

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

На правах рукописи

Конов Иван Александрович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор О.Н. Уленеков

Томск 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	5
 Глава 1. Некоторые методы теоретического исследования спектров	
молекул	16
1.1. Колебательно-вращательный гамильтониан свободной молекулы	16
1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера	26
1.3. Операторная теория возмущений	29
1.4. Некоторые сведения из теории изотопозамещения	37
1.5. Неоднозначность определения эффективного гамильтониана. Редукция	42
1.6. Молекулы с крутильными колебаниями и внутренним вращением	44
 Глава 2. Анализ спектров высокого разрешения молекул с	
асимметричным внутренним волчком	60
2.1 Модель крутильно-вращательного гамильтониана для исследования молекул обладающих асимметричным внутренним волчком	61
2.2 Экспериментальные спектры высокого разрешения молекулы CH ₂ DOH	66
2.3 Расчет относительных интенсивностей линий подполос молекулы CH ₂ DOH	68
2.4 Анализ спектров высокого разрешения молекулы CH ₂ DOH в области 20–1100 см ⁻¹	70
2.5 Исследование микроволновых спектров монодейтерированного ацетамида CH ₂ DONH ₂ в диапазоне 5,8–165 ГГц	82

Глава 3. Исследование спектров высокого разрешения молекулы

C₂H₂D₂-цис	88
3.1 Общие сведения о молекуле этилена и его изотопологах	89
3.2 Симметрия и правила отбора	93
3.3 Модель эффективного гамильтониана	95
3.4 Детали эксперимента	98
3.5 Вращательная структура основного колебательного состояния молекулы C ₂ H ₂ D ₂ -цис	102
3.6 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы C ₂ H ₂ D ₂ -цис в диапазоне 1280–1400 см ⁻¹	107
3.7 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы C ₂ H ₂ D ₂ -цис в диапазоне 580–1210 см ⁻¹	116
Заключение.	119
Список литературы	121
Список рисунков	135
Список таблиц.	137
Приложение А. Спектроскопически-вращательные параметры подполос молекулы CH₂DOH	139
Приложение Б. Вращательные энергии подполос молекулы CH₂DOH	142
Приложение В. Относительные интенсивности молекулы монодейтерированного метанола CH₂DOH в диапазоне 0–900 см⁻¹	155
Приложение Г. Колебательно-вращательные переходы, идентифицированные в полосе ν_{12} (B₁) спектра высокого разрешения молекулы C₂H₂D₂-цис	165

Приложение Д. Колебательно-вращательные энергии состояния ($v_{12}=1$)	
молекулы $C_2H_2D_2$-цис	180

Введение

Самым надежным источником информации о квантово-механических свойствах, динамических процессах внутримолекулярного характера и структуре молекул является спектроскопия высокого разрешения. Высокий уровень прогресса, достигнутый в последние годы, в области экспериментальной спектроскопии, обусловленный усовершенствованием и эксплуатацией, в основе которых лежат методы Фурье-спектроскопии и лазерных технологий, обеспечивает исследователей новой и более качественной экспериментальной информацией о параметрах спектральных линий. Извлекаемая из экспериментальных данных информация позволяет определять структурные постоянные, внутримолекулярный потенциал, мультипольные моменты и многие другие важнейшие характеристики исследуемых молекул. Информация подобного рода представляет интерес для многих областей современной науки, таких как астрофизика, изучение атмосферы планет, физическая химия и многих других. Как следствие, становятся очевидны важность и необходимость решения задач по разработке современных, а также оптимизации уже известных теоретических методов и подходов, применяемых в спектроскопии высокого разрешения. Это обусловлено тем, что экспериментальные спектры предоставляют высокоточную информацию, которая должна обеспечивать адекватную базу данных для определения фундаментальной информации о молекулах. Поставленная задача не относится к тривиальной, и, зачастую, процедура интерпретации спектров высокого разрешения оказывается осложненной, ввиду особенностей, связанных с типом симметрии молекул, наличием различного вида резонансов, внутренним вращением, а также низкой интенсивностью регистрируемых спектров.

Структура спектров молекулы напрямую зависит от ее геометрической конфигурации и особенностей колебательных движений атомов. Например, спектры «нормальных» молекул, относящихся к классу асимметричного волчка (так называемые молекулы с «нормальными» колебаниями) имеют, с

качественной точки зрения, различную структуру со спектрами «нежестких» молекул класса асимметричного волчка, обладающих внутренним вращением. В связи с чем, методы и процедура исследования молекулярных спектров, зарегистрированных с высоким разрешением, относящихся к той или иной группе, имеют свои, требующие детального рассмотрения, особенности. Структурно-нежесткие молекулы, как и «нормальные» молекулы, представляют большой интерес в контексте построения корректной математической модели, позволяющей описывать внутримолекулярные эффекты. Задача интерпретации спектральных линий «нежестких» молекул часто оказывается весьма сложной. Заметим, что большое внимание исследователей уделено молекулам с симметричным внутренним волчком, в то время как для молекул с асимметричным внутренним волчком предложенные методики не позволяют получать удовлетворительных результатов.

Следует также отметить, что при определении фундаментальных свойств молекул особую роль играют исследования спектров высокого разрешения изотопически замещенных молекул. Исследование спектров только «материнской» молекулы, например, метанола или этилена, недостаточно для корректного определения параметров силового поля молекулы. В силу, как правило, более высокой симметрии «материнской» молекулы нет возможности получения информации о ряде состояний (и, как следствие, о параметрах) в силу того, что в спектрах поглощения переходы на эти состояния запрещены по симметрии. Для получения более детальной информации необходимо исследовать спектры различных изотопических модификаций, которые в свою очередь, имеют пониженную симметрию. Как следствие, анализ спектров высокого разрешения изотопологов молекул является хорошим дополнительным источником информации при определении внутренней динамики молекул. Исходя из данных рассуждений, в диссертации сделан упор на исследование спектров высокого разрешения изотопологов молекул метанола, ацетамида и этилена.

Обозначенные выше сложности, а также практическая ценность получаемой из анализа колебательно-вращательной структуры спектров информация для

широкого круга задач физической химии, газоанализа, астрофизики, атмосферной оптики и многих других, определяют актуальность развиваемых в работе методов и выполненных исследований.

Исходя из вышеизложенного, **целью** данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование спектров молекул типа асимметричного волчка на примере метанола, ацетамида и этилена.

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

- Разработать новый метод построения гамильтониана для описания спектров высокого разрешения «нежестких» молекул с асимметричным внутренним волчком на примере молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH ;
- Получить аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, зависящие от угла внутреннего вращения асимметричного внутреннего волчка для молекулы CH_2DOH на основе нового подхода в выборе координатных осей;
- Разработать на основе нового метода построения гамильтониана для «нежестких» молекул с асимметричным волчком алгоритм и создать пакет программ для решения прямых и обратных задач;
- Определить относительные интенсивности линий, соответствующих переходам $K', v_t' \leftarrow K'', v_t''$, для молекулы CH_2DOH в диапазоне $0\text{--}900\text{ см}^{-1}$;
- Рассчитать положения центров крутильных подполос и определить квантовые числа кластеров линий соответствующих центрам подполос молекулы CH_2DOH ;
- Выполнить анализ вращательной структуры крутильных подполос в спектральном диапазоне $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$ с целью получения новой спектроскопической информации о возбужденных состояниях молекулы CH_2DOH ;
- Применить разработанный подход построения гамильтониана для определения параметров потенциальной функции внутреннего вращения монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$;

- Улучшить параметры основного состояния на основе комбинационных разностей, полученных при анализе спектра полосы ν_{12} , локализованной в области 1280–1400 см^{-1} , и 14 микроволновых переходов молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис;
- Провести анализ спектров высокого разрешения для определения вращательной структуры полос ν_{12} , ν_3 , $2\nu_{10}$, $\nu_8 + \nu_{10}$, ν_6 и ν_4 молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис.

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

- Новый подход в построении гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком, заключающийся в учете зависимости кинетической и потенциальной частей гамильтониана от внутреннего угла вращения и сильного вращательно-крутильного взаимодействия, позволяет существенно увеличить, получаемую из спектров высокого разрешения информацию и на порядок улучшить точность воспроизведения положений спектральных линий для молекул подобного рода;
- Выбор координатных осей вдоль главных осей инерции для асимметричного внутреннего волчка позволяет получить в аналитическом виде компоненты обобщенного тензора инерции, зависящие от внутреннего угла вращения;
- Учет резонансов Ферми и Кориолиса между состояниями $(\nu_3 = 1)$, $(\nu_{10} = 2)$, $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$ и $(\nu_{12} = 1)$ позволяет воспроизводить положения спектральных линий молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне 1280–1400 см^{-1} со среднеквадратичным отклонением $2,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Предложен новый подход в построении крутильно-вращательного гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным

внутренним волчком, заключающийся в использовании модифицированной молекулярно-фиксированной системы координат;

- В результате анализа впервые было проинтерпретировано более чем 900 вращательных переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 29$, $K_a^{макс.} = 11$ и $K_c^{макс.} = 27$ для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в области $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$;
- Впервые определены положения 29 крутильных подполос молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в области $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$;
- Впервые проинтерпретировано более 170 переходов крутильного состояния e_0 с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 12$ и $K_a^{макс.} = 7$ монодейтерированного ацетамида CH_2DCONH_2 в области $5,8\text{--}165\text{ ГГц}$;
- Впервые в качественном виде определен вид потенциальной функции внутреннего вращения монодейтерированного ацетамида CH_2DCONH_2 и численно оценены параметры затормаживающего потенциала;
- Получены параметры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, позволяющие воспроизводить экспериментальные комбинационные разности с точностью, практически в пять раз выше, чем данные, известные в литературе;
- Впервые исследована система четырех сильновоздействующих состояний молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в спектральном диапазоне $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$;
- Впервые для полосы $2\nu_{10}$ молекулы $C_2H_2D_2$ -цис были определены 22 запрещенных симметрией молекулы перехода.

Научная ценность:

Разработан и практически реализован метод построения крутильно-вращательного гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным волчком. Разработанный метод построения гамильтониана может применяться для любых «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком типа XYZ_2 (C_s).

Информацию о параметрах гамильтониана молекул $C_2H_2D_2$ -цис, CH_2DOH и CH_2DCONH_2 , полученную в ходе исследования структуры спектров высокого разрешения, можно использовать для количественного предсказания характеристик спектральных линий в других, отличных от изученных, спектральных диапазонах.

Практическая значимость определяется следующим:

- Высокоточная спектроскопическая информация о положениях спектральных линий молекул $C_2H_2D_2$ -цис, CH_2DOH и CH_2DCONH_2 является важным дополнением к существующим базам данных колебательно-вращательных спектров молекул и может быть использована в качестве исходной информации для дальнейшего изучения этих молекул, а также для решения различных прикладных задач, в частности, при изучении атмосферы Земли, планет Солнечной системы и межзвездной среды;
- Созданный пакет программ можно использовать при решении аналогичных задач для различных «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком;
- Определенные в данной работе параметры основного колебательного состояния позволяют с высокой точностью описывать равновесную вращательную структуру молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, основываясь только на экспериментальных данных.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных в рамках настоящей диссертации задач применялись методы колебательно-вращательной спектроскопии, теории изотопозамещения, операторной теории возмущений, теории групп, метод комбинационных разностей. Для реализации разработанных алгоритмов были использованы языки программирования FORTRAN и MAPLE, 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, а также хорошим согласием с полученными ранее данными. В случаях, когда имеют место расхождения расчетных и экспериментальных значений, проведен детальный анализ и приведены обоснованные выводы.

Внедрение результатов. Полученные в рамках настоящего диссертационного исследования результаты использовались при выполнении совместных научных исследований Национального исследовательского Томского государственного университета и университета Париж-Восток (Кретей, Франция), университета Лиль (Лиль, Франция), Технического университета Брауншвейга, (Брауншвейг, Германия). Аналитические методы и вычислительный пакет программ, разработанные в ходе выполнения настоящей диссертационной работы, могут быть использованы в академических и производственных организациях, чьим профилирующим направлением является спектроскопия высокого разрешения молекул, проблемы мониторинга атмосферы и газоанализа.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в трудах российских и международных конференций, где они были представлены как в виде постера, так и в виде устного доклада. А именно на следующих научных встречах:

- 23-ем международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Будапешт, Венгрия, 2013);
- 23-ей международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Болонья, Италия, 2014 г.);
- 69-ом международном симпозиуме по молекулярной спектроскопии (Шампейн–Урбана, Иллинойс, США 2014 г.);
- 18-ом международном симпозиум-школе молодых учёных по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015);

- 24-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2015 г.);
- 24-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, Чешская республика, 2016 г.);
- 25-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Хельсинки, Финляндия, 2017);
- 25-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Бильбао, Испания, 2018).

Работа выполнялась при финансовой поддержке стипендии президента России для обучения за рубежом студентов и аспирантов российских вузов в 2013/2014 учебном году, гранта Благотворительного Фонда культурных инициатив (Фонда Михаила Прохорова) для студентов старших курсов, аспирантов и молодых преподавателей «Академическая мобильность», 2013 г., совместного международного гранта Министерства образования и науки Российской Федерации и германской службы академических обменов (№ 3.9960.2017.ДААД).

Публикации по теме диссертации представлены в виде 16 печатных работ: 5 статей в изданиях рекомендованных ВАК; 3 статьи в международных журналах индексируемых в Web of Science и Scopus; 8 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. О.Н. Уленевым, участие в постановке задач;
- Совместно с проф. Л. Коде исследователем лаборатории атмосферных систем университета Париж-Восток Кретьей, университета Парижа и Французского национального центра наук, разработан метод построения гамильтониана для описания спектров высокого разрешения «нежестких»

молекул с асимметричным внутренним волчком, получены аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, зависящие от угла внутреннего вращения. Разработан алгоритм и создан пакет программ для решения прямых и обратных задач, на основе нового метода построения гамильтониана для «нежестких» молекул с асимметричным волчком на примере молекулы CH_2DOH . Рассчитаны положения центров крутильных подполос и определены квантовые числа кластеров линий, соответствующих центрам подполос, молекулы CH_2DOH . Выполнен анализ вращательной структуры для найденных 76 крутильных подполос в спектральном диапазоне $20\text{--}800\text{ см}^{-1}$ молекулы CH_2DOH . Проинтерпретировано более 170 переходов крутильного состояния e_0 и на этой основе определены параметры потенциальной функции внутреннего вращения монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$;

- Анализ спектров высокого разрешения в диапазонах $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ и получение спектроскопических параметров взаимодействующих колебательных состояний молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис были выполнены автором совместно с научным руководителем проф. д.ф.-м.н. О.Н. Уленковым, к.ф.-м.н. О.В. Громовой, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтеревой и аспиранткой ТПУ Ю.В. Коновой (Ю.В. Чертавских). Улучшены параметры основного состояния молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис на основе информации, полученной при анализе спектра полосы ν_{12} , локализованной в области $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, и 14 микроволновых переходов.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, трех глав и заключения общим объемом 195 страниц, в том числе содержит 17 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 110 наименований.

Содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность представленных исследований, сформулированы цели работы, научные положения, выносимые на защиту.

Указаны причины, на основе которых можно судить о научной ценности, новизне полученных результатов и их практической значимости. А также кратко представлены структура диссертации и описание отдельных ее глав.

В **первой главе** изложены общие принципы и квантово-механические методы, которые используются в последующих главах. Описаны основные принципы колебательно-вращательной теории, приближение Борна-Оппенгеймера, основные сведения из операторной теории возмущений, неоднозначность определения эффективного гамильтониана, редукция, теория изотопозамещения, а также изложена процедура построения колебательно-вращательного и крутильно-вращательного гамильтонианов.

Во **второй главе** рассматриваются детали разработанного при участии автора нового метода построения гамильтониана, в котором учитываются особенности «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком. В данной главе приведены полученные в аналитическом виде компоненты обобщенного тензора инерции для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH , на основе которых были теоретически рассчитаны положения центров крутильных подполос с использованием информации о параметрах «материнской» молекулы. А также описана процедура расчета относительных интенсивностей в диапазоне $0\text{--}900\text{ см}^{-1}$ и следующая за ней интерпретация вращательной структуры крутильных подполос молекулы CH_2DOH . Эффективность предложенного метода продемонстрирована на примере анализа спектра высоко разрешения молекулы монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$. Данный метод позволил впервые определить частоты вращательных переходов основного крутильного состояния e_0 и на этой основе определить параметры потенциальной функции внутреннего вращения молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$.

Третья глава посвящена анализу спектров высокого разрешения молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис. Подробно описана процедура регистрации спектров в инфракрасных диапазонах $580\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ и $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ с перечислением экспериментальных

условий. Изложена основная теоретическая информация об исследуемой молекуле, такая как правила отбора и эффективный гамильтониан. А также представлены результаты решения следующих задач: улучшение параметров основного состояния молекулы дважды дейтерированного этилена $C_2H_2D_2$ -цис на основе извлекаемой информации при интерпретации полосы ν_{12} ; решение обратной задачи для взаимодействующих состояний $(\nu_3 = 1)$, $(\nu_{10} = 2)$, $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$ и $(\nu_{12} = 1)$, локализованных в области $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$; исследование вращательной структуры полосы ν_6 с учетом резонанса типа Кориолиса с состоянием $(\nu_4 = 1)$ в области $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$.

В заключении сформулированы основные выводы по проделанной работе. Работа выполнялась в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на физическом факультете с 2011 по 2019 год.

Глава 1. Некоторые методы теоретического исследования спектров молекул

В приведенной ниже обзорной главе кратко изложены фундаментальные теоретические аспекты, используемые при исследовании колебательно-вращательных и колебательно-крутильно-вращательных спектров высокого разрешения, как «нормальных» молекул, так и «нежестких» молекул, обладающих крутильными колебаниями и внутренним вращением, соответственно. А также приведены основные понятия, методы и приближения ([1]–[5] и [6]–[11]), необходимые для понимания оригинальной части работы.

1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан свободной молекулы

В основе теоретического описания природных явлений лежит основная идея, которая сводится к созданию математической модели, позволяющей достаточно точно описывать эти явления. Любая математическая модель, как известно, может быть сконструирована совершенно произвольно, при этом естественно будут приниматься во внимание те или иные специфические особенности, действительно происходящие в моделируемой системе. По этой причине появляется необходимость в определении математических моделей для изучения исследуемых систем, обоснованных с физической точки зрения. Очевидно, что использование некорректных моделей ведет к ошибкам не только количественного, но и качественного характера.

Если взглянуть на молекулу с физической точки зрения, то молекула представляет собой систему, состоящую из взаимодействующих между собой электронов и атомных ядер [5]. Следовательно, для точного определения наблюдаемых в эксперименте величин, необходимо решить уравнение Шрёдингера с гамильтонианом, зависящим от спинов и координат всех частиц,

составляющих молекулу, и учитывающим все виды взаимодействия между этими частицами. Процедура построения такого рода гамильтониана не является простой задачей. Ещё более трудной задачей является точное решение уравнения Шрёдингера с использованием описанного выше гамильтониана. В действительности же, для того, чтобы корректно теоретически описать спектры многоатомных молекул, необходимо использовать различного рода приближения для построения гамильтониана. На данный момент, это самый оптимальный путь.

Довольно часто в молекулярной спектроскопии используют нерелятивистские гамильтонианы без учета спиновых добавок, т.е. гамильтонианы следующего вида:

$$H = T_{nucl} + T_{el} + V, \quad (1.1)$$

где T_{nucl} и T_{el} – операторы, описывающие кинетическую энергию электронов и ядер молекулы соответственно; V – оператор, описывающий потенциальную энергию молекулы, включающий энергию электрического межъядерного и межэлектронного отталкивания, и энергию притяжения электронов к ядрам. Следовательно, операторы T_{nucl} , T_{el} и V имеют вид:

$$T_{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_N \frac{1}{m_N} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right), \quad (1.2)$$

$$T_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (1.3)$$

$$V = \sum_{i,j,i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{N,N',N>N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{r_{NN'}} - \sum_{i,N} \frac{e Z_N}{r_{iN}}, \quad (1.4)$$

где m_N и m_e – массы ядер и электронов; Z_N и e – заряды ядер и электрона; $r_{ab} = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2]^{1/2}$ – расстояние между a -й и b -й частицами. Заметим, что x_N , и x_i – координаты электронов и ядер в декартовой пространственно-фиксированной системе (ПФС).

Вместе с тем известно, если при описании движения молекулы не принимать в рассмотрение её поступательного движения в пространстве, используя гамильтониан, записанный в ПФС, появляется задача, заключающаяся в том, чтобы определить квантово-механический гамильтониан в системе координат, связанной с молекулой. Основная идея такого преобразования состоит в следующем. Функцию Гамильтона молекулы, как всякую функцию, имеющую зависимость от системы обобщенных координат x_N и производных по ним $\partial/\partial x_N$, всегда можно преобразовать в систему новых обобщенных координат q_m , если определен закон преобразования координат и их производных:

$$\begin{aligned} x_n &= f_n(q_m) \\ \frac{\partial}{\partial x_N} &= \Phi_n(q_m, \frac{\partial}{\partial q_l}). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Соотношения типа (1.5) для производных можно определить единственным образом только в том случае, если преобразование (1.5) не является особенным, т.е. якобиан преобразования отличен от нуля. Также отметим тот факт, что используя формулу (1.5) можно преобразовать гамильтониан молекулы в новую систему координат. Причем в общем случае можно бесконечным числом способов задать формулы перехода к новым координатам, это, в свою очередь, приводит к тому, что конечных выражений для исходного гамильтониана можно построить бесконечно много. Однако эти гамильтонианы должны иметь переходящие друг в друга при преобразованиях наборы собственных функций и совпадающие наборы собственных значений. Вопрос рациональности использования определенного вида преобразования сводится, таким образом, лишь к тому, будет ли новый гамильтониан более удобным в обращении (с математической или физической точки зрения), чем исходный.

Одним из наиболее удачных преобразований координат, является преобразование позволяющее разделить различные виды движения в молекуле:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{N\beta}, \quad (1.6)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{i\beta}, \quad (1.7)$$

где $x_{N\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ – компоненты векторов, описывающих положение N -го ядра и i -го электрона в пространственной системе координат; $\vec{R}$ – радиус вектор, определяющий положение начала молекулярной системы координат по отношению к пространственной системе координат; $k_{\alpha\beta}$ – матрица направляющих косинусов. Молекулярную систему координат определяют таким образом, чтобы ее начало и центр масс всей молекулы совпадали. Математически это условие означает:

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0. \quad (1.8)$$

Здесь $\tilde{r}_{i\beta}$ – компоненты координат i -го электрона в молекулярной системе; координаты N -го ядра в молекулярной системе выражаются в виде:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda}, \quad (1.9)$$

где константы $\tilde{r}_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ в общем случае произвольны; Q_{λ} – колебательные координаты. Выберем константы $\tilde{r}_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

- 1) $\tilde{r}_{N\beta}$ совпадает с $\tilde{r}_{N\beta}^0$, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- 2) оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции молекулы, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- 3) колебания являются «нормальными» [3], [5], [9];
- 4) выполняются условия Эккарта [12].

При учете независимости колебательных координат Q , данные требования принимают следующий математический вид:

$$\sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{-1/2} \tilde{r}_{N\beta}^0 l_{N\gamma\lambda} = 0, \quad (1.10)$$

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad (1.11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\lambda \partial Q_\mu} \right)_{Q=0} = 0, \lambda \neq \mu, \quad (1.12)$$

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\alpha}^0 \tilde{r}_{N\beta}^0 = 0, \alpha \neq \beta, \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\lambda} \right)_{Q=0} = 0, \quad (1.14)$$

где V – потенциальная функция молекулы; $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – полностью антисимметричный тензор. Добавим к соотношениям (1.10) – (1.14) условие (1.8), которое можно представить в виде:

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta}^0 + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0, \quad (1.15)$$

$$\sum_N m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} = 0. \quad (1.16)$$

Формально приведенных $3N$ условий (1.13)–(1.15) достаточно для определения $3N$ параметров $\tilde{r}_{N\beta}^0$, а $3N(3N - 6)$ соотношений (1.6)–(1.12) и (1.16) для определения $3N(3N - 6)$ констант форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$. Тем самым преобразование координат (1.6), (1.7) задается в конкретном виде.

Схема введения новых координат, описанная соотношениями (1.6)–(1.16), обладает определенным недостатком: для того чтобы определить координаты ядер и электронов в каждый момент времени, необходимо знать не только ядерную конфигурацию, но и расположение каждого электрона относительно ядра. К тому же начало новой системы координат совпадает с центром масс всей молекулы, поэтому задача существенно усложняется.

Наиболее удобным для работы является определение новых координат таким образом, чтобы и $\tilde{r}_{N\beta}$ и $\tilde{r}_{i\beta}$ отсчитывались от центра масс системы ядер. В таком случае координатные оси ориентируются таким образом, что остается только зависимость от положения ядер, и в результате их можно всегда легко определить, как показано в [5]. Принимая во внимание вышесказанное, формулы преобразования координат имеют следующий вид [13]:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \left(r_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda - \frac{m_e}{M} \sum_i r_{i\beta} \right), \quad (1.17)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \left(r_{i\beta} - \frac{m_e}{M} \sum_j r_{j\beta} \right), \quad (1.18)$$

где теперь $r_{N\beta}^0$ и $r_{i\beta}$ – положения ядер и электронов в системе с началом, фиксированным в центре масс ядер;

$$M = \sum_N m_N + \sum_i m_e, \quad (1.19)$$

M – масса всей молекулы, $r_{N\alpha}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ определяются уравнениями такого же вида, как и (1.10)–(1.14), (1.16) (однако вместо $\tilde{r}_{N\beta}^0$ и $\tilde{r}_{i\beta}^0$ используют $r_{N\beta}^0$ и $r_{i\beta}$), а условие (1.15) принимает вид:

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^0 = 0. \quad (1.20)$$

На основе преобразования координат (1.17)–(1.18) закон преобразования операторов импульса можно легко определить $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ и $P_{i\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}$.

Они будут иметь вид [3], [13]:

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned}
P_{N\alpha} = & \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \left[\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda + \right. \\
& + \sum_{\gamma\delta} \sum_{\lambda\mu} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} \zeta_{\lambda\mu}^\gamma \mu_{\gamma\delta} Q_\mu N_\delta - \\
& - m_N \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} r_{N\gamma}^0 \mu_{\delta\chi} N_\chi - \\
& \left. - \sum_\lambda m_N^{1/2} Q_\lambda \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma\lambda} \mu_{\delta\chi} N_\chi - \frac{m_e}{M} \sum_j P_{j\beta} \right].
\end{aligned} \tag{1.22}$$

Здесь $M = \sum_N m_N$ – масса всех ядер, $P_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R_\alpha}$, $P_\lambda = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_\lambda}$, $\mu_{\gamma\delta}$ – элементы

матрицы обратных моментов инерции;

$$\mu_{\alpha\beta}^{-1} = I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I'_{\alpha\gamma} (I_{\gamma\delta}^0)^{-1} I''_{\delta\beta}, \tag{1.23}$$

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_\lambda a_\lambda^{\alpha\beta} Q_\lambda, \tag{1.24}$$

где

$$I_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} \sum_N m_N \sum_\gamma (r_{N\gamma}^0)^2 - \sum_{m_N} r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0, \tag{1.25}$$

$I_{\alpha\beta}^0$ – матрица равновесных моментов инерции, причем в силу соотношения (1.13)

$I_{\alpha\beta}^0 = 0$ при $\alpha \neq \beta$;

$$a_\lambda^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\gamma\chi} \varepsilon_{\beta\delta\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_{N\gamma}^0 l_{N\delta\lambda}, \tag{1.26}$$

$\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ – кориолисовы постоянные, которые могут быть выражены через константы форм колебаний;

$$\zeta_{\lambda\mu}^\alpha = -\zeta_{\mu\lambda}^\alpha = \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}, \tag{1.27}$$

N_α – операторы, имеющие вид

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha, \quad (1.28)$$

где J_α – компоненты полного;

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu, \quad (1.29)$$

G_α – колебательного и

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}, \quad (1.30)$$

L_α – электронного угловых моментов. Отметим, что появление последнего члена в квадратной скобке выражения (1.22) вызвано именно тем, что центр масс молекулы не совпадает с центром масс системы ядер (в приближении Борна-Оппенгеймера, последний член в формуле (1.22) исчезает). Выражения (1.17), (1.18), (1.22), (1.23) далее могут непосредственно использоваться для преобразования гамильтониана (1.1)–(1.2). Но, прежде чем использовать выражения (1.22)–(1.23), их целесообразно упростить. Для этого воспользуемся формулами (1.10), (1.11), (1.16), (1.23), (1.25)–(1.30) и правилами сумм произведений для молекулярных параметров $l_{N\alpha\lambda}$, $a_\lambda^{\alpha\beta}$, $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ [3], после чего оператор (1.22) примет вид:

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha \sum_\beta k_{\alpha\beta} \left[\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda - \right. \\ \left. - \sum_{\gamma\delta} A_\gamma^{N\beta} \mu_{\gamma\delta} N_\delta - \frac{m_e}{M} \sum_j P_{j\beta} \right], \quad (1.31)$$

где

$$\begin{aligned}
A_\gamma^{N\beta} = & m_N \sum_\delta \varepsilon_{\beta\delta\gamma} r_{N\delta}^0 + \\
& + \sum_{\alpha\delta\chi\mu K} m_N l_{k\alpha\mu} \varepsilon_{\beta\delta\chi} m_K^{1/2} r_{N\delta}^0 \left[(I_{\chi\gamma}^0)^{-1} r_{K\alpha}^0 - \right. \\
& \left. - (I_{\chi\alpha}^0)^{-1} r_{K\gamma}^0 \right] \cdot Q_\mu.
\end{aligned} \tag{1.32}$$

При выводе (1.31) учтено также, что матрицы $I_{\alpha\beta}''$, $I_{\alpha\beta}''^{-1}$, $I_{\alpha\beta}^0$, $\mu_{\alpha\beta}$, $\alpha_\lambda^{\alpha\beta}$ – симметричные по индексам α и β . Из последнего выражения, учитывая определение (1.26) и соотношение (1.25), имеем

$$\sum_{k\alpha} l_{k\alpha\mu} m_k^{1/2} \left[(I_{xy}^0)^{-1} r_{k\alpha}^0 - (I_{\chi\alpha}^0)^{-1} r_{ky}^0 \right] = \sum_\alpha \frac{\alpha_\mu^{\alpha\gamma}}{2} (I_{\chi\alpha}^0)^{-1}, \tag{1.33}$$

$$A_\gamma^{N\beta} = \sum_{\delta\alpha\chi} m_N \varepsilon_{\beta\delta\chi} r_{N\delta}^0 (I_{\chi\alpha}^0)^{-1} I_{\alpha\gamma}''. \tag{1.34}$$

Подставим (1.34) в (1.31) и, учитывая, что

$$\mu_{\alpha\beta} = \sum_{\beta\gamma} I_{\alpha\lambda}''^{-1} I_{\gamma\delta}^0 I_{\delta\beta}''^{-1}, \tag{1.35}$$

окончательно получим довольно простое выражение для операторов:

$$\begin{aligned}
P_{N\alpha} = & \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \left[\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda - \right. \\
& \left. - \sum_{\gamma\delta\chi} m_N \varepsilon_{\beta\gamma\chi} r_{N\gamma}^0 I_{\chi\delta}''^{-1} N_\delta - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \right].
\end{aligned} \tag{1.36}$$

В результате определенных преобразований (в общем случае, нетривиальных) гамильтониан будет выглядеть следующим образом [3], [13]:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}}{2M} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + \\
& + \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha} - L_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta} - L_{\beta}) + \\
& + V - \frac{h^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}.
\end{aligned} \tag{1.37}$$

Гамильтониан, представленный выражением (1.37) является гамильтонианом для многоатомной молекулы в так называемых «внутренних» координатах [14], [15]. Представленный подход к задаче построения колебательно-вращательного гамильтониана можно использовать не только для преобразования оператора вида (1.1), но и для выражений, которые учитывают спиновые и магнитные эффекты.

