо согласуются со значениями соответствующих параметров из колонок 3 и 5.

В результате для полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ было отнесено 550 переходов. На этом основании определены 363 колебательно-вращательные энергии соответствующих состояний. Среднеквадратичное отклонение предсказанных и экспериментальных колебательно-вращательных энергий не превышает $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Таблица 4.11 – Спектроскопические параметры колебательных состояний (010), (111) и (021) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Параметр	(010) ^{a)}	(111) ^{расчет.}	(111) ^{эксп.}	(021) ^{расчет.}	(021) ^{эксп.}
1	2	3	4	5	6
E	507,36541	2954,1	2954,214264(44)	2348,8	2348,90877(29)
A	2,008484666	1,990014	1,98955577(88)	2,025640	2,0260858(40)
B	0,324456511	0,321834	0,32183856(19)	0,323457	0,32559(76)
C	0,2774338623	0,275096	0,27506865(75)	0,275806	0,27368(80)
$\Delta_K \cdot 10^4$	0,90165103	0,90080	0,90080	0,97575	0,97575
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	-0,37699531	-0,38010	-0,38358(22)	-0,41052	-0,41052
$\Delta_J \cdot 10^6$	0,1972038	0,19898	0,19898	0,21221	0,21221
$\delta_K \cdot 10^6$	0,945711	0,96547	0,96547	1,12259	1,12259
$\delta_J \cdot 10^7$	0,498091	0,50333	0,50333	0,44522	0,44522
$H_K \cdot 10^7$	0,138506	0,1392	0,1392	0,1655	0,1655
$H_{KJ} \cdot 10^9$	-0,66482	-0,6591	-0,6591	-0,7633	-0,7633
$H_{JK} \cdot 10^{11}$	0,1162	0,1162	0,1162	0,2082	0,2082
$H_J \cdot 10^{12}$	0,2031	0,2031	0,2031	0,1050	0,1050
$h_K \cdot 10^9$	0,5413	0,5413	0,5413	0,6397	0,6397
$h_{JK} \cdot 10^{12}$	-0,2324	-0,2324	-0,2324	-0,4267	-0,4267
$h_J \cdot 10^{13}$	0,8936	0,8936	0,8936	0,2909	0,2909
$L_K \cdot 10^{11}$	-0,26892	-0,314	-0,314	-0,483	-0,483
$L_{KKJ} \cdot 10^{12}$	0,1459	0,146	0,146	0,234	0,234

^{a)} Воспроизведено из работы [115].

Заключение

В заключении сформулируем основные выводы и результаты проведенных исследований:

- Для молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне $1350-1950\text{ см}^{-1}$ получены спектроскопические параметры, описывающие систему пяти сильно взаимодействующих состояний, позволяющие воспроизводить положения линий в спектре со средним отклонением $d_{rms}=2,5 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$;
- Впервые для полос $\nu_8+\nu_{10}$ и $\nu_6+\nu_7$ найдены запрещенные переходы d -типа, проявляющиеся в спектре только как следствие резонансных взаимодействий с близкорасположенными состояниями;
- На основе формализма операторной теории возмущений, а также теории групп впервые получен аналитический вид параметров в разложении эффективного дипольного момента для фундаментальных полос молекул типа-XYZ (C_s симметрии);
- Разработан алгоритм и создана программа на аналитическом языке программирования MAPLE, позволяющая производить численные оценки эффективных параметров дипольного момента для ранее не исследованных фундаментальных полос молекул типа-XYZ (C_s симметрии);
- В результате обработки экспериментальных данных с использованием профиля Армана-Тран, впервые были определены интенсивности более 1500 отдельных линий полосы ν_2 молекулы $^{34}SO_2$, для которых найдено описание четырьмя параметрами в модели эффективного дипольного момента со средним отклонением $d_{rms}=4,5\%$;
- Впервые проведено исследование колебательно-вращательной структуры

состояний (111) и (021) с помощью анализа «горячих» переходов с состояния (010).

Литература

- [1] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М.: ИЛ, 1965. – 648 с.
- [2] Field R. W. Spectra and dynamics of small molecules: Alexander von Humboldt Lectures / R. W. Field. – USA: Springer, 2015. – P. 153.
- [3] Макушкин Ю. С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, А. Е. Чеглоков – Томск: Изд-во Томского Университета, 1990. – 235 с.
- [4] Ulenikov O. N. «Expanded» local mode approach for XY_2 (C_{2v}) molecules / O. N. Ulenikov, R. N. Tolchenov, Zhu Qing-Shi // Spectr. Acta Part A. –1996. – Vol. 52. – P. 1829-1841.
- [5] Watson J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian / J. K. G. Watson // Mol. Phys. –1968. – Vol.15. – No.5. – P. 479-490.
- [6] Makushkin Yu. S. On the transformation of the complete electron-nuclear Hamiltonian of a polyatomic molecule to the intramolecular coordinates / Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. – 1977. – Vol. 68. – P. 1–20.
- [7] Papousek D. Molecular vibrational rotational spectra / D. Papousek, M. R. Aliev. – Academia: Prague, 1982. – 324 p.
- [8] Bykov A. D. On isotope effects in polyatomic molecules: some comments on the method / A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. – 1981. – Vol. 85. – P. 462–479.

- [9] Bykov A. D. On the displacements of centers of vibration-rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules / A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. – 1982. – Vol. 93. – P. 46–54.
- [10] Isotope substitution in near local mode H_2X molecules: The ν_1 and ν_3 bands of D_2Se / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 1999. – Vol. 197. – P. 100–113.
- [11] Isotopic effects in XH_3 (C_{3v}) molecules: The lowest vibrational bands of PH_2D reinvestigated / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 208. – P. 236–248.
- [12] Bykov A. D. On the displacements of centers of vibration-rotation lines under isotope substitution in polyatomic molecules / A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // Mol. Phys. – 1984. – Vol. 51. – P. 907–918.
- [13] Карловец Е. В. Влияние изотопического замещения на параметры эффективного дипольного момента молекулы CO_2 / Е. В. Карловец, В. И. Перевалов // Опт. и спектр. – 2015. – №.1. – С. 18–24.
- [14] High resolution infrared spectrum of the $\nu_7 + \nu_8$ band of the trans- $C_2H_2D_2$ molecule / A. G. Ziatkova [et.al] // Russian Phys. J. – 2017. – Vol. 59. – No. 10. – P. 1604-1609.
- [15] Tennyson J. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) / J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue // Pure Appl. Chem. – 2014. – Vol. 86(12). – P. 1931–1943.
- [16] Hartmann J.-M. Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments models, consequences for applications / J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. – Elsevier: Amsterdam, 2008.– P. 432.

- [17] Lisak D. Low-uncertainty H₂O line intensities for the 930-nm region / D. Lisak, J. T. J. Hodges // J. Mol. Spectrosc. – 2008. – Vol. 249. – P. 6-13.
- [18] Narrowing and broadening parameters of H₂O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm⁻¹ / C. Claveau [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2001. – Vol. 68. – P. 273–298.
- [19] Collisional parameters of H₂O lines: Velocity effects on the line-shape / H. Tran [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2007. – Vol. 108. – P. 126–145.
- [20] Pressure-broadening coefficients and line strengths of H₂O near 1.39 μm: application to the in situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne diode lasers / G. Durry [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2005. – Vol. 94. – P. 387–403.
- [21] Boone C. D. Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications / C. D. Boone, K. A. Walker, P. F. Bernath // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2007. – Vol. 105. – P. 525–532.
- [22] Varghese P. L. Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution / P. L. Varghese, R. K. Hanson // Applied Optics – 1984. – Vol. 23. – P. 2376–2385.
- [23] Dicke R. H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines / R. H. Dicke // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 89. – P. 472–473.
- [24] Erratum to «An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes» / N. H. Ngo [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2013. – Vol. 129. – P. 89–100.
- [25] Pine A. Multispectrum fits of ar-broadened HF with a generalized asymmetric lineshape: effects of correlation, hardness, speed dependence, and collision

- duration / A. Pine, R. Ciurylo // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2001. – Vol. 208. – P. 180–187.
- [26] Rohart F. Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: Studies on CH₃F by millimeter wave coherent transients / F. Rohart, H. Mader, H.-W. Nicolaisen // J. Chem. Phys. – 1994. – Vol. 101. – P. 6475–6486.
- [27] Self and polar foreign gas line broadening and frequency shifting of CH₃F: effect of the speed dependence observed by millimeter-wave coherent transients / F. Rohart [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 1997. – Vol. 185. – P. 222–233.
- [28] Influence of velocity effects on the shape of N₂ (and air) broadened H₂O lines revisited with classical molecular dynamics simulations / N. H. Ngo [et.al] // J. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 137. – P. 064302-1–064302-8.
- [29] An isolated line-shape model based on the Keilson–Storer function for velocity changes. II. Molecular dynamics simulations and the Q(1) lines for pure H₂ / H. Tran [et.al] // J. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 131. – P. 154303-1–154303-9.
- [30] Collisional broadening and spectral shapes of absorption lines of free and nanopore-confined O₂ gas / J.-M. Hartmann [et.al] // Phys. Rev. A – 2013. – Vol. 82. – P. 032510-1–032510-10.
- [31] Abeles F. B. Ethylene in plant biology / F. B. Abeles, P. W. Morgan, M. E. Saltveit. – New York: Academ. Press, 2012. – 414 P.
- [32] Zhefeng L. Recent advances in ethylene research / L. Zhefeng, Zh. Silin, Gr. Don // J. of Experimental Botany – 2009. – Vol. 60. – No. 12. – P. 3311–3336.
- [33] Detection of C₂H₄ in Neptune from ISO/PHTS observations / B. Schulz [el.al] // Astron. Astrophys. – 1991. – Vol. 350. – P. L13–L17.