Следует заметить, что данное преобразование гамильтониана справедливо только для нелинейных молекул.

1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера

Функция Гамильтона свободной молекулы в отсутствии внешних полей можно представить как сумму кинетической энергии ядер и электронов и их кулоновского взаимодействия (1.2). Все возможные малые квазирелятивистские добавки, спин-спиновые, спин-орбитальные взаимодействия могут быть учтены на основе теории возмущений. В общем случае решить точно уравнение Шрёдингера с гамильтонианом (1.2) для многоатомных молекул по-прежнему не представляется возможным, по этой причине решение необходимо разделить на независимые этапы [9]:

1. Определить координаты таким образом, чтобы их выбор способствовал разделению переменных;
2. Решить полученные аппроксимированные и разделенные уравнения Шрёдингера;
3. Скорректировать допущенные приближения при помощи вариационных методов или методов теории возмущений.

Выбор системы координат для «нормальных» молекул уже обсуждался в предыдущем параграфе, система координат для молекул с крутильными колебаниями и внутренним вращением будет подробно представлена в параграфе 1.6 настоящей главы.

Наиболее важным предположением, используемым для решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (1.2), является приближение Борна-Оппенгеймера [5]–[17].

Далее удобно перейти к преобразованному определенным образом гамильтониану (1.37). Можно показать [2], что гамильтониан (1.37) разбивается на три различных по порядку малости части: $H = H_{el} + \Delta H_1 + \Delta H_2$, где

$$H_{el} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha} + V, \quad (1.38)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}), \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = & \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\alpha} (L_{\beta} - G_{\beta})), \end{aligned} \quad (1.40)$$

где V определяется выражением (1.5).

В приближении Борна-Оппенгеймера [5], [9] процедура решения уравнения Шрёдингера содержит две части:

- первая часть заключается в описании движения электронов в поле медленно движущихся ядер;
- вторая часть посвящена определению движения ядер в эффективном поле электронов.

Таким образом, первая часть задачи сводится к решению стационарного уравнения Шрёдингера с гамильтонианом H_{el} :

$$\begin{aligned} H_{el} \Psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) &= E_n(\Delta r_{NK}) \Psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) \equiv \\ &\equiv V_n(\Delta r_{NK}) \Psi_n^{el}(\Delta r_{NK}). \end{aligned} \quad (1.41)$$

Следует заметить, что получаемые собственные значения и собственные функции гамильтониана H_{el} имеют параметрическую зависимость от расстояний между ядрами Δr_{NK} в молекуле. Некоторая параметризация точек $V_n(\Delta r_{NK})$, при фиксированном n для различных значений Δr_{NK} , и называется потенциальной функцией молекулы. Решение электронной задачи проводится методом *ab initio*, однако точность *ab initio* расчетов на несколько порядков хуже экспериментальных значений в ИК и видимом диапазонах. Точность *ab initio* методов растет с ростом мощностей современных суперкомпьютеров, и не исключено, что в будущем они будут достаточны для расчетов, по меньшей мере, трёх-, четырехатомных молекул. Тогда многие трудности, возникающие в колебательно-вращательной спектроскопии, будут решены. Однако на сегодняшний день внутримолекулярная потенциальная функция молекул более точно определяться полуэмпирическими методами, в основе которых лежит решение уравнения Шрёдингера с эффективным гамильтонианом изолированного электронного состояния:

$$H_n^{eff} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \Psi_n^{el} | \Delta H_1 | \Psi_n^{el} \rangle + \quad (1.42)$$

$$+ \langle \Psi_n^{el} | \Delta H_2 | \Psi_n^{el} \rangle + \quad (1.43)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \Psi_m^{el} \rangle \langle \Psi_m^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \Psi_n^{el} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (1.44)$$

Гамильтониан (1.42) соответствует приближению Борна-Оппенгеймера, учёт поправок (1.43) и (1.44) определяет адиабатическую и не адиабатическую поправки к приближению Борна-Оппенгеймера, соответственно. Легко увидеть [2], [9], что учёт поправок (1.43) и (1.44) приводит к возникновению добавок, порядок которых будет k^4 (где $k = (m_e / M_N)^{1/4}$ – параметр малости Борна-Оппенгеймера, m_e – масса электрона, M_N – усредненная масса ядер) по отношению к параметрам колебательно-вращательного гамильтониана (1.42)

$$H = \frac{1}{2} \sum_l P_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V, \quad (1.45)$$

где $\tilde{\mu}_{\alpha\beta}$ – матричные элементы обратных моментов инерции, усреднённые по электронным переменным.

1.3 Операторная теория возмущений

При описании объектов микромира основная задача сводится к выбору процедуры решения уравнения Шрёдингера. Это обусловлено тем, что имея решения уравнения Шрёдингера, можно провести полное исследование таких объектов как, например, многоатомная молекула. Хорошо известно, что собственные значения функции Гамильтона являются набором собственных энергий, которыми может обладать квантовая система (молекула). Информация о собственных функциях дает возможность определять вероятности переходов, а также средние значения физических величин, которые характеризуют молекулу. Вместе с тем, широко известно, что решить точно уравнение Шрёдингера возможно далеко не всегда, на сегодняшний день известны точные решения только для простых молекулярных систем. В общем же случае решение

уравнения Шрёдингера является чрезвычайно сложной задачей. По этой причине для решения подобных задач используют различные модификации теории возмущений [5]. Основной принцип теории возмущений сводится к рассмотрению Гамильтониана в виде следующей суммы $H(a) = H_0(a) + h(a)$. Здесь $H_0(a)$ – это оператор Гамильтона с известными решениями, а $h(a)$ – добавка к этому оператору. При этом и $H_0(a)$ и $h(a)$ зависят от одинаковых переменных. Однако при рассмотрении электронно-колебательно-вращательного гамильтониана, например, вида (1.37), который как было показано, можно «разбить» на отдельные слагаемые различного порядка малости, т.е. представить гамильтониан так:

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n(k^n). \quad (1.46)$$

Символ (k^n) означает, что соответствующая добавка H_n является малой по сравнению с H_0 , и её порядок соответствует величине (k^n) [2]. Формально можно отождествить оператор $\sum H_n(k^n)$ с оператором h , следовательно, решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом молекулы можно свести к использованию традиционной теории возмущений. Есть, однако, значительное отличие в операторах $\sum H_n(k^n)$ и h , которое не позволяет поступить таким образом. Дело в том, что оператор h , как было отмечено выше, должен быть функцией тех же переменных, что и оператор H_0 в традиционном подходе. Однако операторы $H_n(k^n)$, рассматриваемые в теории молекул, помимо зависимости от таких же переменных, что и H_0 , как правило, имеют зависимость еще и от других переменных. В этом случае, в качестве начального приближения при рассмотрении колебательно-вращательной задачи удобно использовать чисто колебательный оператор. В свою очередь, описывающая возмущение часть имеет зависимость не только от колебательных переменных, но и от вращательных. В стандартной теории возмущений [5] получаемые величины принимают вид суммы

различных комбинаций матричных элементов. В то время как при решении колебательно-вращательной задачи матричные элементы операторов возмущения представляют собой уже не числа, а операторы. В общем случае эти операторы не коммутируют и, как следствие, появляются неэрмитовы вклады в значения энергии. По этой причине использование результатов стандартной теории возмущений для рассматриваемых задач является недопустимым.

Часто для решения задач применяют различные вариации метода эффективных операторов [3]. Основная их суть состоит в следующем: пусть решение уравнения Шрёдингера с исходным гамильтонианом H невозможно (или во всяком случае затруднительно). Тогда пытаются построить по определенному рецепту некоторый оператор H' , который является эрмитовым оператором H , при этом важно, чтобы он удовлетворял следующим свойствам:

1) В явном виде можно определить решения уравнения Шрёдингера с оператором H' ;

2) Для множества B' решений уравнения Шрёдингера с оператором H' и множества A решений уравнения Шрёдингера с оператором H , справедливо следующее утверждение $B' \equiv B$, $B \subset A$.

Оператор H' , для которого справедливы условия 1) и 2) называют эффективным гамильтонианом на подмножестве B .

Один из методов, позволяющих построить эффективный вращательный оператор, был представлен в работе [3]. В основе этого метода лежит использование операторов проектирования [2], [3]. Полученные авторами [3] результаты дают возможность построения эффективного оператора в симметризованном виде и определения параметров симметризованного гамильтониана в виде аналитических функций, которые, в свою очередь, являются параметрами исходного колебательно-вращательного гамильтониана.

Итак, пусть имеется оператор Гамильтона в виде

$$H = H_0(a) + h(a, b), \quad (1.47)$$

где a и b – переменные, от которых зависит гамильтониан (1.47), $H_0(a)$ – «нулевое» приближение, зависящее от переменных a , $h(a,b)$ – оператор возмущения, который зависит как от переменных a , так и от переменных b . Пусть E_a и $|a\rangle$ – собственные значения и собственные функции оператора H_0 , соответственно. Причем $|a\rangle$ – полный ортонормированный набор функций, зависящих от переменных a . Выберем произвольный набор функций $|i\rangle$, зависящих от переменных b , для которых при этом выполняются условия полноты и ортонормированности. В таком случае функции $|a,i\rangle = |a\rangle|i\rangle$ также образуют полный набор ортонормированных функций в гильбертовом пространстве, в котором определено действие оператора $H = H_0 + h$, и эти функции можно рассматривать как базис этого пространства. В этом случае формально решить задачу определения собственных значений и собственных функций оператора (1.47) можно определенным способом, описанным в работах [5], [18]. Для этого необходимо построить матрицу эрмитового оператора H на функциях $|a,i\rangle$, а затем приступить к процедуре ее диагонализации посредством унитарного преобразования следующего вида:

$$H \rightarrow H' = U^+ H U. \quad (1.48)$$

В результате такого преобразования, полученные диагональные элементы матрицы H' , очевидно, являются собственными значениями оператора H , при этом собственные функции $|\beta\rangle$ оператора H можно определить следующими соотношениями:

$$\Psi_\beta(\alpha, \beta) = \sum_{\alpha i} A_{\beta, \alpha i} |\alpha, i\rangle, \quad (1.49)$$

где $A_{\beta, \alpha i}$ являются элементами унитарной матрицы A , которая диагонализует исходную матрицу. В таком случае при выборе необходимого набора функций $|i\rangle$ задача считалась бы разрешимой.

Процедуру построения и диагонализации матрицы H формально можно разделить на два этапа: на первом этапе необходимо построить матрицу $\langle \alpha | H | \beta \rangle$

на волновых функциях $|a\rangle$, в результате операторы $\langle\alpha|H|\beta\rangle$, будут зависеть от переменных b , а затем можно строить и диагонализировать матрицу $\langle i|\langle\alpha|H|\beta\rangle|j\rangle$. Эта задача может быть решена на основе результатов, представленных авторами работы [19].

В общем случае все элементы операторной матрицы будут отличны от нуля, т.е. она является полностью заполненной. Поэтому, если построить для операторной матрицы $\langle\alpha|H|\beta\rangle$ числовую матрицу $\langle i|\langle\alpha|H|\beta\rangle|j\rangle$, то процесс по определению собственных значений и функций оператора H в сущности сводится к не сложной диагонализации посредством процедуры (1.48), (1.49).

Тем не менее, рассматривая практические задачи по схеме, обсуждаемой выше, оказывается, что решение этих задач в большинстве случаев становится невозможным по причине того, что набор собственных функций оператора «нулевого» приближения $|\alpha\rangle$ образуют бесконечномерный базис. В результате рассматриваемые матрицы, в свою очередь, тоже становятся бесконечномерными, а это приводит к невозможности диагонализации матрицы H непосредственно с помощью процедуры, представленной выше.

По этой причине разумно поступить по-другому. Вместо оператора H возьмем оператор H' , который имеет следующий вид:

$$H' = G^+ H G, \quad (1.50)$$

здесь G – произвольно выбранный унитарный оператор, который пока удовлетворяет только одному ограничению – необходимо чтобы оператор $G - 1$ был малым по отношению к единичному оператору. Это условие выполняется, если взять оператор G в виде

$$G = \exp\left(i \sum_{n=1}^{\infty} g_n(k^n)\right), \quad (1.51)$$

где $g_n = g_n(a, b)$ – эрмитовы операторы порядка малости k^n . Теперь аналогично тому, как было показано для случая с оператором H , нужно построить матрицу $\langle\alpha|H'|\beta\rangle$. Учитывая тот факт, что оператор G был выбран произвольным

образом, разумно будет выбрать его так, чтобы элементы матрицы $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ обратились в нуль. Для этого разобьем на два подпространства L_{α^0} и $L_{\alpha'}$ пространство L_{α} волновых функций $|\alpha\rangle$ так, что $L_{\alpha} = L_{\alpha^0} + L_{\alpha'}$, при этом важно, чтобы подпространство L_{α^0} имело конечную размерность. В таком случае всевозможные матричные элементы $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ разбиваются на следующие совокупности элементов:

$$\langle \alpha^0 | H' | \beta^0 \rangle, \langle \alpha^0 | H' | \beta' \rangle, \langle \alpha' | H' | \beta^0 \rangle, \langle \alpha' | H' | \beta' \rangle.$$

Разумно оператор G выбрать так, чтобы все элементы $\langle \alpha^0 | H' | \beta^0 \rangle$ или $\langle \alpha' | H' | \beta' \rangle$ можно было положить равными нулю (см. Рисунок 1.1).

	α^0	α'
α^0	$\tilde{H}_{эфф}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{matrix}$
α'	$\begin{matrix} 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{matrix}$	$\begin{matrix} x & x & \dots \\ X & x & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{matrix}$

Рисунок 1.1 – Графическое представление матрицы гамильтониана с выделенной подматрицей резонирующих состояний.

Вид числовой матрицы $\langle i | \langle \alpha | H' | \beta \rangle | j \rangle$ будет такой же, как и у матрицы $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$. В результате, посредством диагонализации построенной матрицы, можно определить собственные значения оператора H' , и, следовательно, можно определить собственные значения оператора H . Известно, что процедуру диагонализации произвольной матрицы A можно свести к решению секулярного уравнения $\det(A - E\lambda) = 0$, где E представляет собой единичную матрицу. В силу того, что детерминант матрицы остается прежним при перестановке её строк и

столбцов, матрицу $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ можно привести к блочно-диагональному виду. В результате матрица $\langle i | \langle \alpha | H' | \beta \rangle | j \rangle$ распадается на две независимые подматрицы, для которых процесс диагонализации можно выполнять также независимо. Отметим также тот факт, что подматрица $\langle i | H'_{eff} | j \rangle$ является конечномерной по индексам α и β . H'_{eff} представляет собой операторную матрицу $\langle \alpha^0 | H' | \beta^0 \rangle$. В случае, если нас интересуют только уровни энергии, порождаемые состояниями $|\alpha^0\rangle$, нет надобности в диагонализации всей матрицы $\langle i | \langle \alpha | H' | \beta \rangle | j \rangle$ целиком. Можно ограничиться только рассмотрением её подматрицы $\langle i | H'_{eff} | j \rangle$.

Оператор H'_{eff} называют эффективным оператором системы N состояний $|\alpha_1^0\rangle, |\alpha_2^0\rangle, \dots, |\alpha_N^0\rangle$. Особый интерес для рассмотрения представляет случай эффективного оператора выделенного состояния, который возникает, когда H'_{eff} вырождается в матрицу размерности 1×1 . В этом случае эффективный оператор принимает следующий вид [3]:

$$\begin{aligned}
 H^{(0)} = E_0 + \langle 0 | h | 0 \rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | 0 \rangle}{E_0 - E_\alpha} + \\
 + \sum_{\alpha \neq 0, \beta \neq 0} \frac{\langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | \beta \rangle \langle \beta | h | 0 \rangle}{(E_0 - E_\alpha)(E_0 - E_\beta)} - \\
 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0 | h | 0 \rangle \langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | 0 \rangle + \langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | 0 \rangle \langle 0 | h | 0 \rangle}{(E_0 - E_\alpha)^2} + \dots
 \end{aligned} \tag{1.52}$$

где E_α – собственные значения состояния α .

На практике, как правило, встречаются более сложные случаи, которые обусловлены наличием системы резонирующих состояний. При наличии резонансов эффективный оператор принимает следующий вид [3], [20], [21]:

$$H'_{xy} = H_{xy}(0) + H_{xy}(1) + H_{xy}(2) + H_{xy}(3) + \dots \tag{1.53}$$

где

$$\begin{aligned}
H_{xy}(0) &= E_x \delta_{xy}, \\
H_{xy}(1) &= \langle x|h|y \rangle, \\
H_{xy}(2) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \notin \Omega} \langle x|h|\alpha \rangle \langle \alpha|h|y \rangle \left(\frac{1}{E_x - E_\alpha} + \frac{1}{E_y - E_\alpha} \right), \\
H_{xy}(3) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \notin \Omega} \langle x|h|\alpha \rangle \langle \alpha|h|\beta \rangle \langle \beta|h|y \rangle \times \\
&\quad \times \left(\frac{1}{(E_x - E_\alpha)(E_x - E_\beta)} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{(E_y - E_\alpha)(E_y - E_\beta)} \right) - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{x' \notin \Omega} \sum_{\alpha \in \Omega} \frac{\langle x|h|\alpha \rangle \langle \alpha|h|x' \rangle \langle x'|h|y \rangle}{(E_y - E_\alpha)(E_{x'} - E_\alpha)} - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{x' \notin \Omega} \sum_{\alpha \in \Omega} \frac{\langle x|h|x' \rangle \langle x'|h|\alpha \rangle \langle \alpha|h|y \rangle}{(E_x - E_\alpha)(E_{x'} - E_\alpha)},
\end{aligned} \tag{1.54}$$

Ω – пространство резонирующих состояний. Используя вышеприведенные формулы, можно показать связь между параметрами колебательно-вращательного гамильтониана и фундаментальными характеристиками молекулы.

Выражения для диагональных блоков эффективного оператора H'_{xx} можно получить на основе формул для вкладов различной малости (1.54). Оператор $h = H - H_0$ представляет собой разложение в степенной ряд по порядку малости k :

$$h = \sum_{n=1}^{\infty} h_n(k^n). \tag{1.55}$$

Явный вид операторов h_n будет, очевидно, различным и зависеть от симметрии исследуемой молекулы.

Необходимый для исследования «нормальных» молекул типа асимметричного волчка диагональный блок H'_{xx} имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
(ch)^{-1}H'_{xx} = & \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left(\nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda\mu} x_{\lambda\mu} \left(\nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_{\mu} + \frac{1}{2} \right) + \dots + \\
& + \sum_{\gamma} \left\{ B_{\gamma}^e - \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\gamma} \left(\nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \right\} J_{\gamma}^2 + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^e \right\} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} + \dots
\end{aligned} \tag{1.56}$$

1.4 Некоторые сведения из теории изотопозамещения

Информация об изотопической зависимости молекулярных и спектроскопических постоянных, а также параметров спектральных линий является важной при решении многих задач колебательно-вращательной спектроскопии. Тем не менее изотопические соотношения в литературе представлены для небольшого числа молекулярных и спектроскопических постоянных, при этом подавляющее большинство представленных соотношений представляют собой правила сумм и произведений. Далее приведены изотопические соотношения из работы [22], которые дают возможность показать связь молекулярных и спектроскопических постоянных материнской молекулы с изотопозамещенной [22].

Как показывает анализ, зависимость от массы атомов молекулярных параметров таких, как гармонические частоты, ангармонические постоянные и многие другие, определяется из того факта, что «нормальные» координаты представляют собой функции атомных масс. Таким образом, определив связь между наборами координат изотопологов, можно найти изотопические связи для тех постоянных, что указаны выше. Следовательно, возможно установить общий вид изотопических соотношений молекулярных и спектроскопических постоянных.

Изотопические соотношения между молекулярными постоянными произвольных изотопологов можно определить, установив связь между координатами материнской модификации молекулы и изотопозамещённой. В этой связи необходимо определить параметры системы координатных преобразований для изотопозамещённой молекулы.

Пусть

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (1.57)$$

и

$$H'(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}). \quad (1.58)$$

$H(x)$ – гамильтониан материнской молекулы, $H'(x)$ – произвольная изотопическая модификация материнской молекулы, где $x_{N\alpha}$ – координаты N -го ядра молекулы, имеющей массу m_N , $P_{N\alpha} = -i\hbar\partial/\partial x_{N\alpha}$. Штрихованные величины относятся к изотопозамещённой молекуле.

Гамильтонианы (1.57) и (1.58) записаны в удобном виде для изучения эффектов изотопозамещения по той причине, что все отличие между ними сводится только к численным значениям масс ядер, при этом потенциальная функция не меняется. Таким образом, гамильтониан изотопозамещённой молекулы можно представить так:

$$H'(x) = H(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} P_{N\alpha}^2, \quad (1.59)$$

где в явном виде определена часть, описывающая все эффекты, обусловленные изотопозамещением.

При решении задачи необходимо перейти от пространственно-фиксированных декартовых координат $x_{N\alpha}$ к системе координат, связанной с молекулой. Необходимо добиться, чтобы предложенная молекулярная система координат удовлетворяла условиям Экарта и «нормальности» колебательных координат. При этом преобразование координат из пространственно-

фиксированной системы координат в молекулярную систему координат переводит гамильтониан молекулы в гамильтониан Уотсона [14].

Аналогичное преобразование координат переводит также гамильтониан изотопически модифицированной молекулы к гамильтониану уотсоновского вида. При этом такое преобразование удовлетворяет условиям Экарта и требованию «нормальности» координат.

Известно, что такое преобразование координат не является единственным. Можно для начала провести произвольное неособенное преобразование координат и выразить гамильтониан $H'(x)$ в этих координатах. В результате получится «промежуточный» гамильтониан. Поскольку совокупность неособенных координатных преобразований образует группу [23], то, следовательно, найдется такое преобразование, которое позволит перейти от промежуточных координат к набору переменных, удовлетворяющих условиям Экарта для изотопозамещённой молекулы. Разумеется, что «промежуточный» гамильтониан изотопически замещённой молекулы преобразуется при этом к уотсоновскому.

Возможность проведения поэтапного преобразования гамильтониана, сопровождающегося введением промежуточного, становится важной в связи со следующим обстоятельством. Как уже отмечалось [22], гамильтониан изотопозамещённой молекулы может быть представлен в виде

$$H'(x) = H(x) + h.$$

Следовательно, если в качестве промежуточных координат выбрать «нормальные» координаты материнской молекулы, то оператор h будет зависеть только от постоянных материнской молекулы и масс атомов, то есть констант форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$, параметров равновесной конфигурации $r_{N\alpha}^e$, моментов инерции, гармонических частот и ангармонических постоянных. Определяя второе преобразование, легко получить сразу оператор уотсоновского вида. Если при этом сохранить зависимость «промежуточного» гамильтониана от

постоянных материнской молекулы, то из сравнения его с традиционным уотсоновским оператором получим искомые изотопические соотношения.

При исследовании свойств изотопозамещённых молекул, следует в первую очередь определить $l_{N\alpha\lambda}$ – параметры. Как показано в [22], в общем случае константы форм колебаний $l'_{K\gamma\lambda}$ замещённой молекулы можно выразить как:

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^e \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l_{K\alpha\mu} \beta_{\lambda\mu}. \quad (1.60)$$

Здесь индексы N , K (и L в (1.66)) обозначают атомы молекулы; параметры, принадлежащие замещённой молекуле, помечены апострофом ('); индексы $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ означают x, y , или z компоненты соответствующей векторной величины; λ, μ, ν нумеруют различные «нормальные» колебательные координаты; m_N и m'_N представляют собой соответственно массы ядер исходной и изотопозамещённой молекулы. Величины $K_{\alpha\gamma}^e$ (индекс « e » соответствует равновесной ядерной конфигурации молекулы) – элементы матрицы, определяющей вращение молекулярной системы координат при переходе от исходной к изотопозамещённой модификации. Величины $\beta_{\alpha\mu}$ представляют собой элементы матрицы, обратной к матрице $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$, где последняя определяет переход от «нормальных» координат исходного изотопомера к замещённому. Матричные элементы $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$ определяются формулами [22]:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}, \quad (1.61)$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} W_{\nu} \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} W'_{\mu}, \quad (1.62)$$

приводящими к уравнению

$$\det\{AW - W'\} = 0,$$

где A – матрица с элементами $A_{\lambda\nu}$: W и W' – диагональная матрица с элементами $W_{\lambda\nu} = \omega_{\lambda}^2 \delta_{\lambda\nu}$ и $W'_{\lambda\nu} = \omega'_{\lambda}{}^2 \delta_{\lambda\nu}$ соответственно; ω_{λ}^2 и $\omega'_{\lambda}{}^2$ – гармонические частоты исходной и изотопозамещённой конфигурации.

Параметры $K_{\alpha\beta}^e$ определяются из условий:

$$\sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^e K_{\alpha\gamma}^e = \sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^e K_{\gamma\alpha}^e = \delta_{\beta\gamma}, \quad (1.63)$$

$$\sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^e K_{\beta\gamma}^e = I'_{\gamma\gamma}{}^e K_{\alpha\gamma}^e, \quad (1.64)$$

где $I'_{\gamma\gamma}{}^e$ обозначают равновесные моменты инерции изотопозамещённой молекулы, а величины $J_{\alpha\beta}^e$ определяются формулами:

$$J_{\alpha\beta}^e = \sum_{\gamma\delta\zeta} \varepsilon_{\alpha\gamma\zeta} \varepsilon_{\beta\delta\zeta} j_{\gamma\delta}^e, \quad (1.65)$$

$$j_{\gamma\delta}^e = j_{\delta\gamma}^e = \sum_N m'_N r_{N\gamma}^e r_{N\delta}^e - \frac{\sum_K m'_K r_{K\gamma}^e \sum_L m'_L r_{L\delta}^e}{\sum_N m'_N}. \quad (1.66)$$

Здесь $r_{N\alpha}^e$ – декартовы координаты, определяющие равновесную ядерную конфигурацию исходного изотополога в молекулярной системе координат. Видно, что величины $K_{\alpha\gamma}^e$ могут быть также рассмотрены как собственные векторы тензора инерции $J_{\alpha\beta}^e$ с величинами $I'_{\gamma\gamma}{}^e$ в качестве собственных значений.

Для дальнейшего анализа важно также знать изотопические соотношения между ангармоническими параметрами [22]:

$$\begin{aligned} k'_{\lambda'\mu'\nu'} = & \sum_{\lambda \leq \mu \leq \nu} \sum_{(\lambda', \mu', \nu')} \left(\frac{\omega_{\lambda} \omega_{\mu} \omega_{\nu}}{\omega'_{\lambda} \omega'_{\mu} \omega'_{\nu}} \right)^{1/2} k_{\lambda\mu\nu} \alpha_{\lambda\lambda'} \alpha_{\mu\mu'} \alpha_{\nu\nu'} + \\ & + \left(\frac{h}{2\pi c} \right)^{1/2} \sum_i \sum_{(\lambda', \mu', \nu')} \frac{\omega_i^2}{(\omega'_{\lambda} \omega'_{\mu} \omega'_{\nu})^{1/2}} \alpha_{i\lambda'} \alpha_{\mu'\nu'}. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Все величины в уравнении (1.67), кроме $\alpha_{\mu'\nu'}$, определены выше, $k_{\lambda\mu\nu}$ – параметры представляют собой ангармонические силовые постоянные,

соответствующие безразмерным «нормальным» координатам. Величины $\alpha_{\mu' \nu'}$ также известны, но выражаются как довольно сложные функции от молекулярных параметров, и здесь нет надобности приводить их вид (соответствующие формулы могут быть найдены в работах [22], [24]). Знаки $\sum_{\lambda \leq \mu \leq \nu}$ и $\sum_{(\lambda', \mu', \nu')}$ обозначают суммирование по всем перестановкам различных индексов из набора $\{\lambda' \mu' \nu'\}$ (в этом случае для индексов, не разделенных запятой, должно выполняться $\mu' \leq \nu'$).

1.5 Неоднозначность определения эффективного гамильтониана.

Редукция

Эффективный гамильтониан для изолированного колебательного состояния можно записать в следующем виде:

$$H_{[\nu]}^{eff} = |\nu\rangle\langle\nu| H'_{\nu\nu}$$

Принимая во внимание тот факт, что эффективный вращательный гамильтониан определяется неоднозначно, а лишь с точностью до унитарного преобразования [3]. В общем случае данный вращательный гамильтониан можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} H^{eff(1)} &= \sum_{pqr} A_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) = \\ &= P^+ \left\{ \sum_{pqr} A'_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \right\} = \\ &= P^+ H^{eff(2)} P. \end{aligned} \quad (1.68)$$

Следует также заметить, что:

1. все различие между $H^{eff(1)}$ и $H^{eff(2)}$ при этом сводится лишь к различию коэффициентов A_{pqr} и A'_{pqr} ;

2. унитарный оператор P , поскольку он также является «вращательным» оператором, в общем виде можно записать как:

$$P = \exp \left[i \sum_{pqr} S_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \right],$$

где S_{pqr} – произвольные коэффициенты.