- [34] Vervack R. J. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations / R. J. Vervack, B. R. Sandel, D. F. Strobel // *Icarus* – 2004. – Vol. 170. – P. 91–112.
- [35] Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy / A. Coustenis [et.al] // *Icarus* – 2003. – Vol. 161. – P. 383–403.
- [36] C_4H_2 , HC_3N and C_2N_2 in Titan's atmosphere / V. G. Kunde [et.al] // *Nature* – 1981. – Vol. 292. – P. 686–688.
- [37] Bar-nun A. The Photochemistry of Hydrocarbons in Titan's Atmosphere / A. Bar-nun, M. Podolak // *Icarus* – 1979. – Vol. 38. – P. 115–122.
- [38] The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra / A. Coustenis [et.al] // *Icarus* – 2007. – Vol. 189. – P. 35–62.
- [39] Temperature and abundances in the Jovian auroral stratosphere: 2. Ethylene as a probe of the microbar region / T. Kostiuk [et.al] // *J. Geophys. Res.* – 1993. – Vol. 98. – P. 18823–18830.
- [40] Thermal infrared imaging spectroscopy of Shoemaker-Levy 9 impact sites: spatial and vertical distributions of NH_3 , C_2H_4 , and $10\ \mu m$ dust emission / C. A. Griffith [et.al] // *Icarus* – 1997. – Vol. 128. – P. 275–293.
- [41] Subdoppler study of the ν_7 band of C_2H_4 with a CO_2 laser sideband spectrometer / E. Rusinek [et.al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 189. – P. 64–73.
- [42] High-resolution Fourier transform infrared spectrum of the ν_{12} fundamental band of ethylene (C_2H_4) / T. L. Tan // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 203. – P. 310–313.

- [43] Lee T. J. An Accurate ab Initio Quartic Force Field for Formaldehyde and Its Isotopomers / T. J. Lee, J. M. L. Martin, P. R. Taylor // J. Mol. Spectrosc.– 1993. – Vol. 160. – P. 105–116.
- [44] Crawford B. L., Jr. The Potential Function of Ethylene / B. L. Crawford, Jr., J. E. Lancaster, R. G. Inskeep // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – No. 4. – P. 678–686.
- [45] Di Lauro C. Vibration-rotation bands of trans-d₂-ethylene / C. Di Lauro, A. Panunzi // J. Mol. Struct. – 1969. – Vol. 3. – P. 233–241.
- [46] Hegelund F. Coriolis perturbations in the ν_{10} , ν_7 , ν_4 , ν_{12} band system of trans-d₂-ethylene / F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // J. Mol. Spectrosc. – 1986. – Vol. 116. – P. 214–227.
- [47] Hegelund F. The high-resolution infrared spectrum of the $\nu_7 + \nu_8$ and $\nu_4 + \nu_8$ bands of trans-d₂-ethylene / F. Hegelund // J. Mol. Spectrosc. – 1989. – Vol.136. – P.45–58.
- [48] Tan T. L. High resolution FTIR spectrum and analysis of the ν_4 band of trans-d₂-ethylene (trans-C₂H₂D₂) / T. L. Tan, W. H. Tan // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 411. – P. 43–45.
- [49] Tan T. L. The high-resolution FTIR spectrum of the $\nu_4 + \nu_8$ band of trans-d₂-ethylene (trans-C₂H₂D₂) / T. L. Tan, G. B. Lebron // J. Mol. Spectrosc. – 2012. – Vol. 271. – P. 44–49.
- [50] Tan T. L. The hybrid A/B type ν_{12} band of transethylene-1,2-d₂ by high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy / T. L. Tan, L. L. Ng, M. G. Gabona // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – Vol. 312. – P. 6–12.
- [51] First high resolution study of the interacting $\nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_7$ bands and re-analysis of the $\nu_7 + \nu_8$ band of trans-d₂-ethylene / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2016. – Vol. 184. – P. 76-88.

- [52] High resolution Fourier Transform spectrum of trans-C₂H₂D₂ in the region of 1200-2000 cm⁻¹ / O. N. Ulenikov [et.al] // The 23rd International conference on high resolution molecular spectroscopy: Book of abstracts. – Bologna, Italy, 2014. – P. 242.
- [53] High resolution analysis of the C₂H₂D₂-trans molecule in the region of 1400–2000 cm⁻¹ / O. N. Ulenikov [et.al] // The 24th Colloquium on high resolution molecular spectroscopy: Book of abstracts. – Dijon, France, 2015. – P. 301.
- [54] Zyatkova A. G. The High-Resolution Infrared Spectrum of the set of weak bands of trans-D₂-ethylene in the region 1450–1750 cm⁻¹/ A. G. Zyatkova, Yu. S. Aslapovskaya // The 3rd International School and Conference Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: Book of abstracts. – Saint Petersburg, Russia, 2016. – P. 599-600.
- [55] Litvinovskaya (Ziatkova) A. G. A high resolution analysis of weak absorption band of C₂H₂D₂-trans: The $\nu_8 + \nu_{10}$ (A_u) band / A. G. Litvinovskaya (Ziatkova), N. I. Raspopova, F. Zhang // The XVIIth symposium and school on high resolution molecular spectroscopy (HighRus-2015): Abstracts of Reports. – Tomsk, Russia, 2015. – P. 65.
- [56] Зяткова А. Г. Исследование колебательно-вращательного спектра молекулы транс-C₂H₂D₂ в диапазоне 1450-1650 см⁻¹ / А.Г. Зяткова // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. – Томск, Россия, 2017. – С. 132-134.
- [57] Ziatkova A. G. Study of the high resolution spectrum of the trans-C₂H₂D₂ molecule in the spectral region of 1900–2000 cm⁻¹ / A. G. Ziatkova, S. I. Kuznetsov // Russian Phys. J. – 2017. – Vol. 60. – No. 7. – P. 1206–1211.

- [58] High-resolution study of the $2\nu_5$ hybrid band of the CHD_3 molecule / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – Vol. 179. – P. 175–194.
- [59] High resolution spectroscopic study of arsine: $3\nu_1$ and $2\nu_1 + \nu_3$ dyad: The tendency of symmetry reduction / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105. – P. 7310–7315.
- [60] Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules / J. K. G. Watson // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46. – P. 1935–1949.
- [61] Joint rotational analysis of 24 bands of the H_2Se molecule / O. N. Ulenikov [et.al.] // J. Mol. Spectr. – 1998. – Vol. 189. – P. 22–39.
- [62] Fomchenko A. L. Determination of transformation coefficients of the C_2H_4 molecule/ A. L. Fomchenko, A. S. Belova, K.B. Beryozkin, A. G. Ziatkova // Russian Phys. J. – 2016. – Vol. 59. – No. 7. – P. 1062–1070.
- [63] Self S. The possible effects of large 19th and 20th century volcanic eruptions on zonal and hemispheric surface temperatures / S. Self, M. R. Rampino, J. J. Barbera // J. Volcanol. Geotherm. Res. – 1981. – Vol. 11. – P. 41–60.
- [64] McCormic M. P. Atmospheric effects of the Mount Pinatubo eruption / M. P. McCormic, L. W. Thomason, C. R. Trepte // Nature – 1995. – Vol. 373. – No. 6513. – P. 399–404.
- [65] Flaud J. M. Vibration-rotation intensities in H_2O -type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H_2^{16}O / J. M. Flaud, C. Camy-Peyret // J. Mol. Spectr. – 1975. – Vol. 55. – P. 278–310.
- [66] Camy-Peyret C. Molecular Spectroscopy: Modern Research. Volume III. / Camy-Peyret, J. M. Flaud. – Orlando: Academic press, 1985. – 452 p.

- [67] Sulfur dioxide application of operator perturbation and isotopic substitution theories to the dipole moment analysis / A. G. Ziatkova [et.al] // 24th International conference of high resolution molecular spectroscopy: Book of abstracts. – Prague, Czech Republic, 2016. – P. 172.
- [68] Application of the operator perturbation and isotopic substitution theories to the sulfur dioxide dipole moment analysis / A. G. Ziatkova [et.al] // The 25th Colloquium on high resolution molecular spectroscopy: Book of abstracts. – Helsinki, Finland, 2017. – P. 267.
- [69] Зяткова А. Г. Разработка алгоритма и исследование интенсивностей в полосе ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$ / А.Г. Зяткова // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. – Томск, Россия, 2018. – С. 138-140.
- [70] Цзюнь линь Л. Получение параметров эффективного дипольного момента в аналитическом виде для молекулы SO_2 / Л. Цзюнь линь, А. Г. Зяткова // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. – Томск, Россия, 2018. – С. 192-194.
- [71] Howard B. J. The molecular Hamiltonian / B. J. Howard, R. E. Moss // Mol. Phys.– 1970. – Vol. 19. – P. 433–450.
- [72] Nielsen H. H. The vibration–rotation energies of molecules / H. H. Nielsen // Rev. Mod. Phys. – 1951. – Vol. 23. – P. 90–136.
- [73] Jorgensen F. A projector formulation for the Van Vleck transformation / F. Jorgensen, T. Pedersen // Mol. Phys. – 1974. – Vol. 27. – No. 1. – P. 33–47.

- [74] Patel D. Electric dipole moment of SO₂ in ground and excited vibrational states / D. Patel, D. Margolese, T. R. Dyke // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70. – No. 6. – P. 2740–2747.
- [75] Secroun C. Higher-order vibration intensities of polyatomic molecules: Application to diatomic and bent XY₂ molecules / C. Secroun, A. Barbe, P. Jouve // J. Mol. Spectrosc. – 1973. – Vol. 45. – P. 1–9.
- [76] Shostak S.S. The dipole moment of water. I. Dipole moments and hyperfine properties of H₂O and HDO in the ground and excited vibrational states / S. S. Shostak, W. L. Ebenstein, J. S. Muentner // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 94. – No. 9. – P. 5875–5882.1
- [77] Camy-Peyret C. Higher ro-vibrational levels of H₂O deduced from high resolution oxygen-hydrogen flame spectra between 2800–6200 cm⁻¹ / C. Camy-Peyret, J. M. Flaud // Mol. Phys. – 1976. – Vol. 32. – P. 499–521.
- [78] Halonen L. Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide / L. Halonen, T. Carrington, Jr. // J. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 88. – No. 7. – P. 4171–4185.
- [79] Toth R. A. HD¹⁶O, HD¹⁸O, HD¹⁷O transition frequencies and strengths in the ν_2 bands / R. A. Toth // J. Mol. Spectrosc. – 1993. – Vol. 162. – P. 20–40.
- [80] Chu P. M. Line Intensities for the 8- μ m Bands of SO₂ / P. M. Chu [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – Vol. 189. – P. 55–63.
- [81] Flaud J.-M. Line intensities for the ν_1 , ν_3 and $\nu_1 + \nu_3$ bands of ³⁴SO₂ / J.-M. Flaud, W. J. Lafferty, R. L. Sams // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2009. – Vol. 110. – P. 669–674.
- [82] Extended analysis of the high resolution FTIR spectrum of ³²S¹⁶O₂ in the region of the ν_2 band: Line positions, strengths, and pressure broadening widths

- / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2018. – Vol. 210. – P. 141–155.
- [83] First line strength analysis of $^{34}\text{SO}_2$ in the ν_2 region: Isotopic relations for the dipole moment parameters / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2019. – Vol. 229. – P. 166–178.
- [84] The abundance of sulfur dioxide below the clouds of Venus / B. Bezard [et.al] // Geophys. Res. Lett.– 1993. – Vol. 20. – P. 1587–1590.
- [85] Exploring Io's atmospheric composition with APEX: First measurement of $^{34}\text{SO}_2$ and tentative detection of KCl / A. Moullet [et.al] // Astrophys. J.– 2013. – Vol. 776 – No.1. – P. 1–9.
- [86] Variations of sulfur dioxide at the cloud top of Venus's dynamic atmosphere / E. Marcq [et.al] // Nature Geoscience – 2013. – Vol. 6 – P. 25–28.
- [87] Wallace P. J. Volcanic SO_2 emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies / P. J. Wallace // J. Volcanol Geotherm. Res.– 2001. – Vol. 108 – P. 85–106.
- [88] Mankin W. G. Airborne observations of SO_2 , HCl, and O_3 in the stratospheric plume of the Pinatubo Volcano in July 1991 / W. G. Mankin, M. T. Coffey, A. Goldman // Geophys. Res. Lett.– 1992. – Vol. 19 – P. 179–182.
- [89] Pinatubo SO_2 column measurements from Mauna Loa / A. Goldman [et.al] // Geophys. Res. Lett.– 1992. – Vol. 19 – P. 183–186.
- [90] Potential climate impact of Mount Pinatubo eruption / J. Hansen [et.al] // Geophys. Res. Lett.– 1992. – Vol. 19 – P. 215–218.
- [91] Evolution of Pinatubo aerosols near 19 km altitude over western North America / J. Goodman [et.al] // Geophys. Res. Lett.– 1994. – Vol. 21 – P. 1129–1132.

- [92] Self S. The possible effects of large 19th and 20th century volcanic eruptions on Zonal and hemispheric surface temperatures / S. Self, M. R. Rampino, J. J. Barbera // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*– 1981. – Vol. 11 – P. 41–60.
- [93] McCormic M. P. Atmospheric effects of the Mount Pinatubo eruption / M. P. McCormic, L. W. Thompson, C. R. Trepte // *Nature*– 1995. – Vol. 373 – P. 399–404.
- [94] Secroun C. Expressions for vibration–rotation line intensities of near prolate asymmetric molecules: application to SO₂ molecule / C. Secroun, A. Barbe, P. Jouve // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer.* – 1973. – Vol. 13. – P. 1325–1332.
- [95] Intensity of the sulfur dioxide rotational spectrum / R. J. Larkin [et.al] // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer.* – 1981. – Vol. 25. – P. 25–28.
- [96] The $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ band systems of SO₂: Line positions and intensities / W. J. Lafferty [et.al] // *J. Mol. Spectrosc.*– 1996. – Vol. 176. – P. 280–286.
- [97] Sumpf B. Determination of line intensities in the $\nu_1 + \nu_3$ band of SO₂ by applying a tunable diode laser spectrometer / B. Sumpf // *J. Mol. Spectrosc.*– 1997. – Vol. 189. – P. 249–255.
- [98] Sumpf B. Line intensity and self–broadening investigations in the 19 μm ν_2 band of SO₂ / B. Sumpf // *Spectrochim. Acta A.*– 1999. – Vol. 55. – P. 1931–1939.
- [99] Sumpf B. Line intensity and self–broadening investigations in the ν_1 and ν_3 bands of SO₂ / B. Sumpf // *J. Mol. Struct.*– 2001. – Vol. 599. – P. 39–49.
- [100] Study of SO₂ line parameters with a quantum cascade laser spectrometer around 1090 cm^{-1} : Comparison with calculations of the ν_1 and $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ bands of ³²SO₂ and the ν_1 band of ³⁴SO₂ / V. Zeninari [et.al] // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer.* – 2007. – Vol. 105. – P. 312–325.

- [101] Henningsen J. Revised molecular parameters for $^{32}\text{SO}_2$ and $^{34}\text{SO}_2$ from high resolution study of the infrared spectrum in the in the $7 - 8\mu\text{m}$ region / J. Henningsen, A. Barbe, M.-R. De Becker-Barilly // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2008. – Vol. 109. – P. 2491–2510.
- [102] Spectroscopic measurements of SO_2 line parameters in the $9.2\mu\text{m}$ atmospheric region and theoretical determination of self-broadening coefficients / Tasinato N. [et.al.] // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 132. – P. 044315.
- [103] High-resolution analysis of the (000), (010), (100), (001) and (020), (110) and (011) vibrational states of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ / Lafferty W. J. [et.al] // J. Mol. Spectrosc.– 2008. – Vol. 252. – P. 72–76.
- [104] High-resolution rovibrational analysis of vibrational states of A_2 symmetry of the dideuterated methane CH_2D_2 : the levels ν_5 and $\nu_7 + \nu_9$ / O. N. Ulenikov [et.al] // Mol. Phys. – 2006. – Vol. 104. – P. 3371–3386.
- [105] Ziatkova A. G. Study of the high resolution spectrum of the $\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ molecule in the hot $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band // A. G. Ziatkova, O. V. Gromova, O. N. Ulenikov // Russian Phys. J. – 2018. – Vol. 61. – No. 1. – P. 36-40.
- [106] Ziatkova A. G. Study of the quantitative absorption characteristics in the ν_2 band of the $^{34}\text{SO}_2$ molecule / A. G. Ziatkova, Y. B. Morzhikova // Russian Phys. J. – 2018. – Vol. 61. – No. 4. – P. 796-800.
- [107] Fourier transform spectrum of $^{34}\text{SO}_2$ in the region of the ν_2 bending fundamental band / A. G. Ziatkova [et.al] // 25th International conference of high resolution molecular spectroscopy: Book of abstracts. – Bilbao, Spain, 2018. – P. 259.
- [108] Инь И. Исследование колебательно-вращательного спектра молекулы $^{34}\text{SO}_2$ диапазоне $440\text{--}620\text{ см}^{-1}$ / И. Инь, А.Г. Зяцькова // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспекти-

- вы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. – Томск, Россия, 2018. – С. 147-149.
- [109] Зятыкова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы ν_2 диоксида серы / А. Г. Зятыкова, В. А. Замотаева, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. – 2018. – Т. 61. – №.4. – Р. 263-267.
- [110] First rotational analysis of the (111) and (021) vibrational state of $S^{16}O^{18}O$ from the «hot» $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_3$ / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2017. – Vol. 202. – P. 98–103
- [111] Albert S. High-resolution Fourier transform infrared spectroscopy. In: Quack M, Merkt F. Handbook of high-resolution spectroscopy, Vol. 2 / S. Albert, K. Albert-Keppler, M. Quack. – Chichester, NY, Wiley-VCH, 2011. – P. 965–1019.
- [112] O. N. Ulenikov High resolution analysis of the (111) vibrational state of SO_2 / O. N. Ulenikov // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2014. – Vol. 144. – P. 1–10.
- [113] Huang X. Empirical infrared line lists for five SO_2 isotopologues: $^{32/33/34/36}S^{16}O_2$ and $^{32}S^{18}O_2$ / X. Huang, D. W. Schwenke, T. J. Lee // J. Mol. Spectrosc.– 2015. – Vol. 311. – P. 19–24.
- [114] Ulenikov O. N. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO_2 / O. N. Ulenikov [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 2009. – Vol. 257. – P. 137–156.
- [115] Gueye F. First far-infrared high-resolution analysis of the ν_2 band of sulphur dioxide $^{32}S^{16}O^{18}O$ and $^{32}S^{18}O_2$ / Gueye F. [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 2016. – Vol. 114. – P. 2769–2776.