Вышесказанное позволяет сделать следующий важный вывод: неоднозначность в коэффициентах S_{pqr} можно попытаться использовать для того, чтобы упростить вид эффективного вращательного гамильтониана. Основываясь на соображениях, аналогичных приведенным выше, Дж. Уотсон в 1968 году [14] показал, что произвол в параметрах S_{pqr} можно использовать для того, чтобы существенно упростить построенный на основе свойств симметрии эффективный гамильтониан молекул типа асимметричного волчка для изолированного колебательного состояния (так называемая A редукция). Неоднозначность в выборе параметров S_{pqr} позволяет устранить из эффективного гамильтониана для молекул типа XY_2 один из шести квартичных центробежных параметров, 3 из 10 секстичных, 5 из 14 октичных постоянных и так далее.

При этом согласно Уотсону, эффективный вращательный оператор молекул типа асимметричного волчка приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned}
H^{\nu, \tilde{\nu}} = E^{\nu} + & \left[A^{\nu} - \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) J^2 + \\
& + \frac{1}{2}(B^{\nu} - C^{\nu}) J_{xy}^2 - \Delta_K^{\nu} J_z^4 - \Delta_{JK}^{\nu} J_z^4 J^2 - \Delta_J^{\nu} J^4 - \\
& - \delta_K^{\nu} [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^{\nu} J^2 J_{xy}^2 + H_K^{\nu} J_z^6 + H_{KJ}^{\nu} J_z^4 J^2 + \\
& + H_{JK}^{\nu} J_z^2 J^4 + H_J^{\nu} J^6 + [J_{xy}^2, h_K^{\nu} J_z^4 + h_{JK}^{\nu} J_z^2 J^2 + h_J^{\nu} J^4] + (1.69) \\
& + L_K^{\nu} J_z^8 + L_{KKJ}^{\nu} J_z^6 J^2 + L_{JK}^{\nu} J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^{\nu} J_z^2 J^6 + L_J^{\nu} J^8 + \\
& + [J_{xy}^2, l_K^{\nu} J_z^6 + l_{KJ}^{\nu} J_z^2 J^4 + l_{JK}^{\nu} J^4 J_z^2 + l_J^{\nu} J^6] + \\
& + P_K^{\nu} J_z^{10} + P_{KKKJ}^{\nu} J_z^8 J^2 + P_{KKJ}^{\nu} J_z^6 J^4 + P_{JJK}^{\nu} J_z^4 J^6 + \dots
\end{aligned}$$

Оператор $H^{\nu, \tilde{\nu}}$ в настоящее время довольно активно используют в колебательно-вращательной спектроскопии. Применительно к гамильтониану системы взаимодействующих колебательных состояний аналогичный анализ позволяет показать, что каждый из диагональных блоков в случае молекулы типа асимметричного волчка может быть представлен в виде (1.69). Что касается недиагональных блоков, то возможность редукции разумно в каждом конкретном случае оценивать исходя из конкретных значений разностей колебательных энергий, соотношений между вращательными, и центробежными постоянными резонирующих состояний, силы резонансного взаимодействия и т.д.

1.6 Молекулы с крутильными колебаниями и внутренним вращением

Как было сказано выше, среди молекул, относящихся к классу молекул типа асимметричного волчка, важное место занимают молекулы с внутренним вращением и крутильными колебаниями. Наличие у молекул внутреннего вращения значительно усложняет изучение квантово-механических свойств молекулы в силу того что, усложняется колебательно-вращательная

энергетическая структура. Необходимость введения дополнительной степени свободы для описания внутреннего вращения приводит к появлению большого числа дополнительных вкладов, которые сложно классифицировать в соответствии с их физическим происхождением.

Как и для «нормальных» молекул [3], при анализе молекул с внутренним вращением наиболее важная задача заключается в корректном определении части гамильтониана, описывающей кинетическую энергию. Для того чтобы определить вид кинетической энергии молекул, обладающих внутренним вращением, обычно используют модель, содержащую два соединенных фрагмента. Как правило, один из фрагментов, обладающий осью симметрии, для удобства называют внутренним волчком, который вращается относительно другого фрагмента – остова. Для описания вращения в пространстве такой системы необходимо использовать четыре степени свободы [6], из них три угла Эйлера χ, θ, φ (Рисунок 1.2а) для описания движения остова и угол α (Рисунок 1.2 в), описывающий движение внутреннего волчка относительно остова.

Радиус-вектор $\mathbf{R}_i$, определяющий положение ядер молекулы в системе координат (X, Y, Z) , начало которой $\mathbf{R}_0$ совпадает с центром масс молекулы, имеет вид [2]:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_0 + S^{-1}(\chi, \theta, \varphi) \mathbf{r}_i(\alpha), \quad (1.70)$$

где

$$S^{-1}(\chi, \theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.71)$$

$S^{-1}(\chi, \theta, \varphi)$ – обратная матрица направляющих косинусов [25].

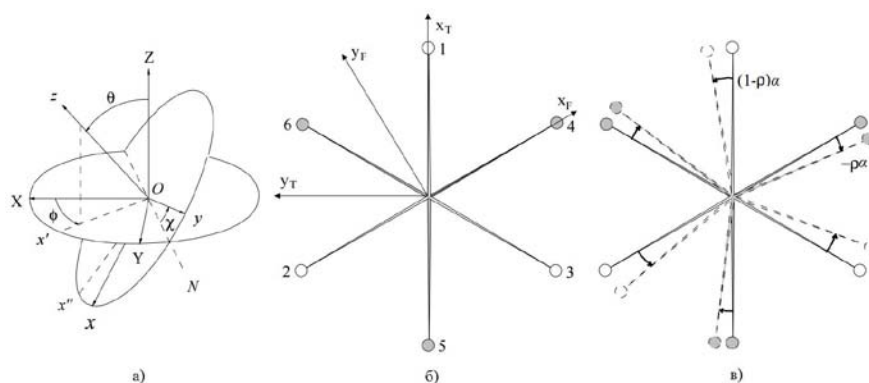


Рисунок 1.2 – Углы Эйлера, определение систем координат.

На Рисунке 1.2 а) отражены повороты системы координат на углы Эйлера χ, θ, φ , определяющие следующее преобразование системы координат $(X, Y, Z) \rightarrow (x', N, Z) \rightarrow (x'', N, Z) \rightarrow (x, y, z)$, б) определены системы координат, фиксированные на внутреннем волчке (x_T, y_T, z_T) и на остоле (x_F, y_F, z_F) . в) представлено смещение остола на величину $\rho\alpha$ относительно начального положения (непрерывная линия), тогда как внутренний волчок смещается на величину $(1-\rho)\alpha$ в противоположном направлении, в результате полное смещение остола относительно внутреннего волчка равно величине α .

Положение ядер в молекулярно-фиксированной системе координат (x, y, z) относительно системы (X, Y, Z) определяется вектором:

$$\mathbf{r}_i(\alpha) = S^{-1}(0,0,r\alpha)(\mathbf{a}_i + \mathbf{d}_i), \quad (1.72)$$

где $\mathbf{a}_i$ и $\mathbf{d}_i$ представляют собой положение и смещение ядра в системе координат, соответственно. Такая система координат фиксирована на внутреннем волчке или остоле, T/F (top/frame) – система [11], Рисунок 1.2б. Переход из T/F системы в молекулярно-фиксированную систему координат определяется матрицей $S_i^{-1}(0,0,r\alpha)$:

$$S_i^{-1}(0,0,r\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(r\alpha) & \sin(r\alpha) & 0 \\ -\sin(r\alpha) & \cos(r\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.73)$$

В зависимости от выбора системы координат, r принимает значения $(1-\rho)$ или ρ для Т или F системы, соответственно. Под действием операции $S_i^{-1}(0,0,r\alpha)$, внутренний волчок поворачивается на угол α относительно остова, и вся молекула поворачивается на величину $-\rho\alpha$ относительно оси z молекулярно-фиксированной системы координат (Рисунок 1.2в).

Если переопределить углы Эйлера следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta_F &= \theta_T = \theta \\ \varphi_F &= \varphi_T = \varphi \\ \chi_F &= \chi - \rho\alpha \\ \chi_T &= \chi + (1-\rho)\alpha \\ \chi_T - \chi_F &= \alpha, \end{aligned} \quad (1.74)$$

то классическая кинетическая энергия системы, состоящей из N атомов, примет вид:

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_{i=1}^N m_i \tilde{\mathbf{R}}_i \dot{\mathbf{R}}_i = \tilde{\mathbf{R}}_0 \dot{\mathbf{R}}_0 \sum_{i=1}^N m_i + \\ &+ 2S\tilde{\mathbf{R}}_0 \left(S\dot{S}^{-1} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i(\alpha) + \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_0(\alpha) \right) + \\ &+ \sum_{i=1}^N m_i \left(S\dot{S}^{-1} \tilde{\mathbf{r}}_i(\alpha) \right) \left(S\dot{S}^{-1} \mathbf{r}_i(\alpha) \right) + \\ &+ 2 \sum_{i=1}^N m_i \left(S\dot{S}^{-1} \tilde{\mathbf{r}}_i(\alpha) \right) \dot{\mathbf{r}}_i(\alpha) + \sum_{i=1}^N m_i \tilde{\mathbf{r}}_i(\alpha) \dot{\mathbf{r}}_i(\alpha). \end{aligned} \quad (1.75)$$

В данном выражении слагаемые, содержащие $S\dot{S}^{-1}$, удобно представить следующим образом [2]:

$$S\dot{S}^{-1}\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}, \quad (1.76)$$

Здесь $\mathbf{v} = (v_x + v_y + v_z)$ является произвольным вектором, $\boldsymbol{\omega}$ – угловая скорость. В результате получаем:

$$S_i^{-1}(0,0,r\alpha)\dot{S}_i^{-1}(0,0,r\alpha)\mathbf{v} = r\omega_\alpha \mathbf{k} \times \mathbf{v}, \quad (1.77)$$

где $\mathbf{k}$ – это единичный вектор, и компоненты угловой скорости в молекулярно-фиксированной системе координат принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \omega_x &= \dot{\theta} \sin \chi - \dot{\phi} \sin \theta \cos \chi, \\ \omega_y &= \dot{\theta} \cos \chi + \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi, \\ \omega_z &= \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\chi}, \\ \omega_\alpha &= \dot{\alpha}. \end{aligned} \quad (1.78)$$

Отметим, что координатные преобразования (1.70) содержат в себе 3 трансляционные, 3 вращательные, 1 крутильную и $3N - 7$ колебательных степеней свободы. Следовательно, для того чтобы описать полную кинетическую энергию, необходимо $3N$ независимых координат. Однако в выражении для кинетической энергии (1.75) появляется $3N + 7$ координат: 3 трансляционные координаты (X_0, Y_0, Z_0) , определяющие положение центра масс всей молекулы, 3 угловые координаты (χ, θ, ϕ) , 1 координата α , и $3N$ колебательные координаты. Таким образом, требуется 7 уравнений для ортогонализации координат, которые могут быть получены из следующих уравнений:

$$\sum_{i=1}^N m_i S_i^{-1}(0,0,r\alpha) \mathbf{d}_i = 0, \quad (1.79)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i S_i^{-1}(0,0,r\alpha) (\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i) = 0, \quad (1.80)$$

$$\mathbf{k} \left[\sum_{T-F} m_i (\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i) \right] = 0. \quad (1.81)$$

Здесь (1.79) и (1.80) – условия Экарта [12], (1.81) – так называемое условие Сайветса [26].

Учитывая (1.79)–(1.81), кинетическую энергию можно записать в следующем виде [7]:

$$2T_{VRT} = \sum_{i=1}^{3N-7} m_i \dot{\mathbf{d}}_i \dot{\mathbf{d}}_i + \quad (1.82)$$

$$+ \sum_{\beta, \gamma=x, y, z} I_{\beta\gamma} \omega_\beta \omega_\gamma + \quad (1.83)$$

$$+ \omega_\alpha^2 [(1-\rho)^2 I_{zz}^T + \rho^2 I_{zz}^F] + \quad (1.84)$$

$$+ 2\omega \sum_{i=1}^N m_i S_i^{-1}(0,0, r\alpha) [\mathbf{d}_i \times \dot{\mathbf{d}}_i] + \quad (1.85)$$

$$+ 2\omega_\alpha \sum_{\beta=x, y, z} \omega_\gamma [(1-\rho) I_{\gamma z}^T - \rho I_{\gamma z}^F] + \quad (1.86)$$

$$+ 2\omega_\alpha \mathbf{k} \left[\sum_{T-F} m_i [\mathbf{d}_i \times \dot{\mathbf{d}}_i] \right] + \quad (1.87)$$

$$+ 2\omega_\alpha (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\omega}) \sum_{T-F} m_i [S_i^{-1}(0,0, r\alpha) (\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i)], \quad (1.88)$$

где $I_{\beta\gamma}^T$ и $I_{\beta\gamma}^F$ – компоненты тензора инерции внутреннего волчка и остова, соответственно, $I_{\beta\gamma}$ – компоненты тензора инерции молекулы, причем справедливо следующее выражение: $I_{\beta\gamma} = I_{\beta\gamma}^T + I_{\beta\gamma}^F$. Более того, в рассматриваемой системе координат выполняется условие (1.81) при любом значении угла внутреннего вращения α .

$$I_{\beta\gamma}^{T,e} = I_{\beta\gamma}^{F,e} = I_{\beta\gamma}^e = 0, \quad (1.89)$$

$$\beta \neq \gamma = x, y, z.$$

В выражение для кинетической энергии входят слагаемые (1.82), (1.83) и (1.84), которые определяют колебательное движение малой амплитуды, полное вращение молекулы и движение внутреннего волчка, соответственно. Остальные слагаемые отвечают за различные взаимодействия: (1.85) описывает взаимодействие колебаний малой амплитуды и полного вращения молекулы, (1.86) определяет Кориолисово взаимодействие между полным вращением и вращением внутреннего волчка, а слагаемые (1.87) и (1.88) появляются в результате взаимодействия колебательного движения и вращения внутреннего волчка.

Так как производная по времени от левой части выражения (1.80) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^N m_i S_i^{-1}(0,0,r\alpha) [\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i] \right] = \\ = \sum_{i=1}^N m_i [S_i^{-1}(0,0,r\alpha) (\mathbf{a}_i \times \dot{\mathbf{d}}_i)] + \\ + \omega_\alpha \mathbf{k} \times \sum_{T-F} m_i [S_i^{-1}(0,0,r\alpha) (\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i)] = 0, \end{aligned} \quad (1.90)$$

то появляется вклад (1.88), это означает, что условия Эккарта не могут быть полностью выполнены при наличии внутреннего вращения в молекуле.

Координаты смещения $\mathbf{d}_i$, их компоненты $d_{i,\beta} (\beta = x, y, z)$ и производные по времени $\dot{d}_{i,\beta,k}$, появляющиеся в выражении кинетической энергии (1.79)–(1.88), можно записать через «нормальные» колебательные координаты Q_k :

$$d_{i,\beta} = \sum_{k=1}^N m_i^{-1/2} l_{i\beta,k} Q_k, \quad (1.91)$$

$$\dot{d}_{i\beta,k} = \sum_{k=1}^N m_i^{-1/2} [r\omega_\alpha l'_{i\beta,k} Q_k + l_{i\beta,k} \dot{Q}_k]. \quad (1.92)$$

Формы колебаний являются функциями угла внутреннего вращения

$$l'_{i\beta,k} = \frac{\partial l_{i\beta,k}(r\alpha)}{\partial \alpha}. \quad (1.93)$$

При описании движения внутреннего волчка в качестве четвертой степени свободы и использовании представления «нормальных» координат для обычных колебательных переменных, кинетическая энергия может быть записана в достаточно удобной форме [2]:

$$2T_{VTR} = \sum_{k=1}^{3N-7} (\dot{Q}_k + \sum_{\alpha=x,y,z,l} \sum_l \omega_\beta \zeta_{lk}^\beta Q_l)^2 + \sum_{\beta,\gamma=x,y,z,\gamma} I'_{\beta\gamma} \omega_\beta \omega_\gamma. \quad (1.94)$$

В выражении (1.94) тензор инерции $I'_{\beta\gamma}$ имеет следующий вид:

$$I'_{\beta\gamma} = I_{\beta\gamma} + \sum_k^{3N-7} \xi_k^{\beta\gamma} Q_k + \sum_{kl}^{3N-7} \eta_{kl}^{\beta\gamma} Q_k Q_l - \sum_{klm}^{3N-7} \zeta_{km}^\beta \zeta_{lm}^\gamma Q_k Q_l, \quad (1.95)$$

$$\beta, \gamma = x, y, z, \alpha.$$

Параметры, входящие в выражение (1.95), представлены ниже (1.96)–(1.99). В выражениях (1.96)–(1.99), определяющих вид параметров, входящих в выражения для тензора инерции (1.95), приняты следующие обозначения: индекс M отмечает тот факт, что суммирование ведется по атомам остова ($M \subset F$) или по атомам внутреннего волчка ($M \subset T$). Координата $r = -\rho$, если $M \subset F$, и $r = 1 - \rho$, если $M \subset T$, индекс i пробегает координаты всех ядер, если не указано иное.

$$\begin{aligned}
I_{\beta\gamma} &= I_{\beta\gamma}^T + I_{\beta\gamma}^F, \beta = x, y, z; \\
I_{\alpha\alpha} &= (1 - \rho)^2 I_{zz}^T + \rho^2 I_{zz}^F; \\
I_{\alpha\gamma} &= (1 - \rho) I_{\gamma z}^T - \rho I_{\gamma z}^F, \gamma = x, y, z; \\
I_{\beta\beta}^M &= \sum_{i \in M} m_i (a_{i\gamma}^2 + a_{i\delta}^2), \\
\beta, \gamma, \delta &= x, y, z, \beta \neq \gamma \neq \delta; \\
I_{\beta\gamma}^M &= - \sum_{i \in M} m_i (a_{i\beta} a_{i\gamma}), \beta, \gamma = x, y, z
\end{aligned} \tag{1.96}$$

$$\begin{aligned}
\zeta_{kl}^\beta &= \zeta_{kl}^{\beta,T} + \zeta_{kl}^{\beta,F}, \beta = x, y, z; \\
\zeta_{kl}^\alpha &= \zeta_{kl}^{\alpha'} + (1 - \rho) \bar{\zeta}_{kl}^{z,T} + \rho \bar{\zeta}_{kl}^{z,F}; \\
\zeta_{kl}^{\beta,M} &= \sum_{\gamma=x,y,z} S_i^{-1}(0,0,r\alpha)_{\beta\gamma} \bar{\zeta}_{kl}^{\gamma,M}; \\
\bar{\zeta}_{kl}^{\beta,M} &= \sum_{i \in M} (l_{i\gamma,k}(\alpha) l_{i\delta,l}(\alpha) - l_{i\delta,k}(\alpha) l_{i\beta,l}(\alpha)), \\
\gamma &\neq \delta \neq \beta; \\
\zeta_{kl}^{\alpha'} &= \sum_{i, \beta=x,y,z} l_{i\beta,k}(\alpha) l'_{i\beta,l}(\alpha);
\end{aligned} \tag{1.97}$$

$$\begin{aligned}
\xi_k^{\beta\alpha} &= \xi_k^{\alpha\beta} = (\delta_{\beta,x} - \delta_{\beta,y}) \sum_{M=F}^T \sum_{\delta=x,y,z} r S_i^{-1}(0,0,r\alpha)_{\beta\delta} \bar{\xi}_k^{\beta,M}, \\
\beta &= x, y; \\
\xi_k^{\beta\gamma} &= \xi_k^{\gamma\beta} = \xi_k^{\alpha\alpha} = \xi_k^{z\alpha} = \xi_k^{\alpha z} = 0, \beta, \gamma = x, y, z; \\
\bar{\xi}_k^{\beta,M} &= \sum_{i \in M} m_i^{1/2} (a_{i\delta} l_{i\gamma,k} - a_{i\gamma} l_{i\delta,k}), \beta \neq \gamma \neq \delta;
\end{aligned} \tag{1.98}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{kl}^{\gamma\alpha} &= \eta_{kl}^{\alpha\gamma} = \sum_{M=T}^F \sum_{\gamma=x,y,z} r S_i^{-1}(0,0,r\alpha)_{\beta\gamma} \bar{\eta}_{kl}^{\gamma,M}, \\
\beta &= x, y, z; \\
\eta_{kl}^{\alpha\alpha} &= \bar{\eta}_{kl}^z + \frac{1}{2} k'_{kl}; \\
\eta_{kl}^{\beta\gamma} &= \eta_{kl}^{\gamma\beta} = 0; \\
\bar{\eta}_{kl}^z &= (1-\rho) \bar{\eta}_{kl}^{z,T} - \rho \bar{\eta}_{kl}^{z,F}; \\
\bar{\eta}_{kl}^{\beta,M} &= \sum_{i \subset M} [l_{i\gamma,k}(\alpha) l'_{i\delta,l}(\alpha) - l_{i\delta,k}(\alpha) l'_{i\gamma,l}(\alpha)], \\
\beta, \gamma, \delta &= x, y, z; \gamma \neq \delta \neq \beta; \\
k'_{kl} &= \sum_{i,\beta} l'_{i\beta,k}(\alpha) l'_{i\beta,l}(\alpha).
\end{aligned} \tag{1.99}$$

Колебательные угловые моменты в выражении для кинетической энергии (1.94) имеют вид:

$$\begin{aligned}
P_k \left(\equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) &= \dot{Q}_k + \sum_{\beta=x,y,z,\alpha} \omega_\beta \sum_l^{3N-7} \zeta_{kl}^\beta Q_l, \\
J_\beta \left(\equiv \frac{\partial T}{\partial \omega_\beta} \right)_{\beta=x,y,z} &= \sum_{\gamma=x,y,z,\alpha} I'_{\beta\gamma} \omega_\gamma + p_\beta,
\end{aligned} \tag{1.100}$$

где $p_\beta = \sum_{kl}^{3N-7} \zeta_{kl}^\beta Q_l P_l$ – колебательный угловой момент.

В результате определенных несложных преобразований кинетическую энергию можно представить в следующем виде:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-7} P_k^2 + \sum_{\gamma=x,y,z,\alpha} \mu_{\beta\gamma} (J_\beta - p_\beta)(J_\gamma - p_\gamma), \tag{1.101}$$

где $\mu_{\beta\gamma} = [I'_{\beta\gamma}]^{-1}$ – элементы матрицы обратных моментов инерции.

Для построения корректного гамильтониана необходимо знать вид потенциальной энергии. При анализе молекул, обладающих внутренним

вращением, стандартные методы не могут быть использованы для описания потенциальной функции [25]. Наиболее подходящим способом для изучения молекул с внутренним вращением является решение колебательной задачи для каждого значения угла α [27], однако геометрия молекулы есть функция «нормальных» координат, следовательно, барьер внутреннего вращения зависит от колебательных состояний. Как следствие, в общем случае потенциальная функция не может быть полностью разделена на колебательную и крутильную составляющие.

При определении вида части потенциальной функции, описывающей движение внутреннего волчка разумно предположить, что она должна периодически меняться в зависимости от угла α и на интервале от $\alpha = 0$ до $\alpha = 2\pi$ повторяться N раз, где N – это число эквивалентных конфигураций молекулы. Как правило, симметрия молекулы такова, что эта часть полной потенциальной функции может быть выражена как четная функция угла внутреннего вращения, которую можно представить в виде ряда:

$$V(\alpha) = \sum_i V_{Ni} \cos iN\alpha. \quad (1.102)$$

Экспериментальные данные показывают, что численное значение коэффициента разложения V_6 намного меньше, чем V_3 . Следовательно, достаточно хорошее приближение может быть получено при рассмотрении только вкладов с коэффициентом V_3 [6]. Полную же потенциальную функцию можно представить в следующем виде:

$$V(\alpha, \mathbf{q}) = \sum_k^{3N-7} k_k(\alpha) \mathbf{q}_k + \frac{1}{2} \sum_k^{3N-7} \omega_k(\alpha) \mathbf{q}_k^2 + \frac{1}{6} \sum_k^{3N-7} k_{klm}(\alpha) \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l \mathbf{q}_m + \quad (1.103)$$

$$+ \sum_i \frac{1}{2} V_{3i}(\mathbf{q}) (1 - \cos 3i\alpha). \quad (1.104)$$

Вклады (1.103) обусловлены колебаниями малой амплитуды, (1.104) описывает потенциал внутреннего волчка.

Силовые параметры малых колебаний можно разложить в ряд Фурье:

$$k_k(\alpha) = k_{k,0} + \sum_{n=1}^{\infty} k_{k,n}^c (1 - \cos 3n\alpha) + \sum_n^{\infty} k_{k,n}^s \sin 3n\alpha, \quad (1.105)$$

$$\omega_k(\alpha) = \omega_{k,0} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{\omega}_{k,n}^c (1 - \cos 3n\alpha) + \sum_n^{\infty} \omega_{k,n}^s \sin 3n\alpha, \quad (1.106)$$

$$k_{klm}(\alpha) = k_{klm,0} + \sum_{n=1}^{\infty} k_{klm,n}^c (1 - \cos 3n\alpha) + \sum_n^{\infty} k_{klm,n}^s \sin 3n\alpha, \quad (1.107)$$

где параметры, при синусах и косинусах обозначены верхними индексами c и s , соответственно. Коэффициент потенциала движения внутреннего движения $V_{3i}(\mathbf{q})$ можно разложить в ряд Тейлора по «нормальным» координатам следующим образом:

$$V_{3i}(\mathbf{q}) = V_{3i}^e + \sum_k^{3N-7} V_{3i}^k \mathbf{q}_k + \frac{1}{2} \sum_{kl}^{3N-7} V_{3i}^{kl} \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l + \dots \quad (1.108)$$

где V_{3i}^e – коэффициент разложения в равновесной конфигурации, V_{3i}^k и V_{3i}^{kl} – производные компонент разложения по «нормальным» координатам. Подставляя выражения (1.105)–(1.107) в (1.103)–(1.104), получаем следующие неразделяемые параметры:

$$\tilde{V}_{3l}^k = V_{3i}^k + 2k_{k,i}^c, \quad (1.109)$$

$$\tilde{V}_{3l}^{kk} = V_{3i}^{kk} + \omega_{k,i}^c. \quad (1.110)$$

Так как параметры ζ, ξ, η зависят от движения внутреннего волчка, представим их в виде ряда Фурье:

$$\begin{aligned} \zeta_{kl}^\beta &= \zeta_{kl,0}^\beta + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} [\zeta_{kl,n}^{\beta,c} (1 - \cos 3n\alpha) + \zeta_{kl,n}^{\beta,s} \sin 3n\alpha], \end{aligned} \quad (1.111)$$

$$\begin{aligned} \xi_k^{\beta\gamma} &= \xi_{k,0}^{\beta\gamma} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} [\xi_{k,n}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 3n\alpha) + \xi_{k,n}^{\beta\gamma,s} \sin 3n\alpha], \end{aligned} \quad (1.112)$$

$$\begin{aligned} \eta_{kl}^{\beta\gamma} &= \eta_{kl,0}^{\beta\gamma} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} [\eta_{kl,n}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 3n\alpha) + \eta_{kl,n}^{\beta\gamma,s} \sin 3n\alpha]. \end{aligned} \quad (1.113)$$

Как было показано в [6], слагаемые в разложении тензора $\mu_{\beta\gamma}$ могут быть выражены через компоненты тензора инерции $I_{\beta\gamma}^e$, определенного около положения равновесия, и его первыми производными по «нормальным» координатам. Это приводит к относительно простой форме колебательно-крутильно-вращательного гамильтониана:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma=x,y,z, \alpha} B_{\beta\gamma} (\mathbf{J}_\beta - \mathbf{p}_\beta)(\mathbf{J}_\gamma - \mathbf{p}_\gamma) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \omega_k \mathbf{p}_k^2 + V(\alpha, \mathbf{q}) + U, \end{aligned} \quad (1.114)$$

где $B_{\beta\gamma} = \hbar c \mu_{\beta\gamma}$, ω_k – гармоническое волновое число моды k , U – зависящий от массы вклад в потенциальную энергию. Безразмерные величины $\mathbf{q}_k, \mathbf{p}_k$ и $\mathbf{p}_\beta$ имеют следующий вид:

$$\mathbf{q}_k = \left(\frac{\lambda_k}{h^2} \right)^{1/4} \mathbf{Q}_k = \alpha_k^{1/2} \mathbf{Q}_k, \quad (1.115)$$

$$\mathbf{p}_k \equiv -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k}, \quad (1.116)$$

$$\mathbf{p}_\beta = \sum_{kl}^{3N-7} \zeta_{kl}^\beta \left(\frac{\omega_l}{\omega_k} \right) \mathbf{q}_k \mathbf{p}_l, \quad (1.117)$$

где $\lambda_k = 4\pi\nu_k^2$, ν_k – гармоническая частота «нормальной» моды k .

Разделение «нормальных» колебаний и внутреннего вращения можно рассматривать с точки зрения принятой в приближении Борна-Оппенгеймера процедуре о разделении электронного и ядерного движений. Период времени необходимый для совершения внутреннего вращения намного больше, чем для «нормального» колебания. Учитывая тот факт, что колебательные параметры обладают параметрической зависимостью от угла внутреннего вращения α , тензор $B_{\beta\gamma}$ можно записать так:

$$\begin{aligned} B_{\beta\gamma}(\alpha) = & B_0^{\beta\gamma}(\alpha) + \sum_k^{3N-7} B_k^{\beta\gamma}(\alpha) \mathbf{q}_k + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kl}^{3N-7} B_{kl}^{\beta\gamma}(\alpha) \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l, \end{aligned} \quad (1.118)$$

где коэффициенты разложения в ряд Тейлора имеют следующий вид:

$$B_0^{\beta\gamma} = \left(\frac{\hbar^2}{2hc} \right) \left(\frac{1}{I_{\beta\gamma}^e} \right), \quad (1.119)$$

$$B_k^{\beta\gamma} = \left(\frac{\hbar^2}{2hc} \right) \left(\frac{\partial \mu_{\beta\gamma}}{\partial q_k} \right)_0, \quad (1.120)$$

$$B_{kl}^{\beta\gamma} = \left(\frac{\hbar^2}{2hc} \right) \left(\frac{\partial^2 \mu_{\beta\gamma}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0, \quad (1.121)$$

коэффициенты $B_0^{\beta\gamma}, B_k^{\beta\gamma}, B_{kl}^{\beta\gamma}$, в свою очередь, можно разложить в ряд Фурье:

$$B_0^{\beta\gamma}(\alpha) = B_{0,0}^{\beta\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} B_{0,n}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 3n\alpha) + B_{0,n}^{\beta\gamma,s} \sin 3n\alpha, \quad (1.122)$$

$$B_k^{\beta\gamma}(\alpha) = B_{k,0}^{\beta\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} B_{k,n}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 3n\alpha) + B_{k,n}^{\beta\gamma,s} \sin 3n\alpha, \quad (1.123)$$

$$B_{kl}^{\beta\gamma}(\alpha) = B_{kl,0}^{\beta\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} B_{kl,n}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 3n\alpha) + B_{kl,n}^{\beta\gamma,s} \sin 3n\alpha. \quad (1.124)$$

Индексы β и γ пробегает значения x, y, z и α , верхние индексы c и s отмечают тот факт, что параметры находятся при функции косинус или синус, соответственно, l, n – нижние индексы, определяющие «нормальную» координату и порядок в Фурье разложении, соответственно.