- [116] Ulenikov O. N. Study of the high resolution spectrum of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: The ν_1 and ν_3 bands / O. N. Ulenikov // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transer. – 2016. – Vol. 168. – P. 29–39.
- [117] Belov S. P. High frequency transitions in the rotational spectrum of SO_2 / S. P. Belov [et.al] // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – Vol. 191. – P. 17–27.

Приложение А

Небольшая часть значений интенсивностей линий полосы

ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Таблица А.1 — Интенсивности линий полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^{\text{a)}$	$\delta_{\nu_0}^{\text{б)}$	(расчет.) $S_v^{N\text{B}}$	(проб.) $S_v^{N\text{F}}$	$\delta_{S^{\text{д)}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
46	0	46	45	1	45	539,7532	1	$0,1365 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	-1,9
24	0	24	24	1	23	501,1304	0	$0,1284 \cdot 10^{-20}$	$0,139 \cdot 10^{-20}$	7,6
26	0	26	26	1	25	499,7965	0	$0,1105 \cdot 10^{-20}$	$0,118 \cdot 10^{-20}$	6,4
4	0	4	3	1	3	514,5685	0	$0,9281 \cdot 10^{-21}$	$0,100 \cdot 10^{-20}$	7,2
2	0	2	2	1	1	511,8088	0	$0,1360 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	-1,5
22	0	22	22	1	21	502,4973	0	$0,1478 \cdot 10^{-20}$	$0,154 \cdot 10^{-20}$	4,0
2	0	2	3	1	3	510,1340	0	$0,1095 \cdot 10^{-20}$	$0,104 \cdot 10^{-20}$	-5,3
48	0	48	47	1	47	540,8257	0	$0,1100 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	4,3
42	0	42	43	1	43	487,3881	0	$0,1261 \cdot 10^{-20}$	$0,132 \cdot 10^{-20}$	4,5
40	0	40	41	1	41	488,6305	0	$0,1539 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	5,6
39	1	39	40	0	40	489,2508	0	$0,1691 \cdot 10^{-20}$	$0,164 \cdot 10^{-20}$	-3,1
3	1	3	2	0	2	516,9758	0	$0,1121 \cdot 10^{-20}$	$0,114 \cdot 10^{-20}$	1,7
27	1	27	27	2	26	498,9125	0	$0,1018 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	4,0
4	1	3	5	2	4	505,7057	0	$0,1101 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	5,9
10	1	9	9	2	8	516,3076	0	$0,1197 \cdot 10^{-20}$	$0,116 \cdot 10^{-20}$	-3,2
5	1	5	6	2	4	504,3257	0	$0,9369 \cdot 10^{-21}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	7,2
33	1	33	34	0	34	492,9504	-2	$0,1359 \cdot 10^{-20}$	$0,126 \cdot 10^{-20}$	-7,9
42	1	41	41	2	40	538,5728	0	$0,1533 \cdot 10^{-20}$	$0,151 \cdot 10^{-20}$	-1,5
5	1	5	6	0	6	511,0836	0	$0,1562 \cdot 10^{-20}$	$0,151 \cdot 10^{-20}$	-3,4

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	1	7	9	2	8	503,8226	0	$0,1552 \cdot 10^{-20}$	$0,164 \cdot 10^{-20}$	5,4
6	1	5	7	2	6	504,7157	0	$0,1324 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	7,4
5	1	5	5	2	4	508,2237	0	$0,1290 \cdot 10^{-20}$	$0,133 \cdot 10^{-20}$	3,0
43	1	43	44	0	44	486,7655	0	$0,1136 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-7,2
22	1	21	22	0	22	524,4097	0	$0,1444 \cdot 10^{-20}$	$0,146 \cdot 10^{-20}$	1,1
12	1	11	11	2	10	518,0637	0	$0,1591 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	1,8
26	1	25	26	0	26	526,9946	0	$0,1077 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	4,7
30	1	29	30	2	28	500,3851	0	$0,1500 \cdot 10^{-20}$	$0,159 \cdot 10^{-20}$	5,7
32	1	31	32	2	30	498,9162	0	$0,1233 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	1,4
24	1	23	24	0	24	525,7234	0	$0,1253 \cdot 10^{-20}$	$0,124 \cdot 10^{-20}$	-1,0
45	1	45	44	0	44	539,2153	0	$0,1513 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	2,4
40	1	39	41	2	40	488,4045	0	$0,1168 \cdot 10^{-20}$	$0,109 \cdot 10^{-20}$	-7,2
23	1	23	23	2	22	501,2511	0	$0,1362 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	3,4
43	2	42	42	1	41	539,1338	0	$0,1400 \cdot 10^{-20}$	$0,138 \cdot 10^{-20}$	-1,4
9	2	8	10	1	9	510,9313	0	$0,1095 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	8,0
16	2	14	15	3	13	517,4878	0	$0,1162 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	7,0
37	2	36	38	1	37	490,2515	0	$0,1519 \cdot 10^{-20}$	$0,149 \cdot 10^{-20}$	-1,9
11	2	10	12	1	11	509,1620	0	$0,1433 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	4,5
30	2	28	30	1	29	526,6881	0	$0,1447 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	3,5
7	2	6	6	1	5	522,5365	0	$0,1399 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	2,2
9	2	8	10	3	7	498,9041	0	$0,1521 \cdot 10^{-20}$	$0,152 \cdot 10^{-20}$	-0,1
38	2	36	37	3	35	536,9846	0	$0,1493 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	2,4
5	2	4	6	3	3	501,6043	0	$0,1429 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	6,6
6	2	4	6	3	3	505,4994	0	$0,1456 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	4,8
8	2	6	9	3	7	499,8673	0	$0,1554 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	-1,6

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
32	2	30	33	3	31	492,0186	0	$0,1426 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	-1,1
18	2	16	19	3	17	495,8443	0	$0,1603 \cdot 10^{-20}$	$0,154 \cdot 10^{-20}$	-4,1
29	2	28	29	3	27	499,7249	0	$0,1589 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	-2,5
23	2	22	23	1	23	525,6629	0	$0,1332 \cdot 10^{-20}$	$0,140 \cdot 10^{-20}$	4,9
5	2	4	5	1	5	519,0264	0	$0,1280 \cdot 10^{-20}$	$0,140 \cdot 10^{-20}$	8,6
12	2	10	13	3	11	497,8660	0	$0,1604 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	-2,8
6	2	4	7	3	5	501,0367	0	$0,1481 \cdot 10^{-20}$	$0,140 \cdot 10^{-20}$	-5,8
40	2	38	39	3	37	538,2196	0	$0,1304 \cdot 10^{-20}$	$0,139 \cdot 10^{-20}$	6,2
20	2	18	19	3	17	521,5103	0	$0,1471 \cdot 10^{-20}$	$0,159 \cdot 10^{-20}$	7,5
16	2	14	17	3	15	496,4031	0	$0,1601 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	-0,1
24	2	22	25	3	23	494,4948	0	$0,1632 \cdot 10^{-20}$	$0,164 \cdot 10^{-20}$	0,5
19	2	18	19	1	19	523,6111	0	$0,1685 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	-3,4
36	2	34	35	3	33	535,6904	0	$0,1670 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	-2,5
45	2	44	44	1	43	540,2320	0	$0,1155 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	2,9
18	2	16	17	3	15	519,4680	0	$0,1316 \cdot 10^{-20}$	$0,136 \cdot 10^{-20}$	3,2
38	2	36	38	3	35	498,6003	0	$0,9220 \cdot 10^{-21}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	8,7
6	2	4	5	1	5	522,9216	0	$0,9835 \cdot 10^{-21}$	$0,103 \cdot 10^{-20}$	4,5
13	2	12	14	3	11	495,8313	0	$0,1343 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	-0,2
27	2	26	27	1	27	527,8591	0	$0,9924 \cdot 10^{-21}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	5,5
4	2	2	5	3	3	502,2721	0	$0,1381 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	-5,4
5	2	4	5	3	3	505,4309	0	$0,1157 \cdot 10^{-20}$	$0,112 \cdot 10^{-20}$	-3,3
15	2	14	16	3	13	494,0325	-1	$0,1151 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	-1,9
31	2	30	31	3	29	498,6518	0	$0,1334 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	-3,4
41	2	40	42	1	41	487,8071	0	$0,1061 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	7,7
25	2	24	25	1	25	526,7489	0	$0,1158 \cdot 10^{-20}$	$0,128 \cdot 10^{-20}$	9,5