В принятых обозначениях [10], [28] полный гамильтониан можно представить в следующем виде:

$$\mathbf{H}_{lm} = \mathbf{H}_{20} + \mathbf{H}_{30} + \mathbf{H}_{40} + \dots \quad (1.125)$$

$$+ \mathbf{H}_{12} + \mathbf{H}_{21} + \mathbf{H}_{22} + \dots \quad (1.126)$$

$$+ \mathbf{H}_{02} + \mathbf{H}_{04} + \mathbf{H}_{06} + \dots \quad (1.127)$$

где нижний индекс l определяет степень колебательных операторов $\mathbf{q}_k$ и $\mathbf{p}_k$, тогда как m определяет степень крутильных и вращательных операторов, в итоге получаем:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{20} &= \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (\mathbf{q}_k^2 + \mathbf{p}_k^2), \\
\mathbf{H}_{30} &= \frac{1}{6} \sum_{klm} k_{klm} \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l \mathbf{q}_m,
\end{aligned} \tag{1.128}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{40} &= \frac{1}{24} \sum_{klmn} k_{klmn} \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l \mathbf{q}_m \mathbf{q}_n + \sum_{\alpha} B_{0,0}^{\alpha\alpha} \mathbf{p}_{\beta}^2, \\
\mathbf{H}_{12} &= \sum_{kl} R_k \mathbf{q}_k, \\
\mathbf{H}_{21} &= \sum_{kl} R_k^l \mathbf{q}_k \mathbf{p}_l, \\
\mathbf{H}_{22} &= \sum_{kl} R_{kl} \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l, \\
\mathbf{H}_{31} &= \sum_{klm} R_{kl}^m \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l \mathbf{p}_m, \\
\mathbf{H}_{14} &= \sum_{kl} T_k \mathbf{q}_k,
\end{aligned} \tag{1.129}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{02} &= \sum_{\beta\gamma} B_{0,0}^{\beta\gamma} \mathbf{J}_{\beta} \mathbf{J}_{\gamma} + \frac{1}{2} V_3^e (1 - \cos 3\alpha), \\
\mathbf{H}_{04} &= \sum_{\beta\gamma} [B_{0,1}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 3\alpha) + B_{0,1}^{\beta\gamma,s} \sin 3\alpha] \mathbf{J}_{\beta} \mathbf{J}_{\gamma} + \\
&\quad + \frac{V_6^e}{2} (1 - \cos 6\alpha), \\
\mathbf{H}_{06} &= \sum_{\beta\gamma} [B_{0,2}^{\beta\gamma,c} (1 - \cos 6\alpha) + B_{0,2}^{\beta\gamma,s} \sin 6\alpha] \mathbf{J}_{\beta} \mathbf{J}_{\gamma} + \\
&\quad + \frac{V_9^e}{2} (1 - \cos 6\alpha).
\end{aligned} \tag{1.130}$$

Заметим также, что оператор углового момента $\mathbf{J}_{\alpha}$ не коммутирует с операторами $\cos 3n\alpha$ и $\sin 3n\alpha$.

Таким образом, в выражение (1.128) были выделены колебательные операторы, которые определяют колебательное движение и ангармонические поправки различной малости. В (1.129) представлены колебательно-крутильно-вращательные операторы и поправки.

Оператор H_{02} в (1.130) определяет гамильтониан жесткого ротатора, содержащий вклад нулевого порядка кинетической части движения внутреннего волчка и перекрестные члены взаимодействия между внутренним и полным вращением молекулы. Вклад H_{04} и H_{06} представляют собой кватертичную и секстичную часть, соответственно, и описывают зависимость вращательных параметров внутреннего волчка от его движения.

Глава 2. Анализ спектров высокого разрешения молекул с асимметричным внутренним волчком

Известно, что решение проблемы корректного получения физической информации из спектров высокого разрешения основывается на выполнении двух тесно связанных задач: 1) математического моделирования внутримолекулярных эффектов и взаимодействий и 2) поиске методов интерпретации спектральных линий с дальнейшим их применением к анализу экспериментально зарегистрированных спектров. Последняя задача (интерпретация спектральных линий) во многих случаях оказывается чрезвычайно сложной, особенно для молекул, обладающих внутренним вращением. Молекулы подобного рода являются объектами исследований начиная с 30-х годов прошлого столетия, большинство теоретических и экспериментальных работ были проделаны для молекул, обладающих симметричным внутренним волчком. Для этих целей было разработано два основных подхода:

1. Метод внутренней оси (МВО), [6] наиболее подходящий для теоретического описания молекул, у которых остов и внутренний волчок обладают сравнительно одинаковыми угловыми моментами;

2. Метод главных осей (МГО), [6], более подходит для работы с молекулами, угловой момент симметричного внутреннего волчка которых значительно меньше углового момента остова.

За последние годы активных научных исследований молекул, обладающих асимметричным остовом и внутренним волчком, было разработано немало различных подходов. В основе разработанных методов в том или ином виде использовали остов-фиксированную систему координат (ОФСК) [29]. Однако все проводимые расчеты выполнялись для низких значений квантовых чисел $K^{макс.}$ и $v_t^{макс.}$ с максимальной точностью 1 см^{-1} [30].

В данной главе рассматривается задача по разработке нового подхода в построении гамильтониана, который позволит значительно увеличить количество получаемой информации из спектров высокого разрешения. Представлены результаты исследования спектров высокого разрешения, зарегистрированных в диапазонах 20-1100 см^{-1} для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH и 5,8-165 ГГц для молекулы монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$. Исследования проведены при помощи разработанного нами нового подхода, позволяющего построить крутильно-вращательный гамильтониан для анализа спектра молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком. Предложенный подход позволил выполнять прямые вычисления значений энергии с более высокой точностью (в ранних исследованиях точность подобных вычислений была ниже на порядок, см., например, работы [31], [32] и [33]) для монодейтерированного метанола и впервые провести исследования вида зависимости потенциальной функции внутреннего волчка от угла внутреннего вращения для монодейтерированного ацетамида.

2.1 Модель крутильно-вращательного гамильтониана для исследования молекул обладающих асимметричным внутренним волчком

Для анализа молекул с асимметричным внутренним волчком и асимметричным остовом, в принципе, можно применять теоретическую модель, представленную в Главе 1, однако физически более корректный подход должен учитывать, в частности, тот факт, что исследуемые молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH и монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ являются молекулами, обладающими C_s симметрией с асимметричным внутренним волчком.

Для начала необходимо определить молекулярно-фиксированную систему координат. Выберем ее таким образом, чтобы ось z совпадала с осью внутреннего вращения, а остов лежал в плоскости xz , как и атом углерода, который, в свою очередь, находится в начале системы отсчета. Изначальная конфигурация ядер молекулы такова, что, при значениях внутреннего угла $\alpha = 0, \pi$, атом дейтерия также лежит в плоскости xz .

Под действием преобразования (2.1) на координаты атомов молекул начало координат системы перейдет в центр масс молекулы:

$$\mathbf{a}_n(q) = \mathbf{a}_n^0(q) - \mathbf{a}_c^0(q). \quad (2.1)$$

Здесь n пробегает значения от 1 до 6, $\mathbf{a}_c^0(q)$ – положение центра масс изначальной конфигурации. Часть классической кинетической энергии (1.94), соответствующую вращательному вкладу, удобно представить через обобщенный 4×4 тензор инерции $I(\alpha)$ следующим образом:

$$2T = \sum_{i,j} \omega_i I(\alpha)_{i,j} \omega_j, \quad (2.2)$$

где $i, j = x, y, z$ и α ; ω_x , ω_y и ω_z – компоненты вектора угловой скорости $\boldsymbol{\omega}$ в молекулярно-фиксированной системе координат, а $\omega_\alpha = \dot{\alpha}$ определяет скорость вращения внутреннего волчка.

Важным отличием предложенного нового подхода от подхода, используемого, например, в работе [34] для изучения молекулы метанола и её изотопических модификаций, обладающих симметричным внутренним волчком, является тот факт, что наличие асимметричного внутреннего волчка приводит к тому, что компоненты обобщенного тензора инерции $I(\alpha)_{i,j}$ имеют зависимость от угла внутреннего вращения α .

Гамильтониан, отвечающий предложенной модели, может быть получен из выражения (1.114) путем выделения крутильно-вращательной части, которая имеет следующий вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_i \mu(\alpha)_{i,j} J_j + V(\alpha), \quad (2.3)$$

где $i, j = x, y, z$ и α ; J_x , J_y и J_z являются компонентами угловых моментов в молекулярно-фиксированной системе координат; $J_\alpha = -i\partial/\partial\alpha$; $\mu(\alpha)_{i,j}$ – компоненты обратных обобщенных тензоров инерции $\mathbf{I}(\alpha)$; а $V(\alpha)$ – функция потенциальной энергии движения внутреннего волчка (1.104), которая соответствует случаю асимметричного внутреннего волчка (CH_2D) и имеет следующий вид:

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^6 V_n (1 - \cos n\alpha) / 2, \quad (2.4)$$

Для построения крутильно-вращательного гамильтониана (2.3) была использована молекулярно-фиксированная система координат, обсуждаемая выше, которая схожа с предложенной авторами работы [29] системой координат (ОФСК). Гамильтониан (2.5), представленный ниже, был получен из выражения (2.3) без последующих преобразований, при этом для расчета значений энергий ориентация осей была выбрана таким же образом, как в методе главных осей (МГО) работы [35].

В соответствии с предыдущими работами по исследованию спектров высокого разрешения различных изотопических модификаций молекулы метанола с симметричным внутренним волчком CH_3 и CD_3 [36], [37], [38], вращательно-крутильную энергию можно аппроксимировать следующим образом: $E_t + E_r$. Здесь E_t – значения энергий движения внутреннего волчка, не зависящие от квантового числа J , а E_r – вращательная энергия, определяемая выражением $J(J+1)$.

Гамильтониан H_t^0 , соответствующий значениям энергии, которую можно получить из выражения для крутильно-вращательного гамильтониана (2.3), содержит только вклады с квантовыми числами J_α , J_z и имеет следующий вид:

$$H_t^0 = \frac{1}{2} J_\alpha \mu(\alpha)_{\alpha,\alpha} J_\alpha + \frac{1}{2} \{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,z}\} J_z + \\ + \frac{1}{2} \left\{ \mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2} [\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}] \right\} J_z^2 + V(\alpha), \quad (2.5)$$

где $\{ , \}$ обозначает антикоммутатор.

Базисный набор волновых функций гамильтониана (2.5) имеет схожий вид с базисным набором, представленным в работе [39], который был адаптирован для рассмотрения молекулы CH_2DOH и имеет следующий вид:

$$|J, k, v_t\rangle = |J, k\rangle \times \phi_{k, v_t}(\alpha), \quad (2.6)$$

где $|J, k\rangle$ – вращательные функции симметричного внутреннего волчка, для которых квантовым числом является m [40], и которое здесь не указано для упрощения рассмотрения; J – квантовое число, соответствующее вращательному угловому моменту; k – квантовое число, соответствующее собственным значениям J_z ; v_t – крутильное квантовое число; $\phi_{k, v_t}(\alpha)$ – волновая функция, зависящая от угла внутреннего вращения α , имеющая следующий вид:

$$\phi_{k, v_t}(\alpha) = \sum_{n=-n_t}^{n_t} A_n^{k, v_t} |n\rangle. \quad (2.7)$$

В формуле (2.7) A_n^{k, v_t} – коэффициенты разложения, $|n\rangle = \exp(in\alpha/\sqrt{2\pi})$ – функция свободного внутреннего вращения, n_t – положительное целое число, соответствующее размерности матрицы. Также отметим, что квантовое число J не требуется для характеристики волновой функций $\phi_{k, v_t}(\alpha)$, так как гамильтониан (2.5) не зависит от квантового числа J .

Выражения (2.5) и (2.6) показывают, что для каждого значения квантового числа k необходимо найти собственные значения для зависящего от угла внутреннего вращения α оператора следующего вида:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} J_{\alpha} \mu(\alpha)_{\alpha, \alpha} J_{\alpha} + \frac{1}{2} \{J_{\alpha}, \mu(\alpha)_{\alpha, z}\} k + \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \mu(\alpha)_{z, z} - \frac{1}{2} [\mu(\alpha)_{x, x} + \mu(\alpha)_{y, y}] \right\} k^2 + V(\alpha). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Собственные значения оператора внутреннего вращения (2.8) можно определить путем диагонализации $[2n_t + 1] \times [2n_t + 1]$ матрицы на базисном наборе функций внутреннего вращения (2.7), элементы которой имеют вид:

$$\begin{aligned} \langle n | F(\alpha) | m \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(n - m) \alpha F(\alpha) d\alpha - \\ &- \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(n - m) \alpha F(\alpha) d\alpha, \end{aligned} \quad (2.9)$$

где $F(\alpha)$ – это либо $V(\alpha)$, либо одна из компонент обратного обобщенного тензора инерции. Поскольку все рассматриваемые операторы являются четными функциями угла α , второй член в выражении (2.9) можно не рассматривать. В результате искомые матричные элементы являются действительными числами, которые удобно представить следующим образом:

$$\langle n | F(\alpha) | m \rangle = g_{|n-m|}, \quad (2.10)$$

где $g_{|n-m|}$ – действительные коэффициенты (что возможно только в случае, если $p_{\text{макс.}} = |n - m| \geq 0$), которые численно можно получить на основе метода, описанного в работе [30].

В результате диагонализации, рассмотренной выше, матрицы размерности $[2n_t + 1] \times [2n_t + 1]$ можно определить энергии $E_t(k, v_t)$ и коэффициенты разложения A_n^{k, v_t} . В силу того, что гамильтониан (2.5) инвариантен относительно следующих преобразований: $k \rightarrow -k$ и $\alpha \rightarrow -\alpha$, справедливо равенство:

$$E_t(k, v_t) = E_t(-k, v_t). \quad (2.11)$$

Таким образом, можно ограничиться рассмотрением только положительных значений квантового числа k , которые в дальнейшем будем обозначать K .

Для того чтобы использовать выражение (2.5) в процедуре реального фитинга, следует учитывать параметры центробежного искажения. В полном соответствии с первыми исследованиями спектров высокого разрешения изотопических модификаций метанола с симметричным внутренним волчком из работ [36], [37] и [38], эти эффекты учитываются путем добавления крутильно-вращательных операторов к выражению для гамильтониана (2.5). Таким образом, результирующий крутильно-вращательный гамильтониан, используемый для фитинга в данной работе, принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
 H_t = & H_t^0 - D_{KK} J_z^4 + k_1 J_\alpha J_z^3 + k_2 J_\alpha^2 J_z^2 + \\
 & + k_3 J_\alpha^3 J_z + k_4 J_\alpha^4 + V_{1k} (1 - \cos \alpha) J_z^2 + \\
 & + V_{2k} (1 - \cos 2\alpha) J_z^2 + V_{3k} (1 - \cos 3\alpha) J_z^2 + \\
 & + V_{1fk} \{J_\alpha, \cos \alpha\} J_z + V_{2fk} \{J_\alpha, \cos 2\alpha\} J_z + \\
 & + V_{3fk} \{J_\alpha, \cos 3\alpha\} J_z,
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

где D_{KK} , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , V_{1k} , V_{2k} , V_{3k} , V_{1fk} , V_{2fk} и V_{3fk} – спектроскопические параметры. Крутильно-вращательные операторы в выражении (2.12), добавленные к гамильтониану H_t^0 , являются эрмитовыми и инвариантными по отношению к обращению времени и применимы к молекулам C_s симметрии с асимметричным внутренним волчком.

2.2 Экспериментальные спектры высокого разрешения молекулы CH_2DOH

Экспериментальные спектры поглощения молекулы CH_2DOH были получены в дальней и средней инфракрасной области спектра на интерферометре Bruker IFS120HR в лаборатории LISA (Франция). Плотность линий в спектре монодейтерированного метанола с асимметричным внутренним волчком существенно выше, чем плотность линий у спектра молекулы метанола в силу

того, что симметрия молекулы CH_2DOH меньше, чем симметрия молекулы метанола, а доплеровская ширина отдельных линии, измеренных в области около 100 см^{-1} , примерно на порядок меньше, чем максимальная величина инструментального разрешения, $\text{MOPD}^{-1} = 0,00167 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные условия были выбраны так, чтобы провести измерения с разрешением, близким к предельному экспериментальному разрешению. Рассматриваемая в работе область спектра молекулы CH_2DOH была разбита на четыре диапазона, спектры в которых были зарегистрированы в независимых экспериментах при использовании соответствующего оптического оборудования (источников света, апертуры, оптических и электрических фильтров, лучеразделителей, ячеек и детекторов). В эксперименте использовали коммерчески доступные образцы молекулы CH_2DOH с изотопической чистотой 98%. Каждая часть спектра записывалась дважды при различных давлениях образца. Получаемые параметры линий при низком давлении были также скорректированы с учетом влияния уширения давлением. Большая часть эксперимента была проведена при использовании ячейки длиной 3 метра как при комнатной температуре, 296 К, так и при температуре 213 К. Некоторые измерения в средней инфракрасной области проводились с использованием многоходовой ячейки Уайта, соответствующей 0,82 метра базовой длины ячейки, которая позволяет проводить измерения при высоком давлении и позволяет снизить количество используемого образца. Калибровка спектра производилась при помощи стандартных линий молекул H_2O , CO_2 , и OCS . На Рисунке 2.1 представлена часть зарегистрированного экспериментального спектра.

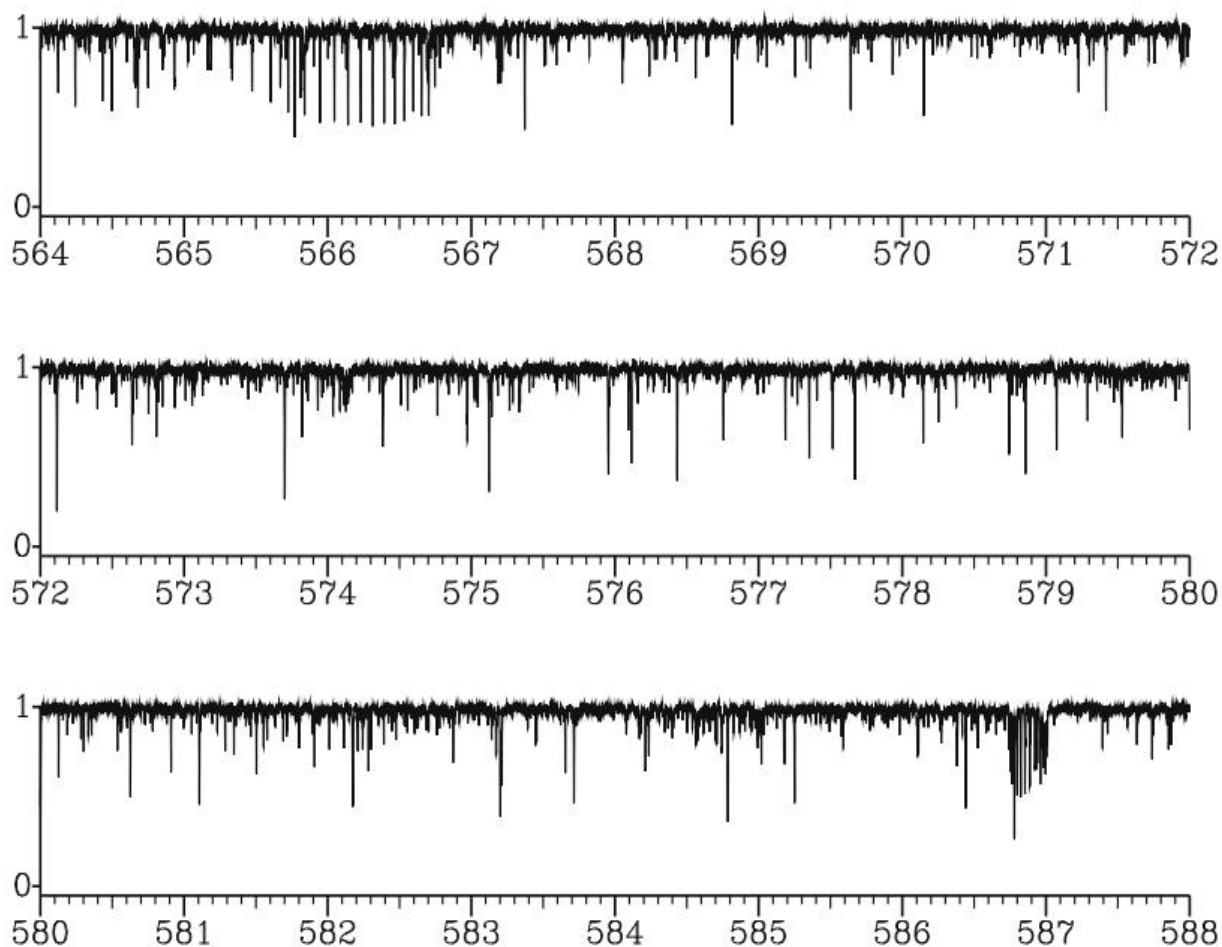


Рисунок 2.1 – Часть экспериментального спектра в области 564–588 см⁻¹.

2.3 Расчет относительных интенсивностей линий подполос молекулы CH₂DOH

Используемое выражение для расчета интенсивностей линий подполос можно получить на основе выражения, соответствующего интенсивности колебательно-вращательной линии в спектре поглощения [41].

$$I = \frac{8\pi^3\nu}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right) \right] N \frac{g_A}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \times \sum_{a,b} \sum_{\beta} 3 \left| \langle a | k_{z\beta} \mu_{\beta} | b \rangle \right|^2, \quad (2.13)$$

где $\beta = x, y, z$; A и B – уровни энергий нижнего и верхнего состояний, соответственно; $\nu = (E_B - E_A)/hc$ – волновое число перехода; g_A – статистический вес нижнего состояния A ; a и b – волновые функции нижнего и верхнего состояний, соответственно; $Z(T)$ – статистическая сумма, зависящая от температуры T ; k – постоянная Больцмана; N – число поглощающих молекул на единицу объема.

Для дальнейшего анализа использовались не абсолютные, а относительные интенсивности в пределах одной подполосы. Это означает, что при сравнении интенсивностей двух различных линий можно пренебречь зависимостью от величин, которые являются одними и теми же для всех линий рассматриваемой подполосы, например, такие как константы π , ε_0 , h , c , g_A , $Z(T)$, а также элементы матрицы направляющих косинусов, поскольку для одной подполосы следует учитывать только одну из трех величин $k_{z\beta}$, ту, которая соответствует типу рассматриваемой подполосы.

Как следствие нетрудно показать, что, с учетом вышесказанного, для определения относительных интенсивностей линий, соответствующих переходам $K', v_t' \leftarrow K'', v_t''$, можно использовать следующее выражение:

$$I(K', v_t' \leftarrow K'', v_t'') = \left| \left\langle \phi_{K' v_t'} \left| \mu_\beta \right| \phi_{K'' v_t''} \right\rangle \right|^2 \nu \times \left\{ \exp[-E(K'', v_t'')/kT] - \exp[-E(K', v_t')/kT] \right\}, \quad (2.14)$$

где $\left\langle \phi_{K' v_t'} \left| \mu_\beta \right| \phi_{K'' v_t''} \right\rangle$ – матричный элемент дипольного момента на волновых функциях нижнего и верхнего состояния, между которыми происходит переход.

В силу того, что молекулярно-фиксированная система координат выбрана по методу, описанному в Разделе 2.1, дипольный момент имеет только две ненулевые компоненты: μ_x^0 и μ_z^0 . Таким образом, выражение (2.14) может быть приведено к следующему простому виду:

$$\left\langle \phi_{k'v_t'} \left| \mu_\beta \right| \phi_{k''v_t''} \right\rangle = \mu_i^0 \sum_{n=-n_t}^{n_t} A_n^{K',v_t'} A_n^{K'',v_t''}, \quad (2.15)$$

где $i = x$ или z .

Из качественных соображений можно показать, [42], что отношение ненулевых компонент дипольного момента для молекулы CH₂DOH примерно следующее: $\mu_x^0 = 0.8\mu_z^0$ (нами для расчетов было взято $\mu_z^0 = 1D$). В результате был рассчитан синтетический спектр, который в дальнейшем использовался для интерпретации экспериментальных спектров.

2.4 Анализ спектров высокого разрешения молекулы CH₂DOH в области 20–1100 см⁻¹

Несмотря на то, что спектры высокого разрешения изотопических модификаций молекулы метанола, обладающих симметричным внутренним волчком (CH₃) и (CD₃), были довольно широко изучены (см. например [43]–[47] и литературные ссылки в этих работах), для изотопологов метанола с асимметричным внутренним волчком имеется гораздо меньше информации, в частности, для таких модификаций, как CH₂DOH и CD₂HOH известно, всего 7 работ, [30] и [48]–[53].

Первые спектры молекул CH₂DOH и CD₂HOH были получены в микроволновом спектральном диапазоне, результаты анализа, которых представлены в работах [48]–[50], где были найдены переходы a -типа с квантовыми числами $J \leq 2$ и переходы низко лежащих уровней энергии b - и c -типа с $\Delta K_a = 1$. После получения экспериментальных спектров высокого разрешения дальней инфракрасной области, авторам работы [51] удалось определить центры трех подполос для молекулы CH₂DOH ранее неизвестные. В

работе [52] представлено исследование субмиллиметрового и микроволнового спектров молекулы CH_2DOH . В результате авторам удалось проинтерпретировать полосу c -типа и a -типа с максимальным значением квантового числа $J^{\text{макс.}} = 30$. В дальнейшем при исследовании спектров в инфракрасной области были определены положения центров для двух подполос, [53]. Благодаря методу, предложенному в работе [30], авторам удалось обнаружить дополнительно 35 центров подполос в инфракрасной области спектра.

Впервые аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции были получены авторами работы [29]. Упомянутые выражения были определены в предложенной ими остов-фиксированной системе координат (ОФСК), где плоскость симметрии остова лежала в плоскости yz .

Учитывая особенности выбора системы координат в нашем исследовании, были получены аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции $I(\alpha)_{i,j}$ из (2.2), зависящие от угла внутреннего вращения α , результирующий вид которых представлен в Таблице 2.1 [54]. Как видно из Таблицы 2.1, аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции имеют зависимость от структурных параметров: $I_x^0, I_y^0, I_z^0, I_{xz}^0, I_\alpha^0, I_x^1, I_x$ и I_α , которые, в свою очередь, зависят от геометрии молекулы и от массы атомов.

Предварительный расчет собственных значений и собственных функций был проведен при использовании структурных параметров, рассчитанных на основе данных о молекулярной структуре молекулы CH_3OH [55]. Полученные значения структурных параметров приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Аналитический вид компонентов обобщенного тензора инерции

$I(\alpha)_{i,j}$	Значение
$I(\alpha)_{x,x}$	$I_x^0 + I_\alpha \sin^2 \alpha$
$I(\alpha)_{y,y}$	$I_y^0 + 2I_x^1 \cos \alpha - I_\alpha \sin^2 \alpha$
$I(\alpha)_{z,z}$	$I_z^0 + 2I_x^1 \cos \alpha$
$I(\alpha)_{x,y}$	$-I_x^1 \sin \alpha - I_\alpha \sin \alpha \cos \alpha$
$I(\alpha)_{x,z}$	$I_{xz}^0 + I_x \cos \alpha$
$I(\alpha)_{y,z}$	$I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,x}$	$I_x \cos \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,y}$	$I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,z}$	$I_\alpha^0 + I_x^1 \cos \alpha$
$I(\alpha)_{\alpha,\alpha}$	I_α^0

Таблица 2.2 – Значения структурных параметров, рассчитанных для молекулы

CH₃OH, в а.е.м.

Параметр	Значение
I_x^0	21.712237
I_y^0	23.498767
I_z^0	4.997369
I_{xz}^0	-0.081864
I_x^1	-0.016171
I_α	1.036081
I_x	1.111579
I_α^0	4.246920

Также для предварительных расчетов были использованы шесть параметров потенциальной энергии (2.4), которые были взяты из работы [30] и приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Значения параметров потенциальной энергии, в см^{-1}

Параметр	Значение
V_1	9.964
V_2	7.400
V_3	373.585
V_4	0.796
V_5	– 0.039
V_6	– 0.744

Численные расчеты проведены со следующими значениями параметров: $n_t = 16$, $p_{\text{макс.}} = 10$ [30]. Подобный выбор значений параметров n_t и $p_{\text{макс.}}$ гарантирует нам сходимость энергий при увеличении значения n_t либо $p_{\text{макс.}}$, что, в свою очередь, обеспечивает изменение значений энергии не более, чем на 0.1 см^{-1} .

В Таблице 2.4 представлены численные значения энергий $E_t(k, v_t)$ в см^{-1} , полученные методом, описанным выше, для значений квантовых чисел $K^{\text{макс.}} = 4$, и $v_t^{\text{макс.}} = 4$. На Рисунке 2.2 отражены графики зависимости значения волновой функции $\phi_{k, v_t}(\alpha)$ от угла внутреннего вращения для трех низколежащих состояний с квантовым числом $K = 0$.