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
36	2	34	37	3	35	490,1425	0	$0,1150 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	0,0
5	2	4	4	1	3	521,5543	0	$0,1143 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	0,6
4	2	2	4	1	3	518,3955	0	$0,1210 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	-5,5
42	2	40	41	3	39	539,4126	0	$0,1117 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	4,5
11	2	10	12	3	9	497,4363	0	$0,1469 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	0,7
33	2	32	33	3	31	497,5249	0	$0,1103 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	5,7
36	2	34	36	3	33	500,2065	0	$0,1181 \cdot 10^{-20}$	$0,118 \cdot 10^{-20}$	-0,1
15	3	13	16	2	14	509,9825	0	$0,1008 \cdot 10^{-20}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	4,0
7	3	5	6	2	4	526,5144	0	$0,1558 \cdot 10^{-20}$	$0,161 \cdot 10^{-20}$	3,2
16	3	13	15	2	14	533,4206	0	$0,1324 \cdot 10^{-20}$	$0,138 \cdot 10^{-20}$	4,1
16	3	13	17	4	14	491,8617	0	$0,1639 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	-1,2
18	3	15	19	4	16	490,8955	0	$0,1519 \cdot 10^{-20}$	$0,142 \cdot 10^{-20}$	-7,0
29	3	27	29	2	28	527,4572	0	$0,1542 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	5,4
34	3	31	34	2	32	525,5460	0	$0,1443 \cdot 10^{-20}$	$0,152 \cdot 10^{-20}$	5,1
6	3	3	5	2	4	525,9527	0	$0,1490 \cdot 10^{-20}$	$0,152 \cdot 10^{-20}$	2,0
14	3	11	13	2	12	531,6506	0	$0,1512 \cdot 10^{-20}$	$0,164 \cdot 10^{-20}$	7,8
17	3	15	18	4	14	490,6827	0	$0,1533 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	-3,6
12	3	9	11	2	10	530,0703	0	$0,1621 \cdot 10^{-20}$	$0,164 \cdot 10^{-20}$	1,2
5	3	3	4	2	2	525,2901	0	$0,1427 \cdot 10^{-20}$	$0,145 \cdot 10^{-20}$	1,6
37	3	35	38	2	36	490,1916	0	$0,1073 \cdot 10^{-20}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	-6,2
39	3	37	38	2	36	538,0557	0	$0,1402 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	4,6
32	3	29	31	4	28	529,4738	0	$0,9782 \cdot 10^{-21}$	$0,102 \cdot 10^{-20}$	4,1
6	3	3	6	2	4	522,0548	0	$0,1437 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	2,2
26	3	23	27	4	24	488,5799	0	$0,1042 \cdot 10^{-20}$	$0,104 \cdot 10^{-20}$	-0,2
19	3	17	20	2	18	505,9195	0	$0,1238 \cdot 10^{-20}$	$0,116 \cdot 10^{-20}$	-6,7

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35	3	33	36	2	34	491,5367	0	$0,1223 \cdot 10^{-20}$	$0,123 \cdot 10^{-20}$	0,6
41	3	39	40	2	38	539,0980	0	$0,1211 \cdot 10^{-20}$	$0,124 \cdot 10^{-20}$	2,3
21	3	19	22	2	20	503,8342	0	$0,1347 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	8,4
20	3	17	21	4	18	490,0809	0	$0,1389 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	-6,0
33	3	31	33	2	32	529,5365	0	$0,1066 \cdot 10^{-20}$	$0,108 \cdot 10^{-20}$	1,3
31	3	29	32	2	30	494,4692	0	$0,1466 \cdot 10^{-20}$	$0,145 \cdot 10^{-20}$	-1,1
43	3	41	42	2	40	540,1674	0	$0,1027 \cdot 10^{-20}$	$0,111 \cdot 10^{-20}$	7,5
5	3	3	5	2	4	522,1289	0	$0,1144 \cdot 10^{-20}$	$0,116 \cdot 10^{-20}$	1,4
24	3	21	25	4	22	488,9387	0	$0,1143 \cdot 10^{-20}$	$0,112 \cdot 10^{-20}$	-2,1
33	3	31	34	2	32	492,9543	0	$0,1359 \cdot 10^{-20}$	$0,126 \cdot 10^{-20}$	-7,9
21	3	19	22	4	18	487,6266	0	$0,1162 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	-2,8
18	3	15	17	2	16	535,4402	0	$0,1083 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	4,2
25	3	23	26	2	24	499,7687	0	$0,1516 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	2,2
33	3	31	33	4	30	499,1225	0	$0,1481 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	-0,7
29	3	27	30	2	28	496,1043	0	$0,1533 \cdot 10^{-20}$	$0,157 \cdot 10^{-20}$	2,4
27	3	25	28	2	26	497,8724	0	$0,1549 \cdot 10^{-20}$	$0,158 \cdot 10^{-20}$	2,0
22	3	19	23	4	20	489,4310	0	$0,1260 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	-5,9
23	3	21	24	2	22	501,7690	0	$0,1443 \cdot 10^{-20}$	$0,142 \cdot 10^{-20}$	-1,6
15	3	13	16	4	12	492,0581	0	$0,1668 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	-4,2
22	4	18	21	3	19	540,1851	0	$0,1405 \cdot 10^{-20}$	$0,139 \cdot 10^{-20}$	-1,1
38	4	34	38	3	35	524,3699	0	$0,1255 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	-7,3
20	4	16	19	3	17	538,6283	0	$0,1612 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	1,1
25	4	22	26	5	21	482,6256	0	$0,1077 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	6,3
25	4	22	24	3	21	538,8174	0	$0,1411 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	1,3
19	4	16	20	5	15	486,5730	0	$0,1587 \cdot 10^{-20}$	$0,159 \cdot 10^{-20}$	0,2

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
33	4	30	32	3	29	539,7250	0	$0,1092 \cdot 10^{-20}$	$0,109 \cdot 10^{-20}$	-0,2
27	4	24	26	3	23	539,1437	0	$0,1311 \cdot 10^{-20}$	$0,135 \cdot 10^{-20}$	2,9
29	4	26	28	3	25	539,3746	0	$0,1227 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	1,8
37	4	34	37	3	35	530,1811	0	$0,9507 \cdot 10^{-21}$	$0,103 \cdot 10^{-20}$	7,7
37	4	34	36	3	33	540,2450	0	$0,9588 \cdot 10^{-21}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	8,7
38	4	34	38	5	33	503,5032	0	$0,1383 \cdot 10^{-20}$	$0,142 \cdot 10^{-20}$	2,6
40	4	36	40	5	35	503,6022	-1	$0,1164 \cdot 10^{-20}$	$0,127 \cdot 10^{-20}$	8,3
20	4	16	21	5	17	486,0927	0	$0,1514 \cdot 10^{-20}$	$0,149 \cdot 10^{-20}$	-1,6
21	4	18	22	5	17	485,2903	0	$0,1427 \cdot 10^{-20}$	$0,135 \cdot 10^{-20}$	-5,7
6	4	2	6	3	3	525,6650	0	$0,1125 \cdot 10^{-20}$	$0,112 \cdot 10^{-20}$	-0,4
31	4	28	30	3	27	539,5527	0	$0,1156 \cdot 10^{-20}$	$0,128 \cdot 10^{-20}$	9,7
33	4	30	33	3	31	528,4595	0	$0,1427 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	-6,5
33	4	30	33	5	29	498,8436	0	$0,1594 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	-2,8
21	4	18	20	3	17	537,7463	0	$0,1651 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	-5,8
40	5	35	40	4	36	524,3405	0	$0,1104 \cdot 10^{-20}$	$0,111 \cdot 10^{-20}$	0,5
26	5	21	25	4	22	545,7068	0	$0,1339 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	6,4
35	5	31	35	4	32	529,6263	0	$0,1299 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	3,1
8	5	3	8	6	2	496,3844	0	$0,1017 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	4,1
7	5	3	7	4	4	529,2885	0	$0,1071 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-1,0
28	5	23	27	4	24	547,0985	0	$0,1141 \cdot 10^{-20}$	$0,114 \cdot 10^{-20}$	-0,1
27	5	23	26	4	22	545,2462	0	$0,1279 \cdot 10^{-20}$	$0,133 \cdot 10^{-20}$	3,8
38	5	33	38	4	34	524,4771	0	$0,1313 \cdot 10^{-20}$	$0,133 \cdot 10^{-20}$	1,3
24	5	19	25	6	20	480,5097	0	$0,1257 \cdot 10^{-20}$	$0,132 \cdot 10^{-20}$	4,8
33	5	29	33	4	30	529,3200	0	$0,1532 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	-3,5
20	5	15	21	6	16	482,9899	0	$0,1588 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	0,8