Таблица 2.4 – Значения энергий $E_t(k, v_t)$, в см^{-1}

	$K = 0$	$K = 1$	$K = 2$	$K = 3$	$K = 4$
$v_t = 0$	128.802	131.620	139.999	153.691	172.395
$v_t = 1$	137.924	139.979	146.910	159.557	178.386
$v_t = 2$	141.249	144.395	153.135	166.849	185.353
$v_t = 3$	333.393	330.302	333.386	344.541	363.913
$v_t = 4$	337.800	348.621	368.669	395.738	407.818

Как видно из Рисунка 2.2, для квантового числа $v_t = 0$ волновая функция имеет максимум при значении $\alpha = 0$, в дальнейшем при увеличении угла внутреннего вращения наблюдаются два одинаковых вторичных максимума при значениях $\alpha = 120^\circ$ и $\alpha = 240^\circ$.

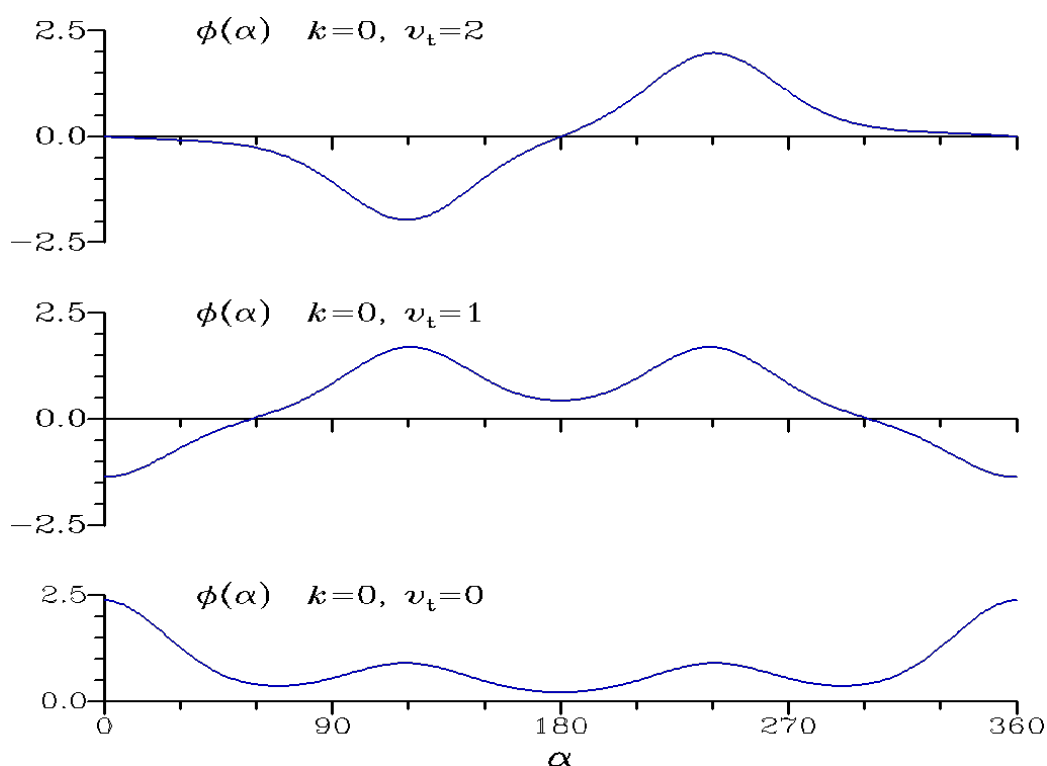


Рисунок 2.2 – Графики зависимости волновой функции от угла внутреннего вращения.

Волновые функции $\phi_{k,v_t}(\alpha)$ для значения квантовых чисел $v_t=1$ и $v_t=2$ аналогичны функциям, описывающим эффект тунелирования через потенциальный барьер, который наблюдается при значении угла внутреннего вращения $\alpha=180^\circ$. Отметим, что энергии $E_t(k,v_t)$, полученные в нашем предварительном расчете, позволяют воспроизвести центры подполос представленные в работе [30] со среднеквадратичным отклонением 0.5 см^{-1} .

Приведенные выше соображения были использованы для предварительного решения задачи определения волновых чисел подполос. Поскольку интерпретация спектров молекул, обладающих внутренним вращением, – весьма сложная задача (особенно это касается процедуры определения переходов *P*- и *R*-ветвей), то применение метода комбинационных разностей, весьма широко используемого в анализе спектров «нормальных» молекул, является затруднительным. Интерпретация экспериментальных спектров была проделана на основе использования синтетического спектра, который был рассчитан при использовании только одного основного параметра дипольного момента. В результате сопоставления интенсивностей переходов синтетического и экспериментального спектров были определены квантовые числа кластеров линий, соответствующих центрам подполос.

На основе проделанного анализа и использования результатов, представленных в предыдущих исследованиях, [30], [48], [50]–[53], были определены положения центров подполос, которые удалось обнаружить в экспериментальном спектре. Таким образом, были определены волновые числа для 76 подполос с максимальными квантовыми числами: $K^{\text{макс.}} = 12$ и $v_t^{\text{макс.}} = 12$. В результате анализа стало возможным определить положения 29 ранее не исследованных подполос. Значения центров подполос из работы [30] с центрами около 34.6 см^{-1} , 199.2 см^{-1} и 521.8 см^{-1} были также уточнены.

На следующем этапе проводимых исследований был выполнен анализ вращательной структуры как подполос, положения центров которых были ранее

известны, так и впервые обнаруженных 29 новых подполос. Анализ вращательной структуры был выполнен на основе расчета крутильно-вращательных энергий с помощью выражения полиномиального типа следующего вида [56]:

$$\begin{aligned}
 E(J, K, v_t) = & \sum_{m=0} a_m(K, v_t) [J(J+1)]^m \pm \\
 & \pm \frac{1}{2} \frac{(J+K)!}{(J-K)!} \{ S(K, v_t) + T(K, v_t) J(J+1) + \\
 & + U(K, v_t) [J(J+1)]^2 + V(K, v_t) [J(J+1)]^3 \}
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

где a_m , $S(K, v_t)$, $T(K, v_t)$, $U(K, v_t)$ и $V(K, v_t)$ – варьируемые параметры.

В результате анализа было проинтерпретировано более чем 1800 вращательных переходов (из них, около 900 – впервые) с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 29$, $K_a^{макс.} = 11$ и $K_c^{макс.} = 27$ для 76 подполос в зарегистрированных экспериментальных спектрах (часть вращательных переходов представлена в Приложении А).

На основе полученных экспериментальных данных о вращательной структуре 76 подполос были определены значения параметров из выражения (2.16), часть которых представлена в Приложении Б.

В результате проделанной интерпретации удалось установить для пяти подполос, исследование которых ранее были представлены в работах [51], [53], вращательную структуру Q-, P- и R-ветвей, что позволило достаточно точно определить значения центров данных подполос. Для пятидесяти одной подполосы удалось проинтерпретировать и проанализировать только вращательные переходы, принадлежащие Q-ветви. Для оставшихся двенадцати подполос не удалось проинтерпретировать даже вращательную структуру Q-ветвей. По этой причине приблизительные значения этих центров подполос были получены на основе общей формы Q-ветви.

Полученные в результате интерпретации вращательной структуры значения центров подполос, представленные в Таблице 2.5, были использованы в процедуре фитинга. На начальном этапе фитинга использовались параметры

кинетической энергии, представленные в Таблице 2.2, и параметры потенциальной функции, приведенные в Таблице 2.3.

Таким образом, в выполненном затем фитинге параметров гамильтониана (2.12) для пяти подполос с известными вращательными переходами Q -, P - и R -ветвей был использован вес 10000, как и для значений центров подполос из микроволновой области спектра [48]; для пятидесяти одной подполосы с проинтерпретированной Q -структурой вес был взят равным 100; для оставшихся двенадцати подполос, с неопределенной вращательной структурой, вес был взят равным 1.

Таблица 2.5. – Значения центров подполос для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в см^{-1}

K'	ν_t'	K''	ν_t''	Значение ^{a)}	$\delta^{b)} \times 10^{-3}$
		1		2	3
0	2	1	1	1.300	– 10
1	1	0	1	2.096	0
1	0	0	0	2.822	10
0	3	1	3	2.987	5
1	2	0	2	3.142	2
1	2	0	1	6.539	– 7
0	1	1	0	6.540	10
4	1	3	2	11.683	– 6
5	0	4	0	23.8 ^{e)}	– 59
4	2	3	1	25.8 ^{e)}	– 21
6	2	5	2	28.60	– 85
6	0	5	0	29.35 ^{e)}	68
5	2	4	1	30.40	2
7	2	6	2	34.660	– 47
7	0	6	0	34.970	77
8	0	7	0	40.640	110
11	1	10	2	49.290	– 233

Таблица 2.5 – продолжение

K'	ν_t'	K''	ν_t''	Значение ^{a)}	$\delta^b) \times 10^{-3}$
		1		2	3
10	0	9	0	51.22 ^{e)}	23
9	2	8	1	51.340	22
12	1	11	2	56.4 ^{e)}	– 83
10	2	9	1	57.80	– 2
8	6	9	4	81.30 ^{e)}	– 67
7	6	8	4	85.59 ^{e)}	75
7	8	8	6	106.80	41
9	5	8	3	107.530	170
8	8	9	6	112.760	230
2	6	3	4	116.640	39
1	6	2	4	117.161 ^{c)}	2
3	6	4	5	119.00	– 16
1	7	0	6	120.430	– 49
4	7	5	5	124.700	8
0	6	1	4	126.461 ^{c)}	– 2
5	7	6	5	135.870	29
1	8	2	6	145.00	– 19
2	8	3	6	149.540	– 33
5	6	4	4	151.08 ^{e)}	259
3	8	4	7	152.19 ^{e)}	18
4	9	5	7	155.79 ^{e)}	– 1
7	4	8	2	158.65 ^{e)}	– 18
6	7	7	5	159.61 ^{e)}	– 42
4	3	5	1	160.54 ^{e)}	– 14
3	3	4	1	166.01 ^{e)}	– 10
11	6	10	4	185.57 ^{e)}	180
1	4	2	2	195.319 ^{c)}	– 1
2	10	3	8	199.20	– 192
2	4	3	2	201.570	11
4	3	3	1	204.42 ^{e)}	14
3	4	4	2	209.97 ^{e)}	– 16
5	4	4	2	233.390	– 70
5	5	4	1	289.930	64

Таблица 2.5 – продолжение

K'	ν_t'	K''	ν_t''	Значение ^{a)}	$\delta^{b)} \times 10^{-3}$
		1		2	3
9	5	8	2	291.330	224
6	5	5	1	305.640	51
7	5	6	1	310.300	61
1	8	2	1	510.00	– 176
0	9	1	3	521.80	– 100
0	10	1	3	522.05 ^{e)}	– 48
2	8	3	1	538.490	68
2	8	3	0	544.77 ^{e)}	– 14
3	8	4	1	566.860	131
4	8	3	1	586.730	– 114
4	8	3	0	593.00 ^{e)}	– 206
4	9	5	1	597.32 ^{e)}	99
2	10	3	3	600.07 ^{e)}	– 31
5	10	4	3	613.40 ^{e)}	22
3	9	2	1	616.790	– 102
3	10	4	3	636.71 ^{e)}	– 105
4	10	3	3	650.98 ^{e)}	– 38
1	9	0	2	674.59 ^{e)}	– 72
1	9	0	1	677.92 ^{e)}	– 148
0	9	1	2	707.690	– 33
0	10	1	2	707.850	– 71
1	10	2	2	741.970	– 39
6	10	5	2	756.917 ^{d)}	– 26
2	10	3	2	777.77 ^{e)}	– 40
0	12	1	4	785.87 ^{e)}	– 140
5	10	4	2	791.994 ^{d)}	30

^{a)} Значения обнаруженных в экспериментальном спектре центров подполос, приведенные в колонке 2 имеют одну, две или три значащих цифры после точки в десятичной дроби. Это отражает тот факт, что при процедуре взвешенного фитинга эти значения были взяты с весами 1, 100 и 10000, соответственно.

$b)$ $\delta = (a_0^{\text{эксп.}} - a_0^{\text{расчет.}})$ – разница между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями центров подполос.

$c)$ Центры подполос, взятые из работы [51].

$d)$ Центры подполос, взятые из работы [53].

$e)$ Центры подполос, впервые обнаруженные в данной работе (если не указано иного обозначения, центры подполос взяты из работ [30], [48], [50] и / или [52]).

В результате фитинга были определены спектроскопические параметры, которые приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Спектроскопические параметры молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH , в а.е.м.

Параметр	Значение
I_y^0	24.444(18) ^{a)}
I_z^0	4.995(36) ^{a)}
I_x^1	– 0.018369(89) ^{a)}
I_α^1	4.2422(36) ^{a)}
V_1	8.806(67) ^{b)}
V_2	2.276(85) ^{b)}
V_3	371.852(51) ^{b)}
V_6	– 1.500(41) ^{b)}
D_{KK}	0.008668(15) ^{b)}
k_1	0.034426(56) ^{b)}
k_2	– 0.051749(86) ^{b)}
k_3	0.034983(65) ^{b)}
k_4	– 0.008970(2) ^{b)}
V_{3k}	0.026289(35) ^{b)}
V_{2fk}	– 0.00731(19) ^{b)}

^{a)} Значения параметров кинетической энергии

^{b)} Значения параметров представлены в см^{-1} . Значения в скобках – 66% доверительные интервалы в соответствующих единицах измерения.

Набор параметров, представленный в Таблице 2.6, приводит к минимальному значению среднеквадратичного отклонения и быстрой сходимости фитинга [54]. Это означает, что параметры слабо коррелируют друг с другом. Спектроскопические параметры выражения (2.12), которые не приведены в Таблице 2.6, были положены равными нулю (за исключением параметров кинетической энергии, взятых из Таблицы 2.2, и параметров потенциальной энергии из Таблицы 2.3). Очевидно, что полученные в результате фитинга значения параметров должны быть сопоставимы с величинами параметров, рассчитанных на основе структуры молекулы. Для хорошо определенных параметров I_x^0 и I_α^0 соответствие между структурными [55] и варьированными параметрами вполне удовлетворительно. Аналогичным образом дело обстоит с параметром V_1 [57]. Следует также отметить, что полученные спектроскопические параметры позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $0,09 \text{ см}^{-1}$, что на порядок превосходит результаты, полученные ранее (см., например, [30]). Более того на основе модели (2.13)–(2.15) и спектроскопических параметров, полученных в результате фитинга (Таблица 2.6), были рассчитаны относительные интенсивности для 639 центров подполос в диапазоне от 0 до 900 см^{-1} при комнатной температуре 296 К, часть результатов расчета приведена в Приложении В.

2.5 Исследование микроволнового спектра монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ в диапазоне 5,8–165 ГГц

Микроволновый спектр «материнской» модификации молекулы ацетамида CH_3CONH_2 ранее рассматривался в работе [58], в результате чего была определена высота потенциального барьера затормаживающего потенциала движения внутреннего волчка $V_3' = 25.043 \text{ см}^{-1}$. Что касается вида потенциальной функции $V(\alpha)$ для монодейтерированной модификации ацетамида с частично дейтерированной метильной группой (CH_2D), то данная проблема ранее в литературе не рассматривалась. Это обусловлено, в первую очередь, значительными сложностями при построении теоретической модели. Молекула $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$, Рисунок 2.3, является молекулой типа асимметричного волчка, которая обладает практически свободно вращающимся внутренним волчком CH_2D . Исследование молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ актуально для решения прикладных задач астрофизики [59], однако использование известных теоретических моделей [60] для анализа спектров молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ особых результатов не дает. В то же время, предложенная выше модель позволяет не только количественно, но даже качественно, адекватно описывать сложную крутильно-вращательную структуру отдельных состояний.

Прежде всего, в данном Разделе обсуждаются эффекты, появляющиеся в результате того, что рассматриваемая молекула обладает дейтерированной метильной группой (CH_2D) (так же как и рассматриваемая выше молекула CH_2DOH), а также представлены результаты выполненной впервые интерпретации микроволновых переходов для получения ранее неизвестной информации о затормаживающем потенциале $V(\alpha)$ монодейтерированного ацетамида.

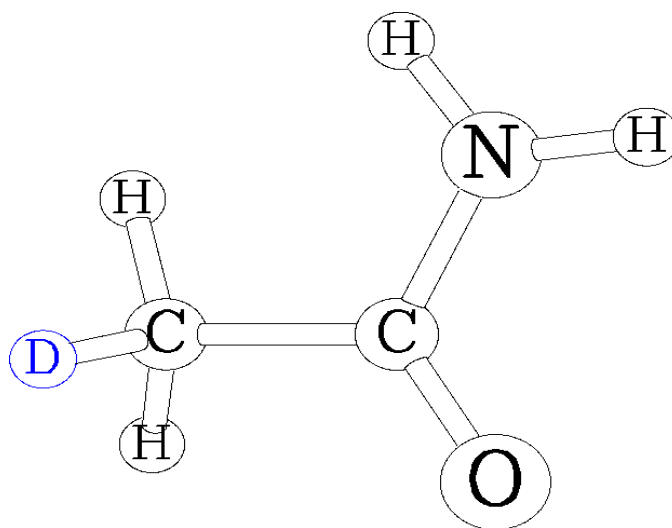


Рисунок 2.3 – Равновесная конфигурация молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$.

На начальном этапе анализа разумно предположить, что потенциальная функция движения внутреннего волчка $V(\alpha)$, так же как и для молекулы ацетамида CH_3CONH_2 (Рисунок 2.4), будет четной функцией угла внутреннего вращения α , но периодичность этой функции будет равна 2π . Следовательно, можно записать:

$$\begin{aligned}
 V(\alpha) &= \sum_{i=1}^3 V_{3i} (1 - \cos 3i\alpha) / 2 \rightarrow \\
 &\rightarrow V(\alpha) = \sum_{i=1}^9 V'_i (1 - \cos i\alpha) / 2,
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

где V_3 , V_6 , и V_9 , – параметры, значения которых можно найти в работе [58], V'_i – ранее в литературе не упоминались.

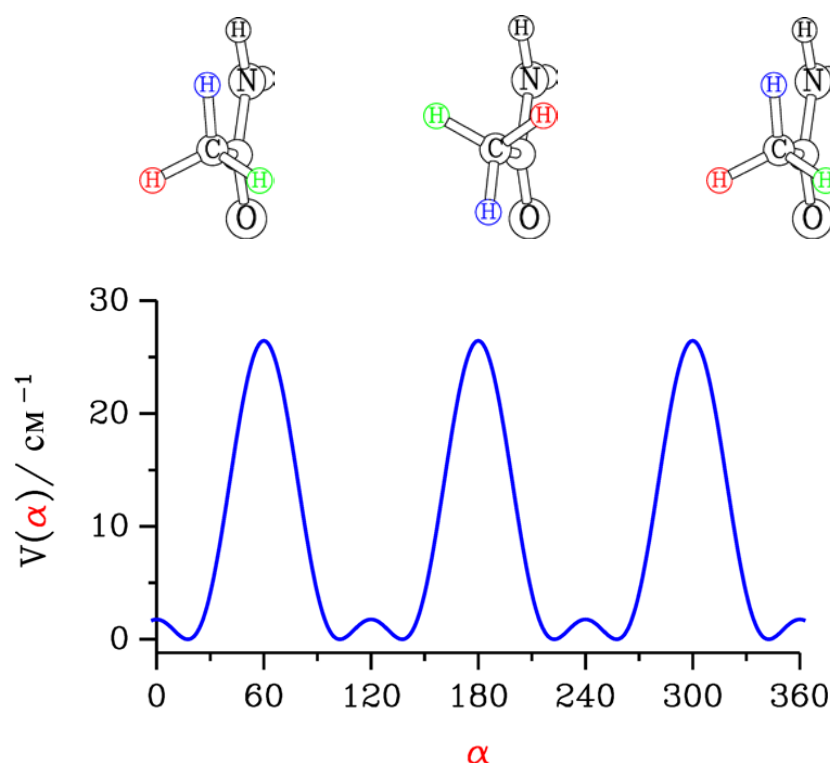


Рисунок 2.4 – Зависимость потенциальной функции движения внутреннего волчка молекулы CH_3CONH_2 от угла внутреннего вращения α .

Молекула монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$, как и молекула монодейтерированного метанола CH_2DOH , рассматриваемая в предыдущих параграфах диссертации, является молекулой типа асимметричного волчка. Однако изучение крутильно-вращательных энергий монодейтерированного ацетамида значительно сложнее, чем монодейтерированного метанола. Это вызвано тем, что, помимо зависимости от квантового числа K (как и в случае монодейтерированного метанола CH_2DOH), появляется зависимость значений энергии от квантового числа J . В результате неизбежны определенные сложности при интерпретации спектра монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$, так как с ростом квантового числа J появляются кластеры линий, характеризуемые одним и тем же квантовым числом K_c .

Определение параметров потенциала внутреннего вращения $V(\alpha)$ проведено на основе исследования экспериментальных микроволновых спектров монодейтерированного ацетамида, полученных в лаборатории PhLAM (CNRS)

университета Лилль (Франция) на спектрометре МВ-FTMW при температуре 213 К в диапазоне 5,8–19 ГГц и комнатной температуре в диапазонах 7–91 ГГц и 150–165 ГГц [61].

Расчет крутильно-вращательных энергий был проделан на основе модели (2.2)-(2.12), разработанной для анализа спектра монодейтерированного метанола. Эта модель, как было показано выше, зависит от восьми параметров кинетической энергии, шести параметров потенциальной функции и от параметров искажения.

При анализе экспериментального спектра в области 5,8–19 ГГц, удалось проинтерпретировать 14 переходов (см. Таблицу 2.7) основного состояния e_0 с максимальным значением квантового числа $J^{макс.} = 6$.

Таблица 2.7 – Значения энергий переходов для основного состояния e_0 симметрии, в МГц

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	Значение	$\delta^a) \times 10^{-3}$
1	1	0	1	0	1	5804.72	– 0.5
2	2	0	2	1	1	8617.81	– 0.4
2	1	1	2	1	2	11036.66	0.5
3	2	1	3	1	2	11449.42	– 0.7
2	1	1	2	0	2	11726.30	0.6
4	3	1	4	2	2	13133.73	1.2
1	0	1	0	0	0	13567.35	0.7
3	3	0	3	2	1	13654.86	– 0.8
1	1	1	0	0	0	15693.19	0.7
5	3	2	5	2	3	17358.17	1.2
5	4	1	5	3	2	17367.12	1.1
2	2	1	2	1	2	17411.52	– 0.6
6	4	2	6	3	3	17722.37	1.3
4	2	2	4	1	3	18953.95	0.9

$a) \quad \delta = (a_0^{эсп.} - a_0^{расчет.})$ – разница между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями центров подполос.

При анализе экспериментальных спектров в диапазонах 7–91 ГГц и 150–165 ГГц, удалось проинтерпретировать 305 переходов состояния e_0 с максимальным значением квантовых чисел $J^{макс.} = 23$ и $K_a^{макс.} = 10$ [61]. Однако в процедуре варьирования использовались только 171 переход с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 12$ и $K_a^{макс.} = 7$, переходы с более высокими значениями квантовых чисел не использовались, так как с ростом квантового числа J , кластеры линий, характеризуемые одинаковым значением квантового числа K_c сложно точно интерпретировать.

В результате фитинга были определены спектроскопические параметры, Таблица 2.8, позволяющие воспроизводить экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением 0,7 МГц [61], что по современным представлениям является высокоточным результатом.

Таблица 2.8 Спектроскопические параметры для молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ в ГГц

Параметр	Значение
I_x^0	59.6906(22)
I_y^0	117.26610(61)
I_z^0	45.8327(15)
I_{xz}^0	-2.4754(16)
I_x^1	0.07722
I_α	1.02707
I_χ	-1.83582
I_α^0	4.16563
V_1	22.37(5)
V_3	5.376(25)
V_6	-10.04487

Значения в скобках в Таблице 2.8 представляют собой 1σ доверительные интервалы. Параметры без скобок были фиксированы и положены равными параметрам, взятым из работы [58].

На основе полученных данных, Таблица 2.8, был определен вид потенциальной функции в зависимости от угла α , Рисунок 2.5.

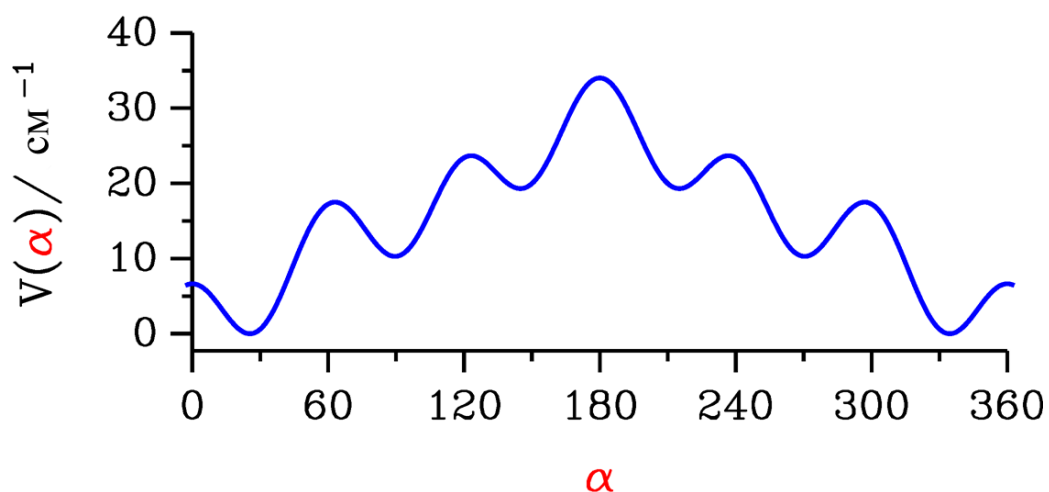


Рисунок 2.5 – Зависимость потенциальной функции движения внутреннего волчка молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ от угла внутреннего вращения α .

Глава 3. Исследование спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис

Как отмечалось ранее, решение большинства задач физики молекул предполагает знание корректной структуры исследуемой молекулы, а именно равновесных длин связей и углов между связями. В общем случае подобная информация извлекается из анализа спектров микроволновой и дальней инфракрасной области, где расположены линии, соответствующие только вращательным переходам (см., например, [54], [62]). Однако микроволновые спектры не могут быть использованы для определения спектроскопических характеристик молекул, не обладающих дипольным моментом, поскольку переходы в молекулах подобного вида не проявляются в спектрах микроволновой области. Более того, несмотря на высокую точность в определении положений центров линий в микроволновом диапазоне, для состояний с высокими значениями вращательных квантовых чисел, микроволновых переходов оказывается недостаточно для корректного определения вращательной структуры рассматриваемой молекулы. Следует также отметить, что при определении фундаментальных свойств молекул особую роль играют исследования спектров высокого разрешения изотопически замещенных молекул [63]. Исследование спектров только «материнской» молекулы, недостаточно для полного определения всех параметров силового поля молекулы. В силу, как правило, более высокой симметрии «материнской» молекулы нет возможности получения информации о ряде состояний (и как следствие о параметрах), так как в спектрах поглощения переходы на эти состояния запрещены по симметрии. Важным и эффективным подходом для решения данных проблем является использование спектров высокого разрешения инфракрасного и видимого диапазонов различных изотопических разновидностей молекулы. В данном разделе внимание сфокусировано на исследовании спектров высокого разрешения изотополога этилена – молекулы $C_2H_2D_2$ -цис (Рисунок 3.1).

3.1 Общие сведения о молекуле этилена и его изотопологах

Известно, что молекула этилена относится к «нормальным» молекулам типа асимметричного волчка, как и диоксид серы (см. работы [64] и [65]), является естественной компонентой атмосферного воздуха, участвующей в процессах атмосферной химии и в формировании глобального климата.

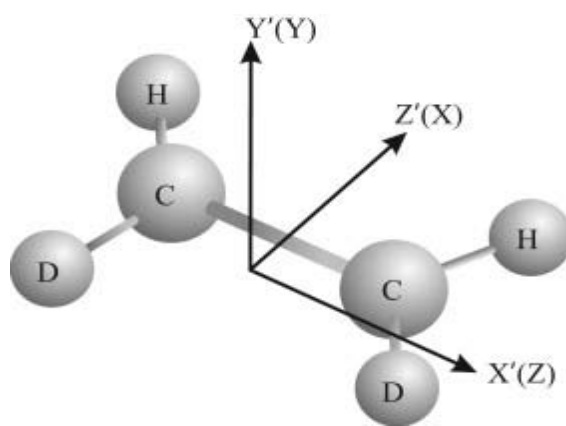


Рисунок 3.1 – Равновесная конфигурация молекулы $C_2H_2D_2$ -цис.

Благодаря высокой способности к взаимодействию с ОН-радикалом, этилен играет важную роль в химии тропосферы и генерации озона [66]. Также этилен является одним из важнейших объектов исследования в приложениях астрофизики и планетологии: в значительных количествах он был обнаружен в атмосферах Юпитера, Сатурна, Нептуна и спутниках Титана [67]. В физической химии молекула C_2H_4 также является предметом интенсивных исследований, поскольку его исследование может рассматриваться как тестовая задача для развития более сложных подходов необходимых для изучения спектров, динамики и потенциальных гиперповерхностей органических молекул. Вследствие вышесказанного в течение многих лет спектры высокого разрешения этилена и его изотопологов являлись предметом пристального внимания (см., например, обзор в [68], а также работы [69]–[87]).

В работе [81] были зарегистрированы и описаны спектры низкого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, вместе с изотопомером $C_2H_2D_2$ -транс. Далее в работе [82] уже обсуждаются микроволновые спектры высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис и нескольких других изотопических модификаций этилена с целью анализа дипольного момента и r_z структуры. Большое количество работ по изучению спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис были проделаны группами ученых отделения химии Орхусского университета Дании (Ф. Хегелунд и соавторы [83]–[85]) и Национального института образования Сингапура (Т. Тан и соавторы [69], [70], [86] и [87].) В результате проделанных исследований, авторам работ [83]–[85] удалось проанализировать девять колебательно-вращательных полос: ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_9 , ν_{12} , $\nu_2 + \nu_{12}$, $\nu_3 + \nu_6$, $\nu_4 + \nu_7$ и $\nu_7 + \nu_8$. Т. Тан с коллегами более подробно исследовали такие полосы как ν_6 , ν_7 , ν_{12} и $\nu_7 + \nu_8$ на основе ИК спектров высокого разрешения, которые были зарегистрированы при более качественных экспериментальных условиях, чем в работах предыдущих исследователей. В представленных результатах исследования [86] принималось во внимание резонансное взаимодействие полосы ν_{12} с полосой $2\nu_{10}$. Это позволило авторам работы сопоставить квантовым числам экспериментально зарегистрированные переходы полосы ν_{12} со среднеквадратичным отклонением 0.00075 см^{-1} , и определить значения энергий, полученные в ходе исследования.