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
38	5	33	38	6	32	498,7955	0	$0,1045 \cdot 10^{-20}$	$0,109 \cdot 10^{-20}$	4,1
27	5	23	28	6	22	478,5808	0	$0,1007 \cdot 10^{-20}$	$0,110 \cdot 10^{-20}$	8,5
22	5	17	23	6	18	481,7396	0	$0,1425 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	3,1
21	5	17	22	6	16	482,3500	0	$0,1507 \cdot 10^{-20}$	$0,146 \cdot 10^{-20}$	-3,2
36	5	31	36	6	30	498,1498	0	$0,1213 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	6,0
26	5	21	27	6	22	479,3109	0	$0,1091 \cdot 10^{-20}$	$0,116 \cdot 10^{-20}$	5,9
8	5	3	8	4	4	529,2827	0	$0,1334 \cdot 10^{-20}$	$0,128 \cdot 10^{-20}$	-4,2
25	5	21	26	6	20	479,8355	0	$0,1172 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	1,5
19	5	15	20	6	14	483,6156	0	$0,1666 \cdot 10^{-20}$	$0,159 \cdot 10^{-20}$	-4,8
34	5	29	34	6	28	497,6258	0	$0,1395 \cdot 10^{-20}$	$0,144 \cdot 10^{-20}$	3,1
29	5	25	28	4	24	545,9229	0	$0,1108 \cdot 10^{-20}$	$0,114 \cdot 10^{-20}$	2,8
32	5	27	32	6	26	497,2270	0	$0,1584 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	-2,2
30	5	25	29	4	26	548,6140	0	$0,9413 \cdot 10^{-21}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	6,8
36	5	31	36	4	32	524,8795	0	$0,1507 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	3,4
24	5	19	23	4	20	544,3942	0	$0,1530 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	1,9
23	5	19	24	6	18	481,0905	0	$0,1341 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	-0,1
37	5	33	37	4	34	530,0426	0	$0,1079 \cdot 10^{-20}$	$0,103 \cdot 10^{-20}$	-4,8
31	5	27	30	4	26	546,4150	0	$0,9510 \cdot 10^{-21}$	$0,100 \cdot 10^{-20}$	4,9
30	6	24	29	5	25	551,6686	0	$0,1089 \cdot 10^{-20}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	-1,8
26	6	20	25	5	21	549,2510	0	$0,1446 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	9,6
32	6	26	32	5	27	531,6738	0	$0,1516 \cdot 10^{-20}$	$0,151 \cdot 10^{-20}$	-0,4
35	6	30	35	5	31	532,1772	0	$0,1218 \cdot 10^{-20}$	$0,126 \cdot 10^{-20}$	3,3
27	6	22	26	5	21	549,7492	0	$0,1358 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	5,0
38	6	32	38	5	33	529,8869	0	$0,9895 \cdot 10^{-21}$	$0,102 \cdot 10^{-20}$	3,0
33	6	28	33	5	29	532,2333	0	$0,1410 \cdot 10^{-20}$	$0,154 \cdot 10^{-20}$	8,4

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{NВ)}$	(проб.) $S_v^{NГ)}$	$\delta_{S^д)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
26	6	20	27	7	21	476,2935	0	$0,1108 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-4,5
25	6	20	26	7	19	476,9189	0	$0,1189 \cdot 10^{-20}$	$0,124 \cdot 10^{-20}$	4,1
9	6	4	9	5	5	532,9703	0	$0,1235 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	7,8
22	6	16	23	7	17	478,8227	0	$0,1440 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	2,7
33	6	28	33	7	27	493,7255	0	$0,1294 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	1,2
36	6	30	36	5	31	530,6095	0	$0,1153 \cdot 10^{-20}$	$0,116 \cdot 10^{-20}$	0,6
28	6	22	27	5	23	550,4573	0	$0,1266 \cdot 10^{-20}$	$0,127 \cdot 10^{-20}$	0,3
30	6	24	30	5	25	532,0250	0	$0,1702 \cdot 10^{-20}$	$0,161 \cdot 10^{-20}$	-5,7
11	6	6	11	5	7	532,9563	0	$0,1631 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	-0,7
25	6	20	24	5	19	548,5985	0	$0,1536 \cdot 10^{-20}$	$0,154 \cdot 10^{-20}$	0,3
34	6	28	34	5	29	531,2069	0	$0,1330 \cdot 10^{-20}$	$0,139 \cdot 10^{-20}$	4,3
21	6	16	22	7	15	479,4592	0	$0,1523 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	-3,6
29	6	24	28	5	23	550,8483	0	$0,1180 \cdot 10^{-20}$	$0,123 \cdot 10^{-20}$	4,1
24	6	18	25	7	19	477,5537	0	$0,1273 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	-7,0
31	6	26	31	5	27	532,3177	0	$0,1603 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	-2,8
24	6	18	23	5	19	548,0411	0	$0,1623 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	-4,0
23	6	18	24	7	17	478,1860	0	$0,1356 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	-5,1
35	7	29	35	6	30	535,9318	0	$0,1073 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	8,3
25	7	19	24	6	18	552,4596	0	$0,1546 \cdot 10^{-20}$	$0,149 \cdot 10^{-20}$	-3,8
21	7	15	22	8	14	476,6707	0	$0,1495 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	4,2
30	7	23	30	6	24	536,2148	0	$0,1489 \cdot 10^{-20}$	$0,157 \cdot 10^{-20}$	5,2
19	7	13	20	8	12	477,9565	0	$0,1657 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	-3,6
29	7	23	29	6	24	536,2933	0	$0,1570 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	3,1
24	7	17	23	6	18	551,8495	0	$0,1633 \cdot 10^{-20}$	$0,165 \cdot 10^{-20}$	1,0
11	7	5	11	8	4	490,7546	0	$0,1020 \cdot 10^{-20}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	-1,0

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{NВ)}$	(проб.) $S_v^{NГ)}$	$\delta_{S^д)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35	7	29	35	8	28	490,8415	0	$0,9766 \cdot 10^{-21}$	$0,102 \cdot 10^{-20}$	4,3
10	7	3	10	6	4	536,7195	0	$0,1116 \cdot 10^{-20}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	-6,3
26	7	19	27	8	20	473,4684	0	$0,1086 \cdot 10^{-20}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	-1,5
31	7	25	30	6	24	556,0471	1	$0,1029 \cdot 10^{-20}$	$0,108 \cdot 10^{-20}$	4,7
30	7	23	29	6	24	555,4822	0	$0,1112 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	1,6
33	7	27	33	6	28	536,0654	0	$0,1239 \cdot 10^{-20}$	$0,114 \cdot 10^{-20}$	-8,7
33	7	27	33	8	26	490,7957	0	$0,1126 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	2,1
32	7	25	32	8	24	490,7803	0	$0,1201 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	8,3
25	7	19	26	8	18	474,1068	0	$0,1167 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	1,9
29	7	23	28	6	22	554,8703	0	$0,1197 \cdot 10^{-20}$	$0,126 \cdot 10^{-20}$	5,0
31	7	25	31	8	24	490,7614	0	$0,1276 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	1,1
32	7	25	32	6	26	536,0716	0	$0,1323 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	-2,6
23	7	17	24	8	16	475,3872	0	$0,1330 \cdot 10^{-20}$	$0,133 \cdot 10^{-20}$	0,0
28	7	21	27	6	22	554,2827	0	$0,1283 \cdot 10^{-20}$	$0,133 \cdot 10^{-20}$	3,5
13	7	7	13	8	6	490,7446	0	$0,1337 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	0,2
29	7	23	29	8	22	490,7371	0	$0,1421 \cdot 10^{-20}$	$0,136 \cdot 10^{-20}$	-4,5
27	7	21	26	6	20	553,6729	0	$0,1371 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	2,8
31	7	25	31	6	26	536,1866	0	$0,1407 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	0,2
14	7	7	14	8	6	490,7396	0	$0,1459 \cdot 10^{-20}$	$0,142 \cdot 10^{-20}$	-2,7
12	7	5	12	6	6	536,7066	0	$0,1468 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	-2,7
11	7	5	11	6	6	536,7136	0	$0,1305 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	8,7
26	7	19	25	6	20	553,0716	0	$0,1459 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	0,7
21	8	14	22	9	13	473,9773	0	$0,1435 \cdot 10^{-20}$	$0,138 \cdot 10^{-20}$	-4,0
29	8	22	28	7	21	558,7707	0	$0,1169 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	1,8
28	8	20	27	7	21	558,1607	0	$0,1253 \cdot 10^{-20}$	$0,128 \cdot 10^{-20}$	2,1

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	8	16	25	9	17	472,0434	0	$0,1194 \cdot 10^{-20}$	$0,114 \cdot 10^{-20}$	-4,7
28	8	20	28	7	21	540,2502	0	$0,1429 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	3,4
23	8	16	24	9	15	472,6877	0	$0,1274 \cdot 10^{-20}$	$0,130 \cdot 10^{-20}$	2,0
14	8	6	13	9	5	496,9823	0	$0,1399 \cdot 10^{-21}$	$0,130 \cdot 10^{-21}$	-7,6
32	8	24	32	7	25	540,0898	0	$0,1149 \cdot 10^{-20}$	$0,112 \cdot 10^{-20}$	-2,6
25	8	18	26	9	17	471,3996	0	$0,1116 \cdot 10^{-20}$	$0,110 \cdot 10^{-20}$	-1,5
11	8	4	11	7	5	540,5277	0	$0,9865 \cdot 10^{-21}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	7,8
15	8	8	15	9	7	488,0503	0	$0,1260 \cdot 10^{-20}$	$0,132 \cdot 10^{-20}$	4,5
33	8	26	33	7	27	540,0452	0	$0,1076 \cdot 10^{-20}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	-0,6
14	8	6	14	7	7	540,5079	0	$0,1410 \cdot 10^{-20}$	$0,144 \cdot 10^{-20}$	2,1
26	8	18	27	9	19	470,7562	0	$0,1039 \cdot 10^{-20}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	1,0
13	8	6	13	9	5	488,0626	0	$0,1033 \cdot 10^{-20}$	$0,104 \cdot 10^{-20}$	0,7
32	8	24	32	9	23	488,0017	0	$0,1034 \cdot 10^{-20}$	$0,103 \cdot 10^{-20}$	-0,4
31	8	24	30	7	23	559,9835	0	$0,1007 \cdot 10^{-20}$	$0,103 \cdot 10^{-20}$	2,2
34	8	26	34	7	27	539,9860	0	$0,1003 \cdot 10^{-20}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	0,7
27	8	20	28	9	19	470,1135	0	$0,9637 \cdot 10^{-21}$	$0,100 \cdot 10^{-20}$	3,6
24	8	16	24	9	15	488,0002	0	$0,1460 \cdot 10^{-20}$	$0,145 \cdot 10^{-20}$	-0,7
23	8	16	23	7	17	540,3846	0	$0,1679 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	-3,6
26	8	18	25	7	19	556,9328	0	$0,1423 \cdot 10^{-20}$	$0,136 \cdot 10^{-20}$	-4,6
17	8	10	17	7	11	540,4793	0	$0,1643 \cdot 10^{-20}$	$0,161 \cdot 10^{-20}$	-2,0
18	8	10	18	9	9	488,0315	0	$0,1455 \cdot 10^{-20}$	$0,138 \cdot 10^{-20}$	-5,4
16	8	8	16	7	9	540,4899	0	$0,1584 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	1,0
25	8	18	25	7	19	540,3383	0	$0,1600 \cdot 10^{-20}$	$0,158 \cdot 10^{-20}$	-1,3
21	8	14	21	9	13	488,0141	0	$0,1511 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	3,1
27	8	20	27	7	21	540,2825	0	$0,1491 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	4,4

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	8	16	23	7	17	555,6970	0	$0,1593 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	-2,8
30	8	22	30	7	23	540,1769	0	$0,1293 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	8,3
26	8	18	26	7	19	540,3114	0	$0,1549 \cdot 10^{-20}$	$0,145 \cdot 10^{-20}$	-6,8
22	8	14	23	9	15	473,3323	0	$0,1354 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	4,0
23	8	16	23	9	15	488,0043	0	$0,1487 \cdot 10^{-20}$	$0,155 \cdot 10^{-20}$	4,1
17	8	10	17	9	9	488,0378	0	$0,1407 \cdot 10^{-20}$	$0,141 \cdot 10^{-20}$	0,2
20	8	12	21	9	13	474,6223	0	$0,1515 \cdot 10^{-20}$	$0,154 \cdot 10^{-20}$	1,6
20	8	12	20	9	11	488,0197	0	$0,1506 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	-2,4
25	8	18	24	7	17	556,3158	0	$0,1508 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	1,4
27	8	20	26	7	19	557,5476	0	$0,1338 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	9,0
15	8	8	15	7	9	540,4994	0	$0,1507 \cdot 10^{-20}$	$0,151 \cdot 10^{-20}$	0,2
19	8	12	20	9	11	475,2675	0	$0,1595 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	-8,5
14	8	6	14	9	5	488,0565	0	$0,1157 \cdot 10^{-20}$	$0,123 \cdot 10^{-20}$	5,9
31	8	24	31	7	25	540,1374	0	$0,1221 \cdot 10^{-20}$	$0,121 \cdot 10^{-20}$	-0,9
13	8	6	13	7	7	540,5153	0	$0,1292 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	-3,4
20	9	11	21	10	12	472,0206	0	$0,1427 \cdot 10^{-20}$	$0,135 \cdot 10^{-20}$	-5,7
23	9	15	23	8	16	544,2810	0	$0,1426 \cdot 10^{-20}$	$0,143 \cdot 10^{-20}$	0,3
23	9	15	24	10	14	470,0808	0	$0,1195 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	4,4
18	9	9	19	10	10	473,3134	0	$0,1581 \cdot 10^{-20}$	$0,165 \cdot 10^{-20}$	4,2
24	9	15	24	8	16	544,2639	0	$0,1400 \cdot 10^{-20}$	$0,137 \cdot 10^{-20}$	-2,2
22	9	13	22	10	12	485,4012	0	$0,1254 \cdot 10^{-20}$	$0,118 \cdot 10^{-20}$	-6,3
15	9	7	15	8	8	544,3727	0	$0,1213 \cdot 10^{-20}$	$0,127 \cdot 10^{-20}$	4,5
26	9	17	26	8	18	544,2250	1	$0,1323 \cdot 10^{-20}$	$0,127 \cdot 10^{-20}$	-4,2
17	9	9	17	8	10	544,3561	1	$0,1354 \cdot 10^{-20}$	$0,128 \cdot 10^{-20}$	-5,8
25	9	17	25	10	16	485,3801	0	$0,1198 \cdot 10^{-20}$	$0,126 \cdot 10^{-20}$	4,9

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{NВ)}$	(проб.) $S_v^{NГ)}$	$\delta_{S^д)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
28	9	19	27	8	20	562,0695	0	$0,1191 \cdot 10^{-20}$	$0,116 \cdot 10^{-20}$	-2,7
29	9	21	28	8	20	562,6862	1	$0,1112 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	3,3
24	9	15	25	10	16	469,4343	0	$0,1119 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	2,7
21	9	13	21	8	14	544,3109	0	$0,1451 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	3,3
30	9	21	30	8	22	544,1247	0	$0,1109 \cdot 10^{-20}$	$0,121 \cdot 10^{-20}$	8,3
29	9	21	29	8	22	544,1529	1	$0,1168 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	-3,4
25	9	17	24	8	16	560,2097	1	$0,1437 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	6,1
14	9	5	14	8	6	544,3798	0	$0,1114 \cdot 10^{-20}$	$0,112 \cdot 10^{-20}$	0,5
24	9	15	24	10	14	485,3868	0	$0,1225 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	5,0
17	9	9	18	10	8	473,9595	0	$0,1657 \cdot 10^{-20}$	$0,153 \cdot 10^{-20}$	-8,3
21	9	13	22	10	12	471,3740	0	$0,1349 \cdot 10^{-20}$	$0,130 \cdot 10^{-20}$	-3,8
23	9	15	22	8	14	558,9631	0	$0,1600 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	0,0
19	9	11	20	10	10	472,6671	0	$0,1504 \cdot 10^{-20}$	$0,142 \cdot 10^{-20}$	-5,9
17	9	9	17	10	8	485,4390	0	$0,1132 \cdot 10^{-20}$	$0,111 \cdot 10^{-20}$	-2,0
24	9	15	23	8	16	559,5870	1	$0,1519 \cdot 10^{-20}$	$0,152 \cdot 10^{-20}$	0,1
22	9	13	22	8	14	544,2967	0	$0,1444 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	7,4
27	9	19	26	8	18	561,4510	0	$0,1272 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	2,9
15	9	7	15	10	6	485,4537	0	$0,9808 \cdot 10^{-21}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	8,3
28	9	19	28	8	20	544,1789	0	$0,1224 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	2,1
16	9	7	16	10	6	485,4464	0	$0,1065 \cdot 10^{-20}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	0,5
19	9	11	19	10	10	485,4239	0	$0,1220 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	-2,5
25	9	17	26	10	16	468,7879	0	$0,1045 \cdot 10^{-20}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	2,3
26	9	17	25	8	18	560,8311	1	$0,1354 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	8,5
28	9	19	28	10	18	485,3624	0	$0,1082 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-2,1
19	9	11	19	8	12	544,3357	0	$0,1430 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	4,7

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{N_B}$	(проб.) $S_v^{N_T}$	δ_{S^d}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25	9	17	25	8	18	544,2452	0	$0,1365 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	7,8
20	9	11	20	10	10	485,4163	0	$0,1243 \cdot 10^{-20}$	$0,120 \cdot 10^{-20}$	-3,6
31	9	23	31	8	24	544,0943	0	$0,1048 \cdot 10^{-20}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	0,2
30	9	21	29	8	22	563,3013	0	$0,1034 \cdot 10^{-20}$	$0,104 \cdot 10^{-20}$	0,6
22	9	13	23	10	14	470,7274	0	$0,1272 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	-6,9
27	9	19	27	10	18	485,3678	0	$0,1126 \cdot 10^{-20}$	$0,104 \cdot 10^{-20}$	-8,3
21	9	13	21	10	12	485,4087	0	$0,1254 \cdot 10^{-20}$	$0,124 \cdot 10^{-20}$	-1,1
18	9	9	18	10	8	485,4315	0	$0,1183 \cdot 10^{-20}$	$0,122 \cdot 10^{-20}$	3,0
23	9	15	23	10	14	485,3939	0	$0,1244 \cdot 10^{-20}$	$0,121 \cdot 10^{-20}$	-2,8
18	9	9	18	8	10	544,3464	0	$0,1400 \cdot 10^{-20}$	$0,135 \cdot 10^{-20}$	-3,7
20	9	11	20	8	12	544,3239	0	$0,1447 \cdot 10^{-20}$	$0,145 \cdot 10^{-20}$	0,2
21	10	12	21	9	13	548,2449	0	$0,1200 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	-0,8
20	10	10	20	9	11	548,2557	0	$0,1190 \cdot 10^{-20}$	$0,122 \cdot 10^{-20}$	2,5
23	10	14	23	11	13	482,8750	0	$0,1021 \cdot 10^{-20}$	$0,112 \cdot 10^{-20}$	8,8
20	10	10	21	11	11	469,5065	0	$0,1318 \cdot 10^{-20}$	$0,128 \cdot 10^{-20}$	-3,0
25	10	16	25	9	17	548,1915	0	$0,1145 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	2,1
18	10	8	18	9	9	548,2745	1	$0,1134 \cdot 10^{-20}$	$0,117 \cdot 10^{-20}$	3,1
22	10	12	23	11	13	468,2111	0	$0,1172 \cdot 10^{-20}$	$0,121 \cdot 10^{-20}$	3,1
26	10	16	26	9	17	548,1752	0	$0,1113 \cdot 10^{-20}$	$0,105 \cdot 10^{-20}$	-6,0
18	10	8	18	11	7	482,9195	0	$0,9361 \cdot 10^{-21}$	$0,100 \cdot 10^{-20}$	6,4
17	10	8	17	9	9	548,2827	0	$0,1086 \cdot 10^{-20}$	$0,118 \cdot 10^{-20}$	8,0
23	10	14	24	11	13	467,5632	0	$0,1099 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-3,7
27	10	18	26	9	17	565,3954	0	$0,1185 \cdot 10^{-20}$	$0,114 \cdot 10^{-20}$	-3,9
28	10	18	27	9	19	566,0175	0	$0,1109 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-4,6
24	10	14	24	9	15	548,2065	0	$0,1171 \cdot 10^{-20}$	$0,110 \cdot 10^{-20}$	-6,5