В данной главе приводятся результаты исследования спектров высокого разрешения изотополога $C_2H_2D_2$ -цис. Основной акцент сделан на анализ следующих полос: ν_3 , ν_4 , ν_6 , ν_{12} , $2\nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$.

На первом этапе исследования полосы ν_{12} была проделана интерпретация переходов до максимально возможных значений квантовых чисел J и K_a , учитывая экспериментальные условия. В ходе выполнения работ было замечено, что экспериментальные значения комбинационных разностей с ростом квантового числа J (больше чем $J = 30$) начинают значительно отличаться от известных в

литературе рассчитанных значений комбинационных разностей переходов [80], относящихся к полосе ν_{12} [82], [87]. По этой причине были проведены исследования [88], [89] по улучшению спектроскопических параметров основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис на основе отличий экспериментальных значений комбинационных разностей основного состояния от теоретически полученных значений комбинационных разностей основного состояния (рассчитанных при использовании известных в литературе параметров) с учетом высокоточных значений микроволновых переходов, взятых из работы [82].

Далее на основе полученных параметров основного состояния были рассчитаны более точные значения вращательных энергий основного состояния, которые использовались в процедуре интерпретации таких полос как: ν_6 , ν_{12} и $2\nu_{10}$ [80].

Используя более качественные данные основного состояния, было проведено исследование [80] экспериментально зарегистрированного спектра в области $1280\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. В этой области находится интенсивная полоса ν_{12} , для которой удалось проинтерпретировать более чем 2000 переходов, что в 3 раза превосходит количество переходов, найденных в исследовании [86], с максимальными значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 45$ и $K_a^{макс.} = 19$. При определении спектроскопических параметров на основе полученных экспериментальных данных были учтены резонансные взаимодействия состояния ($\nu_{12} = 1$) с тремя близко расположенными состояниями: ($\nu_{10} = 2$), ($\nu_3 = 1$) и ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$) (с центрами полос около 1331 см^{-1} , 1220 см^{-1} и 1425 см^{-1} соответственно). Это дало возможность значительно улучшить среднеквадратичное отклонение $d_{rms} = 2.2 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что в результате проделанного исследования удалось впервые определить энергетические переходы для полосы $2\nu_{10}$. Также были получены спектроскопические параметры запрещенных по симметрии полос и уточнены

значения параметров кориолисового взаимодействия между рассматриваемыми состояниями.

Проведен анализ спектра, зарегистрированного в области $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ [90]–[92], где находится полоса ν_6 . Удалось проинтерпретировать более чем 1500 переходов, что в 2.5 раза превосходит количество переходов, найденных в предыдущем исследовании [69] с более высокими максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс.}} = 36$ и $K_a^{\text{макс.}} = 11$. В процедуре варьирования полученных колебательно-вращательных энергий было учтено взаимодействие состояния $(\nu_6 = 1)$ с состоянием $(\nu_4 = 1)$, центры полос которых равны 1039 и $984,9\text{ см}^{-1}$, соответственно. Учет резонанса между состояниями дал возможность улучшить среднеквадратичное отклонение $d_{\text{rms}} = 2.8 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$. Также были получены спектроскопические параметры запрещенной по симметрии полосы ν_4 и уточнены значения параметров кориолисового взаимодействия между рассматриваемыми состояниями $(\nu_6 = 1)$ и $(\nu_4 = 1)$.

Полученная в ходе исследования информация о спектроскопических параметрах гамильтониана молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис и параметрах основного колебательного состояния спектров высокого разрешения использовалась при анализе других спектральных диапазонов данной молекулы [93]–[95].

3.2 Симметрия и правила отбора

Молекула $C_2H_2D_2$ -цис является молекулой типа асимметричного волчка со значением параметра асимметрии $k = (2B - A - C)/(A - C) \approx 0.868$. Симметрия молекулы изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . Основная информация о классификации операторов в соответствии с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии C_{2v} представлена в Таблице 3.1. Неприводимые представления и таблица характеров точечной группы симметрии C_{2v} представлены в колонках 1–5, симметрии колебательных координат q_λ (см. также Рисунок 3.2), операторы вращения J_α и направляющие косинусы $k_{z\alpha}$ представлены колонках 6 и 7.

В колонке 8 Таблицы 3.1 представлена симметрия вращательных операторов J_α и направляющих косинусов $k_{z\alpha}$, которые соответствуют I^r представлению [96]–[98] в молекулах асимметричного волчка.

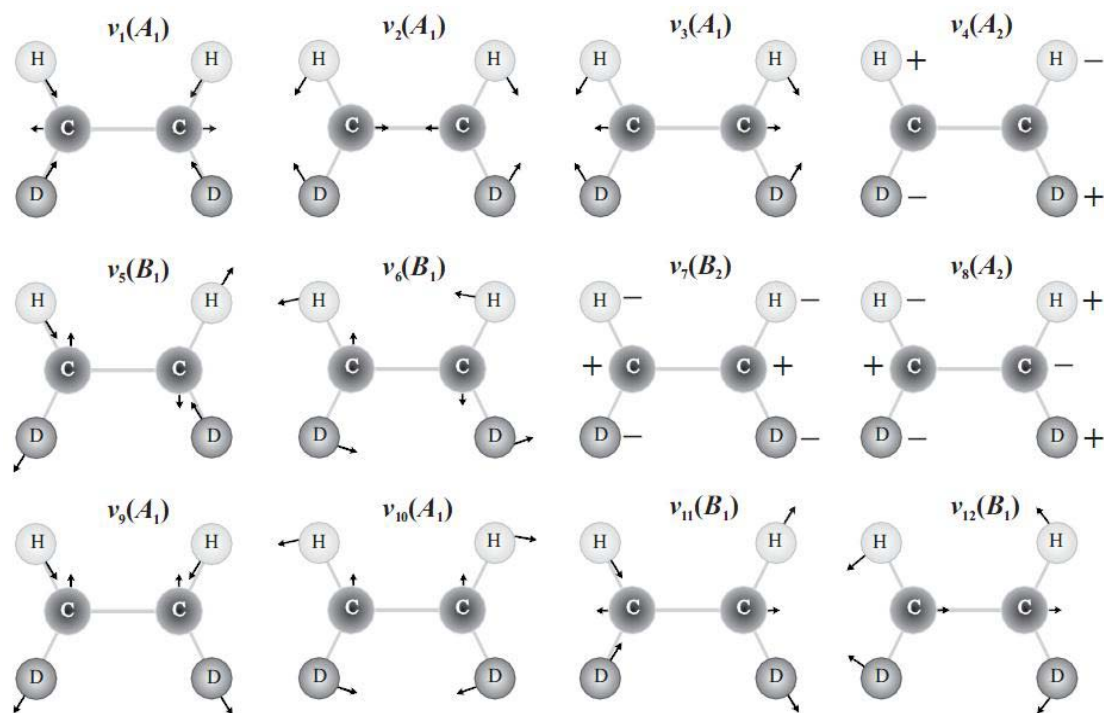


Рисунок 3.2 – «Нормальные» колебания молекулы $C_2H_2D_2$ -цис.

В данном исследовании использовались координатные оси, представленные на Рисунке 3.1, где оси со штрихами определены для группы симметрии C_{2v} и используются для классификации колебательных мод. Оси без штрихов соответствуют декартовым осям I^r представления для A -приводимого эффективного гамильтониана Уотсона.

Таблица 3.1 – Типы симметрии и характеры неприводимых представлений группы симметрии C_{2v} (применимо к молекуле $C_2H_2D_2$ -цис)

Предста- вление	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Операторы	Операторы	Операторы в I^r представлении
1	2	3	4	5	6	7	8
A_1	1	1	1	1	$q_1, q_2, q_3, q_9, q_{10}$		
A_2	1	1	-1	-1	q_4, q_8	J_z, k_{zz}	J_x, k_{zx}
B_1	1	-1	1	-1	q_5, q_6, q_{11}, q_{12}	J_y, k_{zy}	J_y, k_{zy}
B_2	1	-1	-1	1	q_7	J_x, k_{zx}	J_z, k_{zz}

В соответствии с правилами отбора для «нормальных» молекул типа асимметричного волчка, группа симметрии которых изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} [99]–[100], можно определить три типа колебательных полос, которые разрешены по симметрии в спектре поглощения:

1. Полосы а-типа, для которых справедливы следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \text{четное}$, $\Delta K_c = \text{нечетное}$;
2. Полосы b-типа, для которых справедливы следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \text{нечетное}$, $\Delta K_c = \text{нечетное}$;
3. Полосы c-типа, для которых справедливы следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \text{нечетное}$, $\Delta K_c = \text{четное}$.

Для того чтобы определить какие правила отбора соответствуют конкретной, рассматриваемой полосе, необходимо принимать во внимание следующие обстоятельства:

1. Правила отбора определяются ненулевыми матричными элементами от оператора $k_{z\alpha}$, а именно матричные элементы от следующих ненулевых компонент k_{zx} , k_{zy} и k_{zz} , которые отвечают за проявление в спектре a -, b - и c -типов полос, соответственно.

2. Тип колебательных полос (a -, b - или c -тип) для молекул асимметричного волчка определяется симметрией $\Gamma(k_{z\alpha}) = A_2 \otimes \gamma^{v_1} \otimes \gamma^{v_2}$, где $\Gamma(k_{z\alpha})$ – это симметрия соответствующего оператора $k_{z\alpha}$ (см. колонку 8 Таблицы 3.1); γ^{v_1} и γ^{v_2} – симметрии нижнего и верхнего колебательных состояний, соответственно; а $\otimes$ – прямое произведение.

В случае рассмотрения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, γ^{v_1} – основное колебательное состояние, обладающее симметрией A_1 . Как следствие в спектре проявляются линии полос b -типа $A_1 \leftarrow A_1$, a -типа $B_1 \leftarrow A_1$ и c -типа $B_2 \leftarrow A_1$. Следуя описанной выше процедуре, получаем, что полоса $\nu_{12} (B_1)$ является полосой a -типа. В данном исследовании также рассматриваются полосы b -типа $\nu_3 (A_1)$ и $2\nu_{10} (A_1)$, полосы a -типа $\nu_6 (B_1)$ и $\nu_{12} (B_1)$ и запрещенные по симметрии полосы $\nu_4 (A_2)$ и $\nu_8 + \nu_{10} (A_2)$.

3.3 Модель эффективного гамильтониана

Для теоретического анализа колебательно-вращательных спектров молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, использовалась модель эффективного гамильтониана, который можно записать в общем виде:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v\tilde{v}}, \quad (3.1)$$

где суммирование проводится по всем взаимодействующим колебательным состояниям.

Как уже говорилось в главе 1, диагональные блоки гамильтониана в выражении (1.69), полученные в I^r представлении для А-приводимого эффективного гамильтониана [69], [70] и [87], описывают вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний $|v\rangle$:

$$\begin{aligned}
 H_{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]_+ J_z^v + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 - \\
 & \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^4 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + \\
 & H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + \\
 & L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + \\
 & P_K^v J_z^{10} + P_{KKKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KKJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JJK}^v J_z^4 J^6 + S_K^v J_z^{12} + S_{KKKKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots,
 \end{aligned} \quad (3.2)$$

где J_α ($\alpha \equiv x, y, z$) – компоненты оператора углового момента относительно молекулярно-фиксированной системы координат; E^v – колебательная энергия; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[...,...]_+$ – антикоммутаторы; A^v , B^v , C^v – вращательные параметры; Δ^v , L^v , P^v , S^v – параметры центробежного искажения различного порядка малости.

Недиагональные блоки $H^{v\tilde{v}}$ ($v \neq \tilde{v}$) описывают различные виды резонансного взаимодействия между колебательными состояниями. В данном исследовании было принято во внимание четыре вида резонансного взаимодействия ([96]–[97]):

(1) Оператор H_{12} , который описывает связь состояний $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$ и $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$, является оператором Ферми взаимодействия и имеет следующий вид [98]–[99]:

$$\begin{aligned}
H_{12} = & {}^{12}F_0 + {}^{12}F_K J_z^2 + {}^{12}F_J J^2 + {}^{12}F_{KK} J_z^4 + \\
& + {}^{12}F_{KJ} J_z^2 J^2 + {}^{12}F_{JJ} J^4 \dots + {}^{12}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \\
& + {}^{12}F_{Kxy} \left[J_z, (J_x^2 - J_y^2) \right]_+ + {}^{12}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots
\end{aligned} \tag{3.3}$$

В выражении (3.3) параметр ${}^{12}F_0$ определяет колебательное взаимодействие, остальные параметры описывают колебательно-вращательные поправки к основному параметру Ферми взаимодействия.

(2) Оператор B -типа Кориолисового взаимодействия [101] H_{v3} ($v=1, 2$), соответствующий взаимодействию колебательных состояний $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$ и $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$ с колебательным состоянием $|3\rangle = (v_8 = v_{10} = 1, A_2)$, имеет вид:

$$\begin{aligned}
H_{v3} = & iJ_x H_{v3}^{(1)} + H_{v3}^{(1)} iJ_x + [J_y, J_z]_+ H_{v3}^{(2)} + \\
& + H_{v3}^{(2)} [J_y, J_z]_+ + \left[iJ_x, (J_x^2 - J_y^2) \right]_+ H_{v3}^{(3)} + \\
& + H_{v3}^{(3)} \left[iJ_x, (J_x^2 - J_y^2) \right]_+ + \dots
\end{aligned} \tag{3.4}$$

(3) В свою очередь, взаимодействия состояний $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$ и $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$ с одной стороны и $|4\rangle = (v_{12} = 1, B_1)$ с другой стороны описываются оператором C -типа Кориолисового взаимодействия:

$$\begin{aligned}
H_{v4} = & iJ_y H_{v4}^{(1)} + H_{v4}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{v4}^{(2)} + \\
& + H_{v4}^{(2)} [J_x, J_z]_+ + \left[iJ_y, (J_x^2 - J_y^2) \right]_+ H_{v4}^{(3)} + \\
& + H_{v4}^{(3)} \left[iJ_y, (J_x^2 - J_y^2) \right]_+ + \dots
\end{aligned} \tag{3.5}$$

(4) И наконец, оператор H_{34} , описывающий взаимодействие между состояниями $|3\rangle = (v_8 = v_{10} = 1, A_2)$ и $|4\rangle = (v_{12} = 1, B_1)$, является оператором A -типа Кориолисового взаимодействия и применим в случае рассмотрения

взаимодействия колебательных состояний ($v_6 = 1, B_1$) и ($v_4 = 1, A_2$). Оператор имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H_{34} = & iJ_z H_{34}^{(1)} + H_{34}^{(1)} iJ_z + [J_x, J_y]_+ H_{34}^{(2)} + \\
 & + H_{34}^{(2)} [J_x, J_y]_+ + [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{34}^{(3)} + \\
 & + H_{34}^{(3)} [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots
 \end{aligned} \quad (3.6)$$

В выражениях (3.4)–(3.6) $H_{\tilde{v}\tilde{v}}^{(i)}$ имеют вид:

$$\begin{aligned}
 H_{\tilde{v}\tilde{v}}^{(i)} = & \frac{1}{2} \tilde{v} \tilde{v} C^i + \tilde{v} \tilde{v} C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} \tilde{v} \tilde{v} C_J^i J^2 + \tilde{v} \tilde{v} C_{KK}^i J_z^4 + \\
 & + \tilde{v} \tilde{v} C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} \tilde{v} \tilde{v} C_{JJ}^i J^4 + \tilde{v} \tilde{v} C_{KKK}^i J_z^6 + \tilde{v} \tilde{v} C_{KKJ}^i J_z^4 J^2 + \\
 & + \tilde{v} \tilde{v} C_{KJJ}^i J_z^2 J^4 + \frac{1}{2} \tilde{v} \tilde{v} C_{JJJ}^i J^6 + \dots
 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Гамильтониан в форме (3.1)–(3.7) использовался далее для анализа полученных экспериментальных данных.

3.4 Детали эксперимента

Экспериментальная часть работы по получению спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -дис в диапазонах $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ и $1225\text{--}1925\text{ см}^{-1}$ была выполнена в лаборатории инфракрасной спектроскопии и микрочастиц института физики и теоретической химии Технического университета Брауншвейга (Германия). Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения были получены при помощи ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS-125 HR, обладающего максимальным для коммерчески доступных спектрометров разрешением. Внешний вид спектрометра представлен на Рисунке 3.3. Процедура регистрации спектров на данном спектрометре сводится к записи

интерферограммы путем изменения разности оптического пути между разделенными лучами посредством перемещения подвижного зеркала (см. принцип работы интерферометра Майкельсона). А затем производится Фурье преобразование полученной интерферограммы.

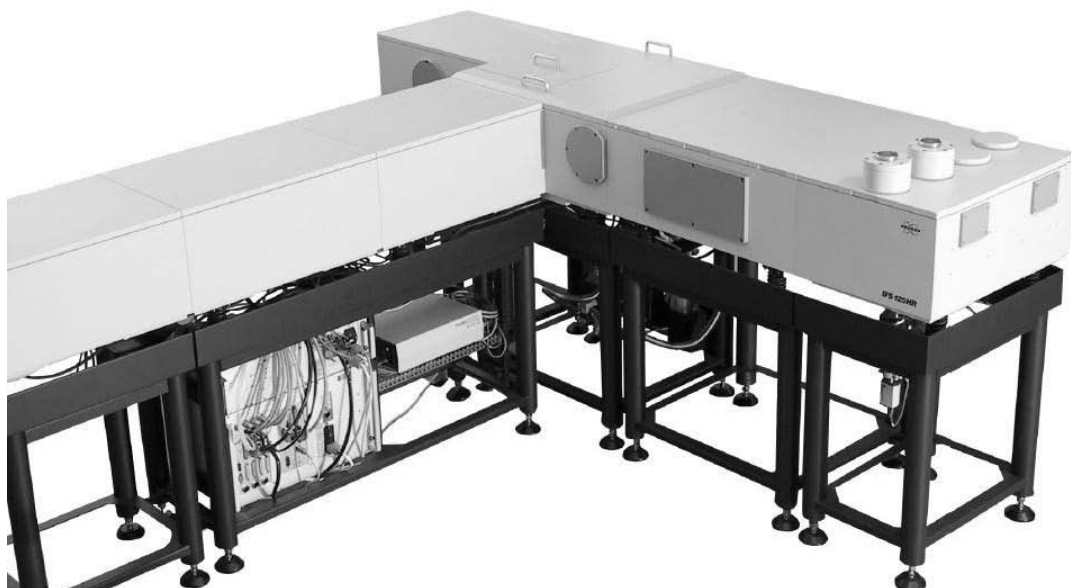


Рисунок 3.3 – Внешний вид ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS-125 HR.

Исследуемые образцы, находящиеся в газообразном состоянии, при комнатной температуре, были помещены в сделанную из нержавеющей стали ячейку Уайта. Базовая длина используемой в серии экспериментов ячейки Уайта составляет 1 м, однако, конструкция подобного типа ячеек позволяет получить большую длину оптического пути. В данных экспериментах она составила 4 м и 16 м. В качестве выходных окон ячейки Уайта использовались стекла, изготовленные из бромида калия КВг. В качестве источника ИК излучения использовался глобар (нагретый стержень карбида кремния до температуры 1200–1400° С электрическим разрядом), который является оптимальным источником излучения в широкой инфракрасной области 100–5000 см⁻¹. Для разделения изначального светового луча был выбран светоделитель, изготовленный из бромида калия покрытого германием, который, как правило, используется для средней инфракрасной области 450–4800 см⁻¹, представляющей интерес для

исследований. Детектирование сигнала на выходе из ячейки Уайта осуществлялось различными модификациями МСТ-детектора, охлаждаемого жидким азотом. Используемые при регистрации спектров образцы газов были приобретены в компаниях TLG (The Linde Group) для области спектра 580–1210 см^{-1} ; с химической чистотой образца 99,99% и CIL (Cambridge Isotope Laboratories) для области спектра 1225–1925 см^{-1} ; с химической и изотопической чистотой образца, оцениваемой более чем в 99%. Спектры пропускания были зарегистрированы при различных значениях давления (см. Таблица 3.2). Ширина доплеровского контура линий в спектре молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис при температуре 300 К меняется от 0.0023 при 1000 см^{-1} до 0.0046 при 2000 см^{-1} . С учетом различных вкладов в уширение линий экспериментального спектра при выбранных условиях было определено соответствующее оптимальное значение аппаратного разрешения спектрометра, которое связано с максимальной разностью хода оптического пути разделенных лучей. Для повышения отношения сигнал/шум были выбраны соответствующие значения апертуры, а за время проведения экспериментов (до 19,4 часов) для каждой области спектра 580–1210 см^{-1} и 1225–1925 см^{-1} было сделано 310 и 460 сканов, соответственно. В Таблице 3.2 приведены основные экспериментальные параметры.

Таблица 3.2 – Основные параметры экспериментов

№	Молекула	Диапазон в см^{-1}	Длина	Детектор	Давление в мбар	Разрешение в см^{-1}
			оптического пути ячейки в м			
1	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	1225-1925	16	МСТ-313	150	0.0025
2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	580-1210	4	МСТ-315	0,37	0,0021
3	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	580-1210	4	МСТ-315	1,5	0,0021
4	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	580-1210	4	МСТ-315	2	0,0021

Несколько экспериментально полученных спектров, соответствующих спектрам 1 и 2 в Таблице 3.2, представлены на Рисунках 3.4 и 3.5, соответственно.

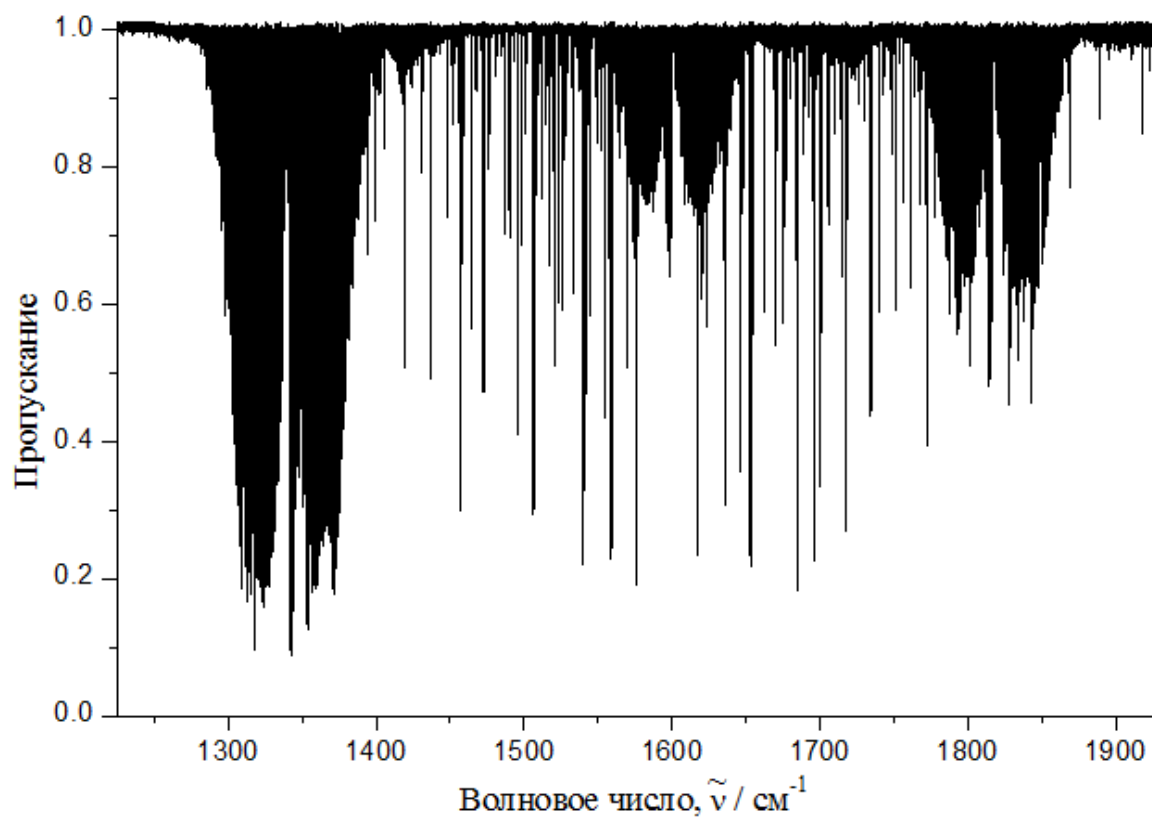


Рисунок 3.4 – Экспериментальный спектр молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в области 1225–1925 cm^{-1}

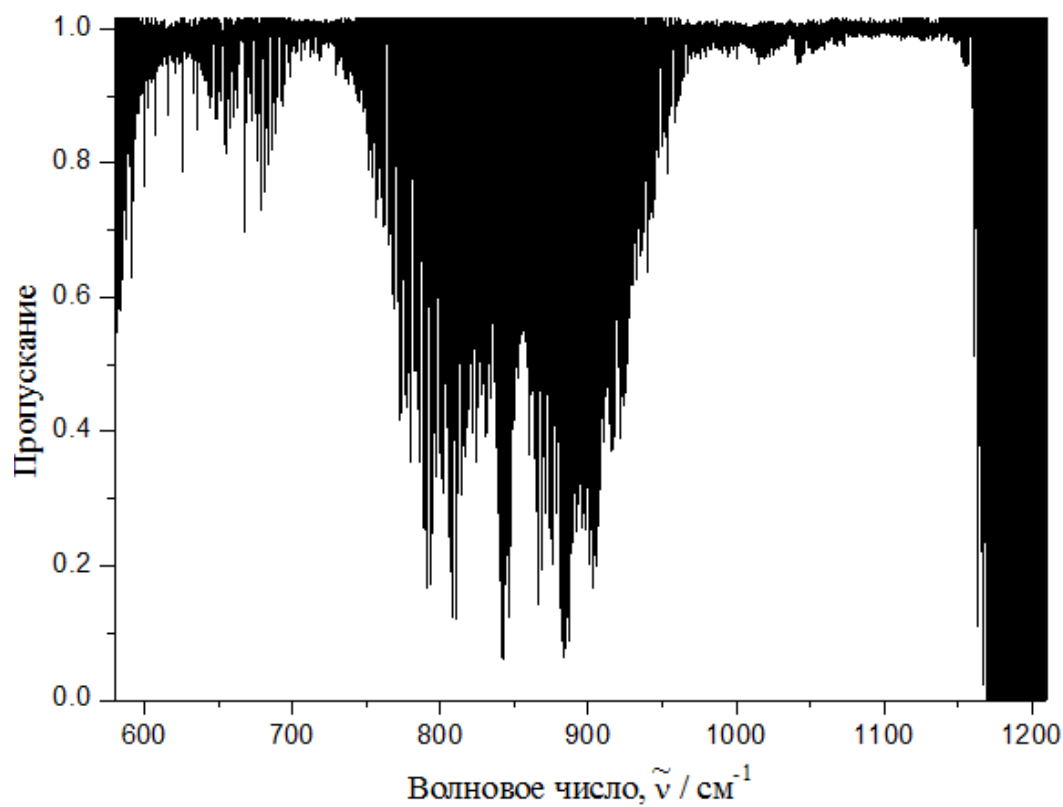


Рисунок 3.5 – Экспериментальный спектр молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в области 580–1210 cm^{-1} .

Калибровка спектров производилась с помощью эталонных линий переходов молекулы N_2O . Абсолютная точность определения положения ненакрытых с удовлетворительной интенсивностью линий может быть оценена в 10^{-4} см^{-1} .

3.5 Вращательная структура основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис

Как правило, если в процессе интерпретации между значениями комбинационных разностей основного состояния, полученными из экспериментальных данных, и соответствующими значениями, полученными на основе теоретического расчета, увеличивается расхождение, необходимо проводить исследования по улучшению параметров основного состояния [102]–[103].

В области спектра $1280\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ расположена полоса ν_{12} (верхняя часть Рисунка 3.6) с четко выраженными P -, Q - и R -ветвями. Центр полосы ν_{12} расположен вблизи $1341,5 \text{ см}^{-1}$.

На Рисунке 3.6 верхняя часть – экспериментальный спектр получен при давлении 37 Па, длина пути поглощения 16 м, температура 300 К, число сканов 460. Нижняя часть – «синтетический» спектр рассчитан на основе параметров из 7 колонки Таблицы 3.6, полученных в данном исследовании. При расчетах использовали только основной параметр дипольного момента.

В процессе анализа экспериментального спектра были проинтерпретированы переходы до значений максимальных квантовых чисел $J^{макс.} = 45$ и $K_a^{макс.} = 19$. В процедуре интерпретации использовался традиционный метод комбинационных разностей. Значения вращательных

энергий основного колебательного состояния были рассчитаны на основе параметров, взятых из работы [87].