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^{a)}$	$\delta_{\nu_0}^{б)}$	(расчет.) $S_v^{NВ)}$	(проб.) $S_v^{NГ)}$	$\delta_{S^д)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
22	10	12	22	9	13	548,2332	0	$0,1200 \cdot 10^{-20}$	$0,120 \cdot 10^{-20}$	0,0
21	10	12	22	11	11	468,8589	0	$0,1245 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	-4,6
16	10	6	17	11	7	472,0942	0	$0,1613 \cdot 10^{-20}$	$0,159 \cdot 10^{-20}$	-1,4
19	10	10	20	11	9	470,1538	0	$0,1392 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	-6,3
20	10	10	20	11	9	482,9019	0	$0,1003 \cdot 10^{-20}$	$0,107 \cdot 10^{-20}$	6,3
24	10	14	24	11	13	482,8659	0	$0,1009 \cdot 10^{-20}$	$0,108 \cdot 10^{-20}$	6,6
25	10	16	24	9	15	564,1483	1	$0,1340 \cdot 10^{-20}$	$0,136 \cdot 10^{-20}$	1,5
17	10	8	18	11	7	471,4477	0	$0,1540 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	-2,7
22	10	12	21	9	13	562,2700	1	$0,1572 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	-4,8
27	10	18	27	9	19	548,1575	0	$0,1075 \cdot 10^{-20}$	$0,102 \cdot 10^{-20}$	-5,4
21	10	12	20	9	11	561,6422	0	$0,1648 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	-1,1
23	10	14	23	9	15	548,2204	0	$0,1190 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	-5,3
29	10	20	28	9	19	566,6382	0	$0,1034 \cdot 10^{-20}$	$0,100 \cdot 10^{-20}$	-3,4
18	10	8	19	11	9	470,8009	0	$0,1466 \cdot 10^{-20}$	$0,138 \cdot 10^{-20}$	-6,2
15	10	6	16	11	5	472,7403	0	$0,1686 \cdot 10^{-20}$	$0,159 \cdot 10^{-20}$	-6,0
26	10	16	25	9	17	564,7724	1	$0,1262 \cdot 10^{-20}$	$0,126 \cdot 10^{-20}$	-0,2
24	10	14	23	9	15	563,5231	0	$0,1418 \cdot 10^{-20}$	$0,134 \cdot 10^{-20}$	-5,8
23	10	14	22	9	13	562,8970	0	$0,1496 \cdot 10^{-20}$	$0,148 \cdot 10^{-20}$	-1,1
19	10	10	19	9	11	548,2655	0	$0,1169 \cdot 10^{-20}$	$0,109 \cdot 10^{-20}$	-7,2
21	10	12	21	11	11	482,8931	0	$0,1019 \cdot 10^{-20}$	$0,100 \cdot 10^{-20}$	-1,9
21	11	11	20	10	10	565,6201	0	$0,1516 \cdot 10^{-20}$	$0,163 \cdot 10^{-20}$	7,0
26	11	15	25	10	16	568,7582	0	$0,1154 \cdot 10^{-20}$	$0,111 \cdot 10^{-20}$	-4,0
22	11	11	21	10	12	566,2491	0	$0,1445 \cdot 10^{-20}$	$0,137 \cdot 10^{-20}$	-5,5
27	11	17	26	10	16	569,3835	0	$0,1082 \cdot 10^{-20}$	$0,109 \cdot 10^{-20}$	0,7
15	11	5	16	12	4	470,3154	0	$0,1545 \cdot 10^{-20}$	$0,149 \cdot 10^{-20}$	-3,7

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{NВ)}$	(проб.) $S_v^{NГ)}$	$\delta_{S^Д)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
17	11	7	18	12	6	469,0220	0	$0,1405 \cdot 10^{-20}$	$0,136 \cdot 10^{-20}$	-3,3
25	11	15	24	10	14	568,1321	1	$0,1226 \cdot 10^{-20}$	$0,125 \cdot 10^{-20}$	1,9
23	11	13	22	10	12	566,8775	0	$0,1372 \cdot 10^{-20}$	$0,150 \cdot 10^{-20}$	8,5
19	11	9	18	10	8	564,3601	0	$0,1657 \cdot 10^{-20}$	$0,156 \cdot 10^{-20}$	-6,2
24	11	13	23	10	14	567,5052	0	$0,1299 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	0,8
19	11	9	20	12	8	467,7270	0	$0,1266 \cdot 10^{-20}$	$0,118 \cdot 10^{-20}$	-7,3
20	11	9	19	10	10	564,9904	1	$0,1587 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	2,0
18	11	7	19	12	8	468,3747	0	$0,1335 \cdot 10^{-20}$	$0,146 \cdot 10^{-20}$	8,6
19	11	9	19	10	10	552,2419	0	$0,9316 \cdot 10^{-21}$	$0,101 \cdot 10^{-20}$	7,8
16	12	4	17	13	5	467,3290	0	$0,1325 \cdot 10^{-20}$	$0,142 \cdot 10^{-20}$	6,7
16	12	4	15	11	5	566,4851	0	$0,1694 \cdot 10^{-20}$	$0,162 \cdot 10^{-20}$	-4,6
18	12	6	19	13	7	466,0339	0	$0,1194 \cdot 10^{-20}$	$0,115 \cdot 10^{-20}$	-3,8
14	12	2	15	13	3	468,6222	0	$0,1458 \cdot 10^{-20}$	$0,145 \cdot 10^{-20}$	-0,6
12	12	0	13	13	1	469,9135	0	$0,1596 \cdot 10^{-20}$	$0,157 \cdot 10^{-20}$	-1,7
25	12	14	24	11	13	572,1596	0	$0,1102 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-4,0
18	12	6	17	11	7	567,7496	0	$0,1567 \cdot 10^{-20}$	$0,146 \cdot 10^{-20}$	-7,3
19	12	8	20	13	7	465,3857	0	$0,1130 \cdot 10^{-20}$	$0,106 \cdot 10^{-20}$	-6,6
13	12	2	14	13	1	469,2681	0	$0,1526 \cdot 10^{-20}$	$0,147 \cdot 10^{-20}$	-3,8
22	12	10	21	11	11	570,2730	0	$0,1303 \cdot 10^{-20}$	$0,135 \cdot 10^{-20}$	3,5
21	12	10	20	11	9	569,6429	0	$0,1371 \cdot 10^{-20}$	$0,129 \cdot 10^{-20}$	-6,3
24	12	12	23	11	13	571,5314	0	$0,1169 \cdot 10^{-20}$	$0,119 \cdot 10^{-20}$	1,8
19	12	8	18	11	7	568,3813	1	$0,1503 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	6,1
20	12	8	19	11	9	569,0123	0	$0,1437 \cdot 10^{-20}$	$0,136 \cdot 10^{-20}$	-5,7
17	12	6	18	13	5	466,6817	0	$0,1259 \cdot 10^{-20}$	$0,121 \cdot 10^{-20}$	-4,0
23	12	12	22	11	11	570,9024	0	$0,1236 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	5,6

Продолжение таблицы А.1.

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\nu^a)$	$\delta_{\nu_0}^b)$	(расчет.) $S_v^{NВ)}$	(проб.) $S_v^{NГ)}$	$\delta_{S^d)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15	12	4	16	13	3	467,9758	0	$0,1391 \cdot 10^{-20}$	$0,131 \cdot 10^{-20}$	-6,2
15	12	4	14	11	3	565,8523	0	$0,1755 \cdot 10^{-20}$	$0,164 \cdot 10^{-20}$	-7,0
17	12	6	16	11	5	567,1176	0	$0,1631 \cdot 10^{-20}$	$0,160 \cdot 10^{-20}$	-1,9
23	13	11	22	12	10	574,9692	0	$0,1095 \cdot 10^{-20}$	$0,103 \cdot 10^{-20}$	-6,3
15	13	3	14	12	2	569,9132	0	$0,1578 \cdot 10^{-20}$	$0,149 \cdot 10^{-20}$	-5,9
16	15	1	15	14	2	578,7824	-1	$0,1161 \cdot 10^{-20}$	$0,113 \cdot 10^{-20}$	-2,7

а) Экспериментальное положение линии в см^{-1} .

б) Разница между экспериментальными и рассчитанными с помощью параметров из таблицы 4.3 значениями положений линий $(\nu^{\text{эксп.}} - \nu^{\text{расчет.}}) \cdot 10^4$ (в см^{-1}).

в) Интенсивность, рассчитанная с использованием параметров эффективного дипольного момента, полученных в настоящей работе в $\text{см}^{-1}/\text{молек.} \cdot \text{см}^{-2}$.

г) Экспериментальные значения интенсивностей линий в $\text{см}^{-1}/\text{молек.} \cdot \text{см}^{-2}$.

д) Разница между экспериментальными и рассчитанными интенсивностями линий в процентах.