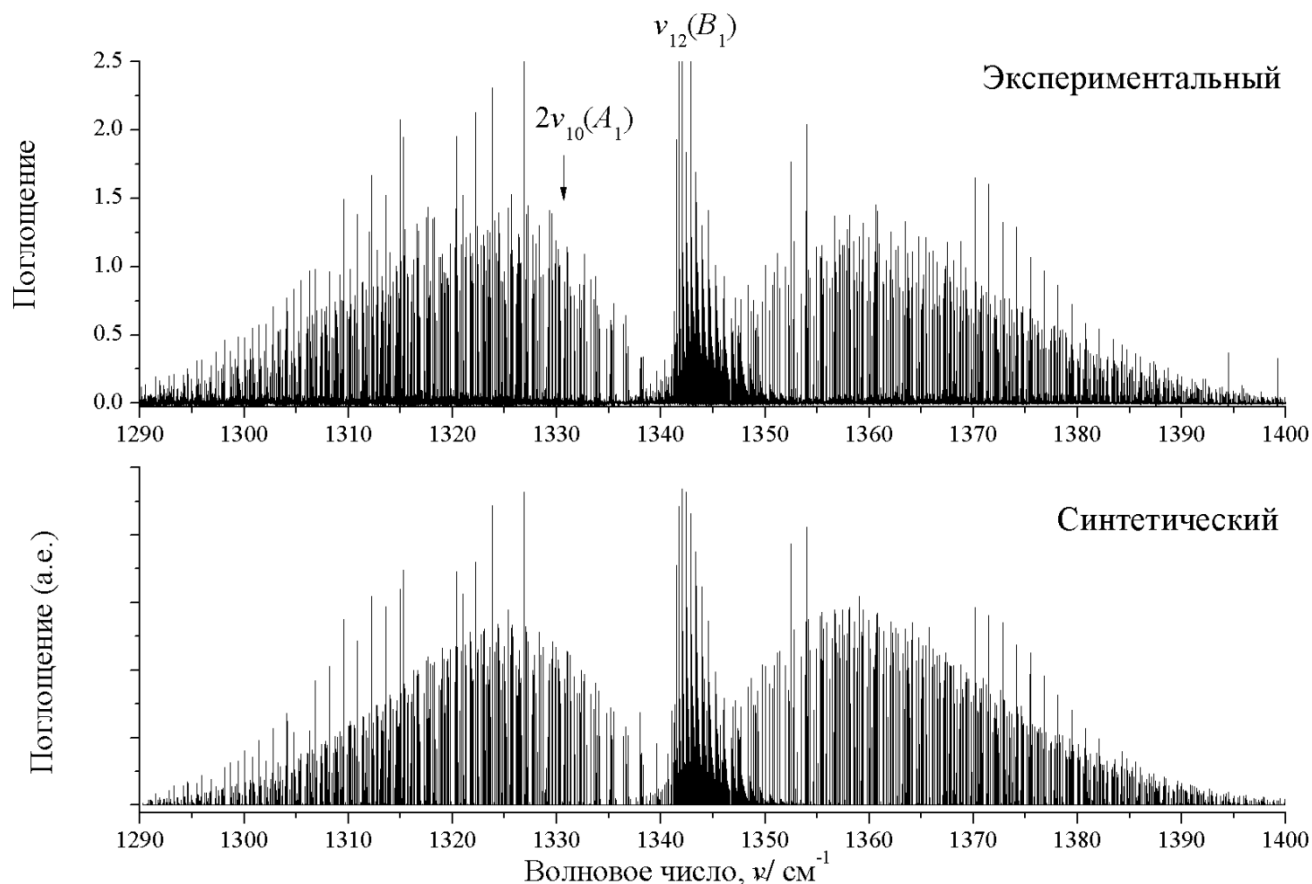


Рисунок 3.6 – Область спектра 1290–1400 см⁻¹.

Было замечено, что, начиная со значений квантового числа $J > 30$, разница между значениями комбинационных разностей основного состояния, полученными из экспериментальных переходов, и соответствующими значениями, полученными на основе расчета, увеличивается с ростом квантового числа J (смотрите Рисунок 3.7).

На Рисунке 3.7 разность между экспериментальными и рассчитанными значениями комбинационных разностей основного состояния имеет следующий вид:

$$\Delta_{J'K'_aK'_c}^{J K_aK_c} = {}^{(эксп.)} \delta_{J'K'_aK'_c}^{J K_aK_c} - {}^{(расчет.)} \delta_{J'K'_aK'_c}^{J K_aK_c}, \quad (3.8)$$

где $\delta_{J'K_a'K_c'}^{J K_a K_c} = E_{JK_a K_c} - E_{J'K_a'K_c'}$. Кривые, отмеченные квадратами, кругами и треугольниками, принадлежат сериям K_a равным 1, 2 и 3, соответственно. На основе полученной экспериментальной информации (т.е. более 400 комбинационных разностей основного состояния со значениями квантовых чисел $J^{макс.} = 38$ и $K_a^{макс.} = 16$) была проделана работа по улучшению основного состояния. При этом также использовалась информация о 14 микроволновых переходах [82], которые представлены в колонке 2 Таблицы 3.3.

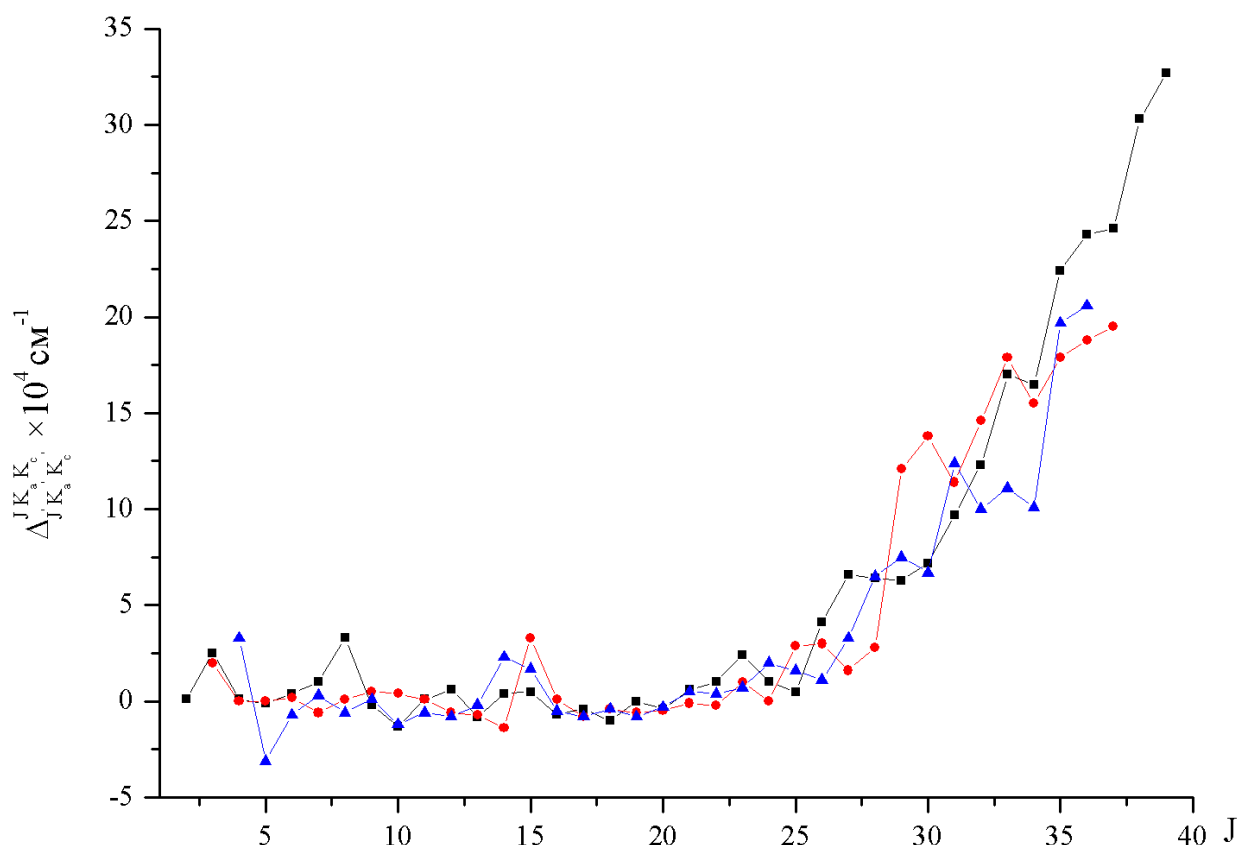


Рисунок 3.7 – График зависимости $\Delta_{J'K_a'K_c'}^{J K_a K_c}$ от значения квантового числа J .

Микроволновый переход $(J = 6 \ K_a = 1 \ K_c = 5) \leftarrow (J = 6 \ K_a = 0 \ K_c = 6)$ не учитывался при решении обратной задачи по той причине, что его экспериментальное значение сильно отличается от теоретических расчетов как в данном исследовании, так и в работе [82]. Данная ситуация может быть объяснена

некорректной интерпретацией перехода в работе [82], либо тем фактом, что экспериментальная неточность данного перехода значительно хуже, чем экспериментальная неточность других микроволновых переходов, указанных в работе [82].

Таблица 3.3 – Микроволновые переходы основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -
чис в МГц

Переход	Волновое число $\nu^{эксп. a)}$	$\Delta^{б)}$	$\Delta^{в)}$	$\Delta^{г)}$
1	2	3	4	5
110←101	79466.095	0.026	−0.048	−0.053
211←202	84947.955	−0.034	0.015	0.012
312←303	93658.879	−0.020	0.007	0.003
412←404	106146.344	−0.050	0.037	0.034
514←505	123042.478	−0.022	0.005	0.002
615←606	144932.159	0.111	−0.146	−0.146
716←707	172182.699	−0.048	−0.017	−0.011
111←000	119864.960	0.033	0.047	0.043
212←101	160262.662	−0.002	−0.031	−0.046
303←212	66491.771	0.005	0.026	−0.013
404←313	117477.979	−0.012	−0.011	−0.062
615←524	94342.540	0.033	0.026	0.014
716←625	155362.920	−0.002	−0.025	−0.061
845←936	115339.012	0.005	0.004	0.098
844←937	122880.431	−0.012	−0.001	0.115
$d_{rms}^{д)}$		0.026	0.026	0.053

^{а)} Значения волновых чисел $\nu^{эксп.}$ взяты из работы [82].

^{б)} Значения $\Delta = \nu^{эксп.} - \nu^{расчет.}$ воспроизведены на основе данных работы [82]; значения $\nu^{расчет.}$ рассчитаны на основе параметров из таблицы V работы [82].

^{в)} Значения Δ были рассчитаны на основе параметров, полученных в данном исследовании.

е) Значения Δ были рассчитаны на основе параметров из работы [87].

д) Среднеквадратичное отклонение рассчитано без учета перехода

$$(J = 6 \quad K_a = 1 \quad K_c = 5) \leftarrow (J = 6 \quad K_a = 0 \quad K_c = 6).$$

Значения параметров, описывающих вращательную структуру основного состояния, полученные при решении обратной задачи, представлены в колонке 2 Таблицы 3.4. Значения, указанные в скобках, – это 1σ статистический доверительный интервал. Для иллюстрации качества полученных результатов в Таблице 3.4 указаны значения среднеквадратичного отклонения, полученные для более 400 значений $\Delta_{J'K'_aK'_c}^{JK_aK_c}$, используемых при решении обратной задачи. Данные значения были определены на основе ИК экспериментальных данных.

Таблица 3.4 – Спектроскопические параметры основного состояния молекулы

$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в cm^{-1}

Параметр	Данное исследование	Работа [82]	Работа [87]
1	2	3	4
A	3.32454129(13)	3.3245420	3.3245410
B	0.847825953(30)	0.84782681	0.84782615
C	0.6737688(37)	0.67376856	0.67376901
$\Delta_K \times 10^4$	0.49105(67)	0.48666	0.48770
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0.36722(38)	0.391	0.3690
$\Delta_J \times 10^5$	0.117725(31)	0.120	0.11783
$\delta_K \times 10^5$	0.64619(72)	0.6560	0.6450
$\delta_J \times 10^6$	0.28756(11)	0.2885	0.2875
$H_K \times 10^7$	0.172(29)		0.279
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.377(19)		
$H_{JK} \times 10^{10}$	0.373(47)		
$H_J \times 10^{12}$	0.95(20)		0.47
$d_{rms} \times 10^4$	1.0	39.5	4.7

Можно заметить, что при использовании набора параметров, полученного в данном исследовании, значение среднеквадратичного отклонения значительно лучше, чем для других наборов параметров основного состояния. В Таблице 3.3 также можно отметить, что набор полученных в данном исследовании параметров основного состояния позволяет воспроизвести микроволновые данные с той же точностью, что и параметры основного состояния работы [82]

3.6 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне 1280–1400 cm^{-1}

На основе параметров, представленных в колонке 2 Таблицы 3.4, были рассчитаны более точные значения вращательных энергий основного колебательного состояния, которые в свою очередь были использованы затем при интерпретации переходов экспериментального спектра высокого разрешения. В результате исследования спектра было определено более чем 2000 переходов, часть которых представлена в Приложении Г. На основе полученной информации о переходах было рассчитано 807 значений вращательных энергий колебательного состояния ($\nu_{12} = 1$), которые представлены в Приложении Д.

Значения энергий состояния ($\nu_{12} = 1$), представленные в Приложении Д, были использованы в качестве входных данных в процедуре определения вращательных и резонансных параметров, описывающих исследуемое состояние.

Учет сильного резонансного взаимодействия между состояниями ($\nu_{12} = 1$) и ($\nu_{10} = 2$) позволил впервые определить 22 перехода слабоинтенсивной полосы $2\nu_{10}$. В Таблице 3.5 представлены найденные переходы с основного состояния на верхнее состояние ($\nu_{10} = 2$) и полученные на их основе 10 значений вращательных энергий колебательного состояния ($\nu_{10} = 2$).

Процедура определения спектроскопических параметров была выполнена на основе модели эффективного гамильтониана (3.1)–(3.5), представленной выше. На начальном этапе варьирования для всех исследуемых состояний значения вращательных параметров и параметров кориолисового искажения были установлены равными соответствующим параметрам основного колебательного состояния. Из разумных соображений на данном этапе исследования, казалось бы, весьма обоснованно использовать уже известные спектроскопические параметры предыдущих исследований [86]. Однако, как было замечено, некоторые параметры (например, параметры Δ_{jk} и δ_k) значительно отличаются друг от друга, что, в свою очередь, говорит о том, что использовать ранее полученные параметры, как минимум для состояния ($v_{10} = 2$) физически не обосновано. Что касается колебательных состояний ($v_3 = 1$) и ($v_8 = v_{10} = 1$), они ранее не обсуждались. В сложившихся условиях разумно положить исходные значения всех параметров кориолисового взаимодействия для состояний ($v_3 = 1$) и ($v_8 = v_{10} = 1$), так же как и параметра центробежного искажения H для состояния ($v_{12} = 1$), равными соответствующим параметрам основного колебательного состояния. Изначальные значения невозмущенных колебательных энергий были взяты из Таблицы XVI работы [104] (смотри так же Таблицу V работы [105]). Параметры кориолисового взаимодействия между состояниями ($v_3 = 1$)/($v_{12} = 1$) и ($v_{10} = 2$)/($v_8 = v_{10} = 1$) были установлены на основе рассчитанных авторами работы [104] (см. Таблицу X) коэффициентов кориолиса. Значение основного параметра $^{12}F_0$ Ферми взаимодействия между состояниями $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$ и $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$ было положено равным нулю.

Таблица 3.5 – Переходы полосы $2\nu_{10}$ молекулы $C_2H_2D_2$ -цис

Верхнее состояние			Нижнее состояние			Положение линии	Поглощение	Верхняя энергия	Среднее значение	$\delta^a) \times 10^{-4}$
						(cm^{-1})		(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
1			2			3	4	5	6	7
6	3	4	5	2	3	1351.5600	1.9	1384.9117	1384.9117	-4
			7	2	5	1331.1699	3.8	1384.9117		
7	2	5	6	1	6	1350.5415	6.1	1383.1083	1383.1083	0
			8	1	8	1329.2695	4.6	1383.1082		
7	3	5	6	2	4	1352.7100	20.1	1395.4372	1395.4373	3
			8	2	6	1329.0300	26.6	1395.4374		
8	2	6	7	1	7	1352.9312	10.3	1395.4394	1395.4393	1
			9	1	9	1328.8893	10.5	1395.4392		
8	3	6	7	2	5	1353.4967	13.2	1407.2385	1407.2382	9
			9	2	7	1326.5128	103.0	1407.2380		
14	4	11	13	3	10	1364.5655	45.0	1528.6326	1528.6326	-4
			14	3	12	1345.0138	3.3	1528.6327		
			15	3	12	1318.5075	60.6	1528.6326		
15	4	11	14	3	11	1364.5097	8.4	1550.7618	1550.7614	1
			16	3	13	1315.0885	10.5	1550.7611		
19	5	15	18	4	14	1373.5223	14.2	1678.7235	1678.7236	3
			19	4	16	1346.1071	0.9	1678.7238		
			20	4	16	1311.7895	20.3	1678.7235		
23	5	18	22	4	19	1379.5687	5.0	1808.8985	1808.8985	1
			24	4	21	1307.7197	9.7	1808.8985		
27	6	21	26	5	22	1385.9850	10.3	1989.8920	1989.8921	0
			28	5	24	1301.2326	15.0	1989.8921		

$a) \delta = (E_{\text{эксп.}} - E_{\text{расчет.}})$ разница между экспериментальным значением верхнего уровня энергии из колонки 6 и соответствующего значения, рассчитанного на основе параметров из Таблицы 6 и 7.

Исходя из общих положений колебательно-вращательной теории, а именно того факта, что параметры диагональных блоков отличаются от соответствующих параметров основного колебательного состояния не более чем на несколько процентов (см., например, работу [2]), варьировались только параметры центра полосы и наиболее важные (квартичные) параметры центробежного искажения. В случае, если значение варьируемого параметра центробежного искажения было меньше или равно его 1σ статистическому доверительному интервалу, такой параметр полагался равным изначальному значению. Для достижения удовлетворительного соответствия между теоретическими и экспериментальными результатами было использовано большее число варьируемых параметров резонансного взаимодействия, чем в аналогичных работах.

Полученные в результате варьирования спектроскопические параметры представлены в Таблицах 3.6 и 3.7 (значения, указанные в скобках, это – 1σ статистические доверительные интервалы). Параметры, представленные без доверительных интервалов, были положены равным их изначальным значениям, о которых было упомянуто выше.

Таблица 3.6 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($\nu_3 = 1$), ($\nu_{10} = 2$), ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$) и ($\nu_{12} = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в cm^{-1}

Параметр	($\nu_3 = 1$)	($\nu_{10} = 2$)	($\nu_8 = \nu_{10} = 1$)	($\nu_{12} = 1$)
1	2	3	4	5
E	1219.98(18)	1330.65906(90)	1424.50(24)	1341.148010(29)
A	3.2709(12)	3.28783(23)	3.2041(21)	3.3596059(66)
B	0.85301(28)	0.82499(19)	0.83637(29)	0.85220834(39)
C	0.67657(51)	0.672313(55)	0.672529(57)	0.67288335(60)
$\Delta_K \times 10^4$	0.49105	0.49105	0.49105	0.56273(68)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0.36722	0.36722	0.36722	0.381650(98)
$\Delta_J \times 10^5$	0.117725	0.117725	0.117725	0.1185(80)

Таблица 3.6 – продолжение

Параметр	($v_3 = 1$)	($v_{10} = 2$)	($v_8 = v_{10} = 1$)	($v_{12} = 1$)
1	2	3	4	5
$\delta_K \times 10^5$	0.64619	0.64619	0.64619	0.7461(53)
$\delta_J \times 10^6$	0.28756	0.28756	0.28756	0.31577(36)
$H_K \times 10^7$	0.172	0.172	0.172	0.172
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.377	-0.377	-0.377	-0.377
$H_{JK} \times 10^{10}$	0.373	0.373	0.373	0.373
$H_J \times 10^{12}$	0.95	0.95	0.95	0.95

Таблица 3.7 – Параметры Ферми и Кориолисового взаимодействия колебательных состояний $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$, $|3\rangle = (v_8 = v_{10} = 1, A_2)$ и $|4\rangle = (v_{12} = 1, B_1)$ молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в cm^{-1}

Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{1,2}F_K$	0.2588(36)	${}^{2,4}C_K^1 \times 10^3$	0.3302(42)
${}^{1,2}F_{Jxy} \times 10^5$	0.257(11)	${}^{2,4}C_{KKJ}^1 \times 10^9$	-0.152(20)
$(2B\zeta^x)^{2,3}$	0.9192(86)	${}^{2,4}C_J^2 \times 10^9$	0.250(53)
$(2C\zeta^y)^{1,4}$	-0.15	${}^{3,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	0.2014(50)
$(2C\zeta^y)^{2,4}$	0.42485(53)	${}^{3,4}C_J^2 \times 10^6$	0.634(23)
${}^{2,4}C_{JJ}^1 \times 10^8$	-0.908(22)	${}^{3,4}C_J^3 \times 10^7$	0.300(14)
${}^{2,4}C_K^2 \times 10^5$	0.634(19)	${}^{1,2}F_{JK} \times 10^3$	-0.1590(25)
$(2A\zeta^z)^{3,4}$	-0.1897(14)	${}^{2,4}C_J^1 \times 10^4$	-0.2060(37)
${}^{3,4}C_K^2 \times 10^5$	-0.477(36)	${}^{2,4}C_{KJJ}^1 \times 10^9$	0.477(36)
${}^{3,4}C_{KKJ}^2 \times 10^{10}$	-0.952(51)	${}^{3,4}C_{KJ}^1 \times 10^7$	-0.682(43)
${}^{1,2}F_J$	-0.1240(16)	${}^{3,4}C_{KK}^2 \times 10^7$	0.862(65)
${}^{1,4}C^2 \times 10^2$	-0.7299(53)		

Для сравнения полученных результатов с ранее проводимыми исследованиями данных полос в Таблице 3.8 представлены значения спектроскопических параметров колебательных состояний ($v_{10} = 2$) и ($v_{12} = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в $см^{-1}$, взятых из работы [86]. Как было замечено выше, спектроскопические параметры колебательных состояний ($v_{10} = 2$) и ($v_{12} = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, представленные в Таблицах 3.6 и 3.8, довольно хорошо коррелируют между собой, за исключением параметров Δ_{JK} , δ_K , H_K и H_J .

Полученный в данном исследовании набор параметров (21 параметр диагонального блока и 22 параметра резонансного взаимодействия) воспроизводит исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что значительно лучше, чем в предыдущем исследовании [86].

Таблица 3.8 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($v_{10} = 2$) и ($v_{12} = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в $см^{-1}$, взятые из работы [86]

Параметр	($v_{10} = 2$)	($v_{12} = 1$)
1	2	3
E	1330.5938	1341.151211
A	3.2906	3.3591904
B	0.818498	0.8521927
C	0.67414	0.6730120
$\Delta_K \times 10^4$	0.48823	0.57014
$\Delta_{JK} \times 10^5$	15.05	0.3564
$\Delta_J \times 10^5$	0.11791	0.12141
$\delta_K \times 10^5$	32.33	1.013
$\delta_J \times 10^6$	0.2883	0.2850
$H_K \times 10^7$	0.0303	0.0249
$H_J \times 10^{12}$	0.54	-1.28

Отметим тот момент, что относительно большое число параметров резонансного взаимодействия в модели можно объяснить сложной картиной колебательно-вращательной структуры колебательных состояний, рассматриваемых в данном исследовании. Небольшая часть диаграммы колебательно-вращательных уровней энергии (рассчитанных на основе параметров из Таблиц 3.6 и 3.7) представлена на Рисунке 3.8. Уровни, принадлежащие колебательным состояниям $(v_{12}=1)$, $(v_{10}=2)$, $(v_8=v_{10}=1)$, и $(v_3=1)$, отмечены темными кружками, треугольниками, кружками, и темными треугольниками, соответственно.

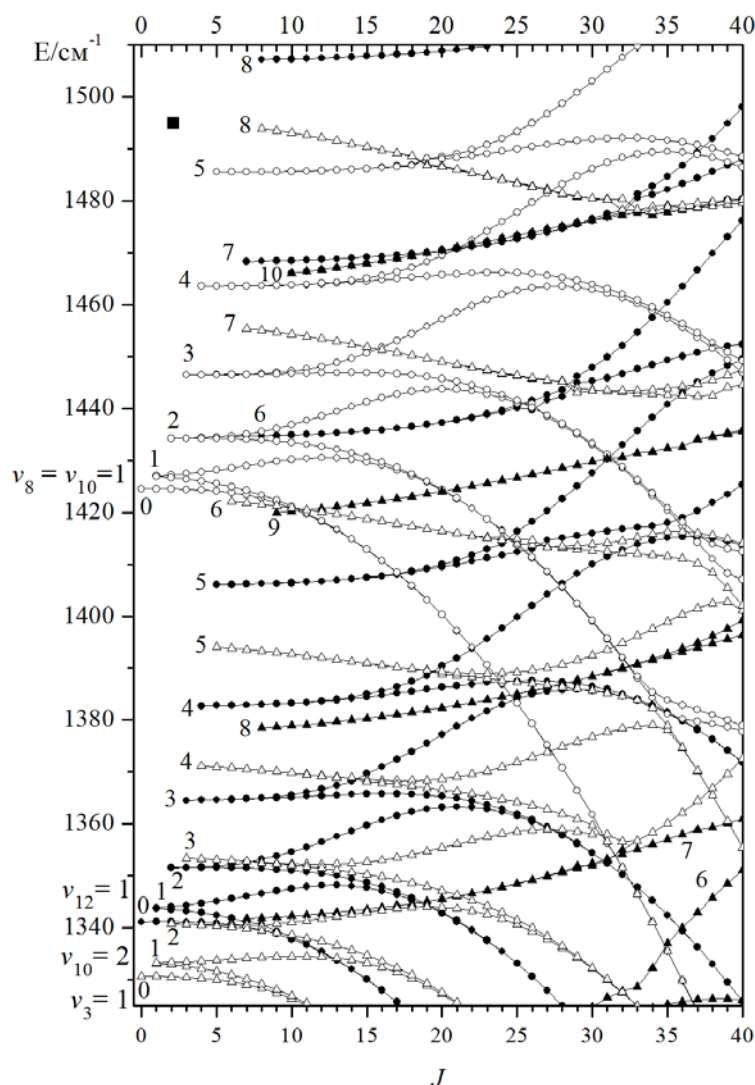


Рисунок 3.8 – Фрагмент зависимости редуцированных колебательно-вращательных энергий колебательных состояний $(v_{12}=1)$, $(v_{10}=2)$, $(v_3=1)$, и $(v_8=v_{10}=1)$ от квантового числа J .

На Рисунке 3.9 представлена зависимость для состояний $[J K_a K_c]$ (K_a фиксировано) колебательного состояния ($v_{12}=1$) от квантового числа J , где показаны коэффициенты смешивания I, II, III и IV для наборов состояний $[J K_a=3 K_c=J-3]$, $[J K_a=8 K_c=J-8]$, $[J K_a=18 K_c=J-17]$ и $[J K_a=23 K_c=J-23]$, соответственно.

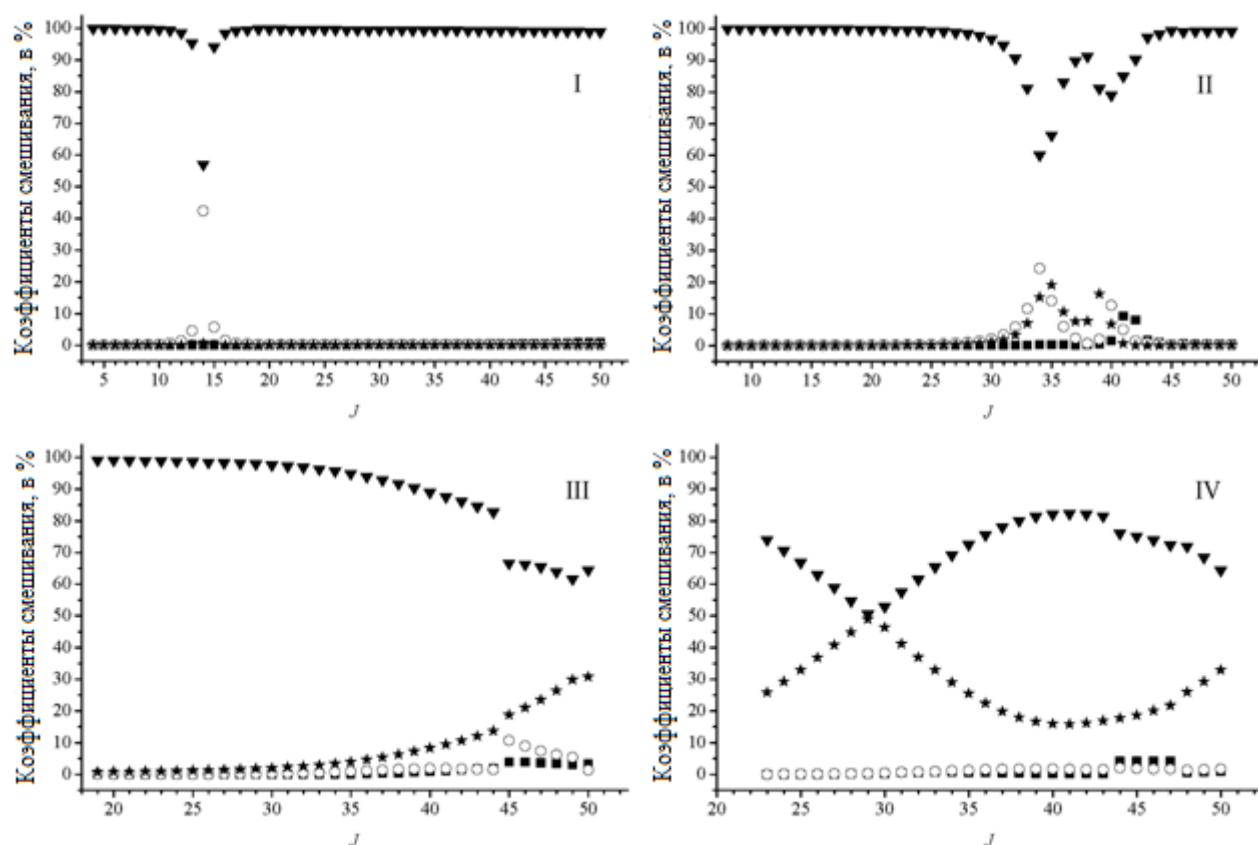


Рисунок 3.9 – Зависимость коэффициентов смешивания (в процентах) от J .

Для иллюстрации качества анализа в колонке 4 Приложения Д и колонке 7 Таблицы 3.5. представлены разности между экспериментальными и рассчитанными значениями колебательно-вращательных энергий. Можно заметить хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями. Также для иллюстрации корректности полученных результатов в

нижней части Рисунка 3.10 представлен синтетический спектр поглощения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в районе $1341\text{--}1350\text{ см}^{-1}$.

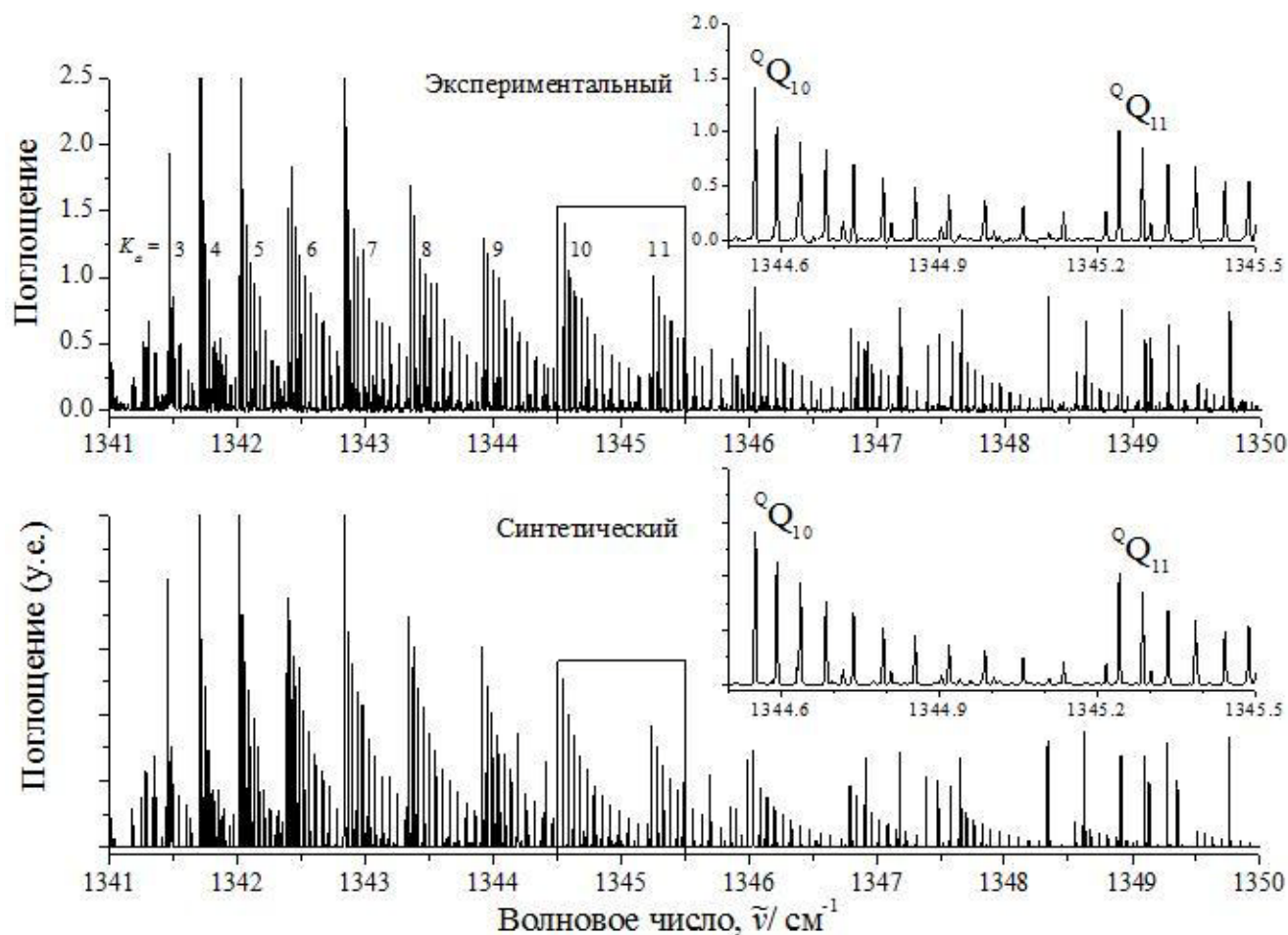


Рисунок 3.10 – Фрагмент экспериментального (верхняя часть рисунка) и синтетического (нижняя часть рисунка) спектров в области $1341\text{--}1350\text{ см}^{-1}$.

Из рисунков можно заметить более чем удовлетворительное соответствие между экспериментальным и синтетическим спектром. Положения линий в синтетическом спектре были рассчитаны на основе спектроскопических параметров, представленных в Таблицах 3.5 и 3.6. Для расчетов интенсивностей линий в синтетическом спектре использовалась теоретическая модель из работ [106], [107] (в данном расчете использовали только один основной параметр дипольного момента и доплеровский профиль линий).

3.7 Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне 580–1210 cm^{-1}

Исследование полосы ν_6 молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис уже было проделано в 2012 году учеными Т. Таном и М. Габона [69]. Экспериментальное разрешение составляло 0,0063 cm^{-1} , что ограничило количество извлекаемой экспериментальной информации. В рамках данного исследования экспериментальное разрешение составляло 0,0021 cm^{-1} . Следует заметить, что на улучшение результатов интерпретации спектров оказывает влияние не только высокоточный эксперимент, но и используемая теоретическая модель для описания экспериментальных данных, которая в данном исследовании более разумно подобрана с физической точки зрения, чем в предыдущей работе.

Для анализа экспериментального спектра была использована модель комбинационных разностей, а также на основе новых параметров основного состояния, взятых из колонки 2 Таблицы 3.4, была определена вращательная структура основного колебательного состояния. В результате исследования было проинтерпретировано 1521 колебательно-вращательный энергетический переход для состояния ($\nu_6 = 1$), что более чем в 2,5 раза превышает результат предыдущего исследования [69].

Полученные проинтерпретированные переходы позволяют определить вращательные энергии верхних уровней возбужденного колебательного состояния ($\nu_6 = 1$). Определенные энергии являются входными данными для решения обратной спектроскопической задачи. Целью решения данной задачи является получение параметров эффективного гамильтониана, описывающих вращательную структуру колебательного состояния ($\nu_6 = 1$). Следует отметить, что учёт резонансного взаимодействия между колебательными состояниями ($\nu_6 = 1$) и ($\nu_4 = 1$) позволяет более корректно описать вращательную структуру исследуемых состояний и воспроизвести исходные экспериментальные данные.

Известно, что подобного рода обратные спектроскопические задачи смотрите, например работу [108], относятся к классу задач плохо обусловленных, для достоверного решения которых необходима процедура регуляризации. В частности, регуляризация может быть выполнена путем фиксирования большей части центробежных и резонансных параметров гамильтониана (3.1)–(3.7) физически разумными значениями. Основываясь на аргументации из работы [109], параметры центробежного искажения для колебательного состояния ($v_6 = 1$), а также вращательные и центробежные параметры для колебательного состояния ($v_4 = 1$) были фиксированы значениями основного колебательного состояния (колонка 2 и 3 Таблицы 3.9). Оценка параметра кориолисового взаимодействия $^{12}\text{C}^2$ была произведена, основываясь на информации о параметрах потенциальной функции из работы [110]. Данный параметр был также фиксирован в процедуре решения обратной спектроскопической задачи (см. Таблицу 3.9).

В результате решения обратной спектроскопической задачи был получен набор параметров эффективного гамильтониана. Данные параметры приведены в колонках 2-3 Таблицы 3.9. Значения в скобках являются 66% доверительными интервалами. Следует заметить, что полученный набор из 10 варьируемых параметров позволяет воспроизвести 427 значений исходных экспериментальных колебательно-вращательных энергий колебательного состояния ($v_6 = 1$) (более 1500 центров линий) с точностью близкой к экспериментальной точности.

Таблица 3.9 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($v_6 = 1$) и ($v_4 = 1$) молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в см^{-1}

Параметр	($v_6 = 1$) ^{a)}	($v_4 = 1$) ^{a)}	($v_6 = 1$) ^{b)}	($v_4 = 1$) ^{b)}
1	2	3	4	5
<i>E</i>	1039.77035(95)	984.9	1039.7682	984.9
<i>A</i>	3.3968805(68)	3.32454129	3.39696	3.2249

Таблица 3.9 – продолжение

Параметр	$(v_6 = 1)^{a)}$	$(v_4 = 1)^{a)}$	$(v_6 = 1)^{б)}$	$(v_4 = 1)^{б)}$
1	2	3	4	5
B	0.85072205(36)	0.847825953	0.850760	0.844968
C	0.67122257(54)	0.67378816	0.671230	0.674186
$\Delta_K \times 10^4$	0.80319(39)	0.49105	0.833	0.4877
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0.48820(61)	0.36722	0.476	0.369
$\Delta_J \times 10^5$	0.119227(77)	0.117725	0.123	0.11783
$\delta_K \times 10^5$	0.969(76)	0.64619	1.001	0.645
$^{12}C^2$	0.80		0.80	
N_t	1505		609	
$d_{rms} (cm^{-1})$	0.00028		0.00097	

^{a)} Параметры, полученные в данном исследовании. Значения в скобках – доверительный интервал. Параметры, не имеющие доверительных интервалов, в процессе варьирования не учитывались.

^{б)} Параметры, заимствованные из работы [69].

Заключение

В данной диссертации рассмотрены вопросы, связанные с исследованием спектров высокого разрешения многоатомных молекул типа асимметричного волчка, как «нормальных» так и «нежестких». Основные выводы и результаты исследования сформулированы в следующем виде:

- Предложен новый метод построения гамильтониана для «нежестких» молекул, обладающих асимметричным внутренним волчком CH_2D . Гамильтониан получен из вращательно-крутильного гамильтониана молекулы, построенного при помощи нового метода выбора координатных осей, путем учета сильного вращательно-крутильного взаимодействия, принимающего во внимание C_s симметрию затормаживающего потенциала и зависимость всех компонент обратного обобщенного тензора инерции от угла внутреннего вращения;
- Впервые получены аналитические выражения для компонент обобщенного тензора инерции, зависящие от угла внутреннего вращения асимметричного внутреннего волчка CH_2D молекулы монодейтерированного метанола;
- Разработан алгоритм, на основе которого создана программа на аналитическом языке программирования FORTRAN, позволяющая анализировать вращательную структуру крутильных подполос «нежестких» молекул с асимметричным внутренним волчком CH_2D . Эффективность программы показана на примере анализа спектров молекул CH_2DOH и $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$;
- Для молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH в диапазоне 20–800 см^{-1} , проинтерпретировано 76 крутильных подполос, причем 29 из них впервые. На основе полученной информации определены спектроскопические параметры, описывающие крутильные энергии со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 0,09 \text{ см}^{-1}$;

- Впервые для молекулы монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ в диапазоне 5,8–156 ГГц проинтерпретировано более 170 переходов крутильного состояния e_0 с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс.}} = 12$ и $K_a^{\text{макс.}} = 7$, и определены спектроскопические параметры, позволяющие воспроизводить экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением 0.7 МГц;
- Улучшены спектроскопические параметры основного состояния молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис, позволяющие воспроизводить вращательную структуру основного колебательного состояния со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
- Проведен анализ спектров высокого разрешения молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне 1280–1400 см^{-1} , где локализована полоса ν_{12} . В результате проинтерпретировано более 2000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс.}} = 45$ и $K_a^{\text{макс.}} = 19$, что, практически, в 3 раза превышает информацию, полученную в предыдущих исследованиях. Впервые было проинтерпретировано 22 перехода слабоинтенсивной полосы $2\nu_{10}$ молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис. Получены спектроскопические параметры, описывающие систему сильно взаимодействующих состояний ($\nu_{12} = 1$), ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$), ($\nu_{10} = 2$) и ($\nu_3 = 1$) позволяющих воспроизводить линии в спектре со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
- Проведен анализ спектров высокого разрешения молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в диапазоне 580–1210 см^{-1} , где локализована полоса ν_6 . В результате проинтерпретировано более 1500 переходов, что, практически, в 2,5 раза превышает информацию, полученную в предыдущих исследованиях. Из решения обратной спектроскопической задачи получены 10 параметров гамильтониана, которые воспроизводят 427 исходных экспериментальных энергий со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Список литературы

- [1] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М: ИЛ, 1965. – С. 648.
- [2] Papousek D. Molecular Vibrational Rotational Spectra / D. Papousek, M. R. Aliev. – Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [3] Макушкин Ю. С. Симметрия и её применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О.Н. Улеников, А. Е. Чеглоков. – Томск: Изд-во Томского Университета, 1990. – С. 235.
- [4] Бехтерева Е. С. Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул: Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Е. С. Бехтерева. – Томск: ГОУ ВПО Томский государственный университет, 2008.
- [5] Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука, 1969. – С. 767.
- [6] Lin C. C. Internal Rotation and Microwave Spectroscopy / C. C. Lin, J. D. Swalen. // Rev. Mod. Phys. – 1959. – Vol. 31. – P. 841 – 890.
- [7] Kirtman B. Interactions between Ordinary Vibrations and Hindered Internal Rotation. I. Rotational Energies / B. Kirtman // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 11. P. 2516 – 2539.
- [8] Nielsen H. H. The Torsion Oscillator-Rotator in the Quantum Mechanics / H. H. Nielsen // Phys. Rev. – 1932. – Vol. 40. – P. 445 – 456.

- [9] Bunker P. Molecular Symmetry and Spectroscopy / P. R. Bunker, P. Jensen. – NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 2nd edition, 1998.
- [10] Duan Y.-B. Higher Order Effects in the Vibration-Torsion-Rotation spectra of a molecule with internal rotor/ Y.-B. Duan, H.-M. Zhang and K. Takagi // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 104. – P. 3922 – 3914.
- [11] Wang S.-X. High Resolution Infrared Study of Vibration-Torsion-Rotation Interactions in CH_3CF_3 and CH_3SiF_3 : Ph.D. Thesis / S.-X. Wang. – University of British Columbia, 2000.
- [12] Eckart C. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules / C. Eckart // Phys. Rev. – 1935. – Vol. 47, Issue 7. – P. 552 – 558.
- [13] Makushkin Y. S. On the transformation of the complete electronuclear Hamiltonian of a polyatomic molecule to the intramolecular coordinates / Y. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1977. – Vol. 68, No. 1. – P. 1 – 20.
- [14] Watson J. K. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian / J. K Watson // Molecular Physics. – 1968. – Vol. 15, No. 5. – P. 479 – 490.
- [15] Watson J. K. The vibration-rotation Hamiltonian of linear molecules / J. K Watson // Molecular Physics. – 1970. – Vol. 19, No. 4. – P. 465 – 487.
- [16] Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der Physik. – 1927. – Vol. 389, No. 20. – P. 457–484.
- [17] Буренин А. В. Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики / А. В. Буренин. – Издание второе, дополненное. – Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2006. – С. 368.

- [18] Давыдов А. С. Квантовая механика. / А.С. Давыдов. – М.: Наука, 1975. – С. 703.
- [19] Макушкин Ю. С. Частичная диагонализация при решении электронно-ядерной задачи в молекулах / Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников // Изв. вузов СССР. Физика. – 1975. – Т. 242. – № 8. – С. 54 – 59.
- [20] Быков А. Д. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, и О. Н. Улеников. – Наука, 1989. – С. 296.
- [21] Ulenikov O.N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules / O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. – 1986. – Vol. 119. – P. 144 – 152.
- [22] Быков А. Д. Изотопозамещение в многоатомных молекулах / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников // Новосибирск: Наука. – 1985. – С. 160.
- [23] Маделунг Э. Математический аппарат физики / Э. Маделунг. – М.: Наука, 1968, – С. 618.
- [24] Bykov A. D. On isotope effects in polyatomic molecules / A. D. Bykov, Yu. S. Makushkin, and O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. – 1981. – Vol. 85. – P. 462.
- [25] Wilson E. B. Jr. Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra / E. B. Jr. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross. – McGraw-Hill, New York, 1955.
- [26] Sayvetz A. The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules / A. Sayvetz // J. Chem. Phys. – 1939. – Vol. 7. – P. 383 – 389.
- [27] Bunker P. R. Normal Modes, Coriolis Coupling, and Centrifugal Distortion in Molecules with Nearly Free Internal Rotation: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-SiH}_3$ / P. R. Bunker and J. T. Hougen // Can. J. Phys. – 1967. – Vol. 45. – P. 3867 – 3893.

- [28] Aliev M. R. Calculated Sextic Centrifugal Distortion Constants of Polyatomic Molecules/ M. R. Aliev and J. K. G. Watson // J. Mol. Spectrosc. – 1976. – Vol. 61. – P. 29 – 52.
- [29] Quade C. R. Internal Rotation in Completely Asymmetric Molecules. I. A General Theory and Analysis of the Microwave Rotational Spectrum of CH_2DCOH , CD_2HCOH , and CHOOCH_2D / C. R. Quade and C. C. Lin // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38. – P. 540 – 550.
- [30] Lauvergnat D. New assignments in the torsional spectrum of CH_2DOH / D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov // J. Mol. Spectrosc. – 2009. – Vol. 256. – P. 204 – 215.
- [31] Liu M. An internal axis approach for the internal rotation problem in asymmetric-asymmetric molecules: Theoretical formulation / M. Liu and C. R. Quade // J. Mol. Spectrosc. – 1991 – Vol. 146. – P. 238 – 251.
- [32] Liu M. An internal axis approach for the internal rotation problem in asymmetric-asymmetric molecules: Application to the microwave torsional-rotational spectra of CH_2DOH and CHD_2OH / M. Liu and C. R. Quade // J. Mol. Spectrosc. – 1991. – Vol. 146. – P. 252 – 263.
- [33] Mukhopadhyay I. Torsional energies, matrix elements and relative intensities of far-infrared absorption transitions in CH_2DOH / I. Mukhopadhyay // Spectrochimica Acta, Part A. – 1997. – Vol. 53. – P. 1947 – 1954.
- [34] Hecht K. T. Hindered Rotation in Molecules with Relatively High Potential Barriers / K. T. Hecht and D. M. Dennison // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 26, – P. 31 – 47.
- [35] Hougen J. T. Selection Rules and Intensity Calculations for a C_s Asymmetric Top Molecule Containing a Methyl Group Internal Rotor / J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid // J. Mol. Spectrosc. – 1994. – Vol. 163. – P. 559 – 586.

- [36] Lees R. M. Torsion–Vibration–Rotation Interactions in Methanol. I. Millimeter Wave Spectrum / R. M. Lees and J. G. Baker // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 48. – P. 5299 – 5318.
- [37] Kwan Y. Y. Analysis of the torsion-rotation spectra of the isotopic methanol molecules / Y. Y. Kwan and D. M. Dennison // J. Mol. Spectrosc. – 1972. – Vol. 43. – P. 291 – 319.
- [38] V. Stern V. Far infrared spectrum of the internal rotation of CH₃OH and CD₃OH / V. Stern, C. Belorgeot, J. Kachmarsky, and K. D. Möller // J. Mol. Spectrosc. – 1977. – Vol. 67. – P. 244 – 264.
- [39] Herbst E. A new analysis and additional measurements of the millimeter and submillimeter spectrum of methanol / E. Herbst, J. K. Messer, F. C. De Lucia, P. Helminger // J. Mol. Spectrosc. – 1984. – Vol. 108. – P. 42 – 57.
- [40] Bunker P. R. Molecular Symmetry and Spectroscopy / P. R. Bunker. – Academic Press, New York, 1979.
- [41] Flaud J. M. Vibration-Rotation Intensities in H₂O-Type Molecules Application to the $2\nu_2, \nu_1$ and ν_3 Bands of H₂¹⁶O / J. M. Flaud and C. Camy-Peyret // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – Vol. 55. – P. 278 – 310.
- [42] Eugene V. I. The Methyl Alcohol Molecule and Its Microwave Spectrum / V. I. Eugene and D. M. Dennison // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – P. 1804 – 1816.
- [43] Koehler J. S. Hindered Rotation in Methyl Alcohol / J. S. Koehler and D. M. Dennison // Phys. Rev. – 1940. – Vol. 57. – P. 1006 – 1020.
- [44] Burkhard D. G. The Molecular Structure of Methyl Alcohol / D. G. Burkhard and D. M. Dennison // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 84. – P. 408 – 417.

- [45] Ivash E. V. The Methyl Alcohol Molecule and Its Microwave Spectrum / E. V. Ivash and D. M. Dennison // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – P. 1804 – 1816.
- [46] Hecht K. T. Vibration-Hindered Rotation Interactions in Methyl Alcohol. The $J=0 \rightarrow 1$ Transition / K. T. Hecht and D. M. Dennison // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 26. – P. 48 – 69.
- [47] De Lucia F. C. The analysis of the rotational spectrum of methanol to microwave accuracy / F. C. De Lucia, E. Herbst, T. Anderson, and P. Helminger // J. Mol. Spectrosc. – 1989. – Vol. 134. – P. 395 – 411.
- [48] Quade C. R. The microwave spectrum of CH_2DOH / C. R. Quade and R. D. Suenram // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 73. – P. 1127 – 1137.
- [49] Su C. F. Microwave detection of direct gauche totrans transitions in CHD_2OH / C. F. Su and C. R. Quade // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90. – P. 1396 – 1402.
- [50] Su C. F. Microwave detection of direct trans to gauche transitions in CH_2DOH / C. F. Su and C. R. Quade // J. Mol. Spectrosc. – 1989. – Vol. 134. – P. 290 – 296.
- [51] Quade C. R. Microwave a-Dipole Transitions of CH_2DOH and CHD_2OH in Excited Torsional States / C. R. Quade, M. Liu, I. Mukhopadhyay and C. F. Su // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – Vol. 192. P. 378 – 385.
- [52] Mukhopadhyay I. Observation and analysis of high – $J_{o_1-e_1}$ inter-state transitions in CH_2DOH / I. Mukhopadhyay, D. S. Perry, Y.-B. Duan, J. C. Pearson, S. Albert, R. A. H. Butler, E. Herbst, and F. C. De Lucia // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116. – P. 3710 – 3717.
- [53] Mukhopdhyay I. Highly excited symmetry-breaking infrared and THz transitions in methanol- D_1 / I. Mukhopdhyay // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol. 695 – 696. – P. 357 – 367.

- [54] El Hilali A. Analysis of the torsional spectrum of monodeuterated methanol CH_2DOH / A. El Hilali, L. H. Coudert, I. Konov, and S. Klee // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 135. – P. 194309 – 1 – 194309 – 6.
- [55] Venkateswarlu P. Methyl Alcohol. II. Molecular Structure / P. Venkateswarlu and W. Gordy // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – P. 1200 – 1202.
- [56] Ioli N. "Ritz" Analysis of the Fourier Spectrum of CH_3OH between 350 and 950 cm^{-1} / N. Ioli, G. Moruzzi, P. Riminucci, F. Strumia, J. C. S. Moraes, B. P. Winnewisser, and M. Winnewisser // J. Mol. Spectrosc. – 1995. – Vol. 171. – P. 130 – 144.
- [57] Liu M. V_1 Potential Coeffitions for CH_2DOH , CHD_2OH , CH_2DOD and CHD_2OD / M. Liu and C. R. Quade // J. Mol. Spectrosc. – 1995. – Vol. 169. – P. 593.
- [58] Alekseev E. A. Ground and first excited torsional states of acetamide / V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, I. Kleiner, J. T. Hougen // J. Mol. Spec. – 2004. – Vol. 227. – P. 115 – 139.
- [59] Hollis J. M. Detection of Acetamide (CH_3CONH_2): the largest interstellar molecule with a peptide bond / J. M. Hollis, F. J. Lovas, J. Anthony, P. Remijan, R. Jewell, V. V. Ilyushin and I. Kleiner // Astr. J. – 2006. – Vol. 643. – P. L25 – L28.
- [60] Margules L. The microwave spectrum of the mono deuterated species of methyl formate / L. Margules, L. H. Coudert, H. Mollendal, J. -C. Guillemin, T. R. Huet, R. Janeckova // J. Molec. Spectrosc. – 2009. – Vol. 254. – P. 55-68.
- [61] Konov I. A. The microwave spectrum of monodeuterated acetamide $\text{CH}_2\text{DC}(=\text{O})\text{NH}_2$ / I. A. Konov, L. H. Coudert, C. Gutle, T. R. Huet, L. Margules, R. A. Motiyenko, H. Mollendal, J.-C. Guillemin // Abstract 69th international symposium on molecular spectroscopy: Book of Abstracts. – Champaign-Urbana, Illinois, USA, 2014. – Champaign-Urbana, 2014. – P. 77.

- [62] Gordy M. Microwave Molecular Spectra / M. Gordy and R. L. Cook. – Interscience Publ., New-York, London, Sidney, Toronto, 1970.
- [63] Бехтерева Е. С. Эффект изотопозамещения в многоатомных молекулах на примере $^{13}\text{C}_2\text{H}_4 \leftarrow ^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ / Е. С. Бехтерева, О. В. Громова, К. Б. Берёзкин, Н. В. Каширина, И. А. Конов, З. Бауэрэкер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, №. 11. – С. 83–88.
- [64] Ulenikov O. N. High resolution analysis of the SO_2 spectrum in the 2600-2900 cm^{-1} region: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3 - \nu_2$, and $2\nu_1 + \nu_2$ bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, I. B. Bolotova, I. A. Konov, V.-M. Horneman, C. Leroy // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2012. – Vol. 113, Is. 7. – P. 500-517.
- [65] Зятькова А. Г. Исследование спектра высокого разрешения полосы ν_2 диоксида серы / А. Г. Зятькова, В. А. Замотаева, И. А. Конов // Оптика атмосферы и океанов. – 2018. – Т. 31, № 4. – С. 263–267.
- [66] Abele F. B. Ethlene: An urban air pollutant / F. B. Abele, H. E. Heggetad // J. Air Pollut. Control. Assoc. – 1973. – Vol. 23. – P. 517-521.
- [67] Coustenis A. The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra / A. Coustenis, R. K. Achterberg, B. J. Conrath, D. E. Jennings, A. Marten, D. Gautier, C. A. Nixon, M. F. Flasar, N. A. Teanby, B. Bezard, R. E. Samuelson, R. C. Carlson, E. Lellouch, G. L. Bjoraker, P. N. Omani, F. W. Taylor, P. G. J. Irwin, T. H. Fouchet, A. Hubert, G. S. Orton, V. G. Kunde, S. Vinatier, J. Mondellini, M. M. Abbas, R. Courtin // Icarus, – 2007. – Vol. 189. – P. 35-62.
- [68] Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of C_2H_4 : Re-analysis of the ground state and ν_4 , ν_7 , ν_{10} , and ν_{12} vibrational bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, Yu. S. Aslapovskaya, V. M. Horneman // J. Quan. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2013. – Vol. 118. – P. 14-25.

- [69] Tan T. L. Analysis of the Coriolis interaction between ν_6 and ν_4 bands of ethylene-cis-d₂ (cis-C₂H₂D₂) by high-resolution FTIR spectroscopy / T. L. Tan, M. G. Gabona // J. Mol. Spectrosc. – 2012. – Vol. 272. – P. 51–54.
- [70] Tan T. L. High-resolution FTIR spectroscopic analysis of the Coriolis interaction in the $\nu_7+\nu_8$ band of ethylene-cis-d₂ (cis-C₂H₂D₂) / T. L. Tan, M. G. Gabona // J. Mol. Spectrosc. – 2012. – Vol. 275. – P. 5–8.
- [71] Gabona M. G. Coriolis interaction of the $\nu_2+\nu_{12}$ band with $\nu_2+2\nu_{10}$ of cis-C₂H₂D₂ by high resolution FTIR spectroscopy / M. G. Gabona, T. L. Tan // J. Mol. Spectrosc. – 2014. – Vol. 299. – P. 31–34.
- [72] Rotger M. Line positions and intensities in the ν_{12} band of ethylene near 1450 cm⁻¹: An experimental and theoretical study / M. Rotger, V. Boudon, J. Vander Auwera // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2008. – Vol. 109. – P. 952–962.
- [73] Ulenikov O. N. / High resolution study of the $\nu_5 + \nu_{12}$ band of C₂H₄ / O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, T. M. Petrova, A. M. Solodov, A. A. Solodov // Mol. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 637–647.
- [74] Ulenikov O. N. High resolution FTIR study of the $\nu_7+\nu_{10}-\nu_{10}$ and $\nu_{10}+\nu_{12}-\nu_{10}$ “hot” bands of C₂H₄ / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, G. A. Onopenko, Yu. S. Aslapovskaya, K. H. Gericke, S. Bauerecker, V. M. Horneman // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2014. – Vol. 149. – P. 318–333.
- [75] Ulenikov O. N. High resolution ro-vibrational analysis of interacting bands ν_4 , ν_7 , ν_{10} , and ν_{12} of ¹³C₂H₄ / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, C. Maul, S. Bauerecker, M. G. Gabona, T. L. Tan // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2015. – Vol. 151. – P. 224–238.
- [76] Ulenikov O. N. Study of the high resolution FTIR spectrum of CH₂=CD₂ in the region of 1300–1450 cm⁻¹: The ν_{12} (A₁) and $2\nu_{10}$ (A₁) bands / Ulenikov O.N.,

- O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, K. B. Berezkin, E. A. Sklyarova, C. Maul, K. H. Gericke, S. Bauerecker // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2015. – Vol. 161. – P. 180–196.
- [77] Ulenikov O. N. Precise ro-vibrational analysis of molecular bands forbidden in absorption: The $\nu_8+\nu_{10}$ band of the $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ molecule / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, N. V. Kashirina, S. Bauerecker, V. -M. Horneman // *J. Mol. Spectrosc.* – 2015. – Vol. 313. – P. 4–13.
- [78] Ulenikov O. N. Precise ro-vibrational analysis of molecular bands forbidden in absorption: The $\nu_8+\nu_{10}$ band of $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, N. V. Kashirina, C. Maul, S. Bauerecker // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2015. – Vol. 164. – P. 117–128.
- [79] Ulenikov O. N. Ro-vibrational analysis of the hot bands of $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$: $\nu_7+\nu_{10}-\nu_{10}$ and $\nu_{10}+\nu_{12}-\nu_{10}$ / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, N. V. Kashirina, G. A. Onopenko, C. Maul, S. Bauerecker // *J. Mol. Spectrosc.* – 2015. – Vol. 317. – P. 32–40.
- [80] Ulenikov O. N. Re-analysis of the high resolution FTIR Spectrum of $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -cis in the region of 1280-1400 cm^{-1} / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, I. A. Konov, Yu. V. Chertavskikh, C. Maul, S. Bauerecker // *J. Quant. Spectrosc. Radiat.* – 2016. – Vol. 170. – P. 69–82.
- [81] Crawford B. L. The potential function of ethylene / B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. G. Inskeep // *J. Chem. Phys.* – 1953. – Vol. 21. P. 678–86.
- [82] Hirota E. Microwave spectra of deuterated ethylenes: dipole moment and r_z structure / E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, K. Yoshida, I. Yamaguchi, K. Machida // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 89. – P. 223–31.
- [83] Hegelund F. The infrared spectrum of gaseous cis-d2- ethylene below 1400 cm^{-1} / F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 126. – P. 32–87.

- [84] Hegelund F. Coriolis perturbations in the infrared spectrum of the $\nu_4+\nu_7$ and $\nu_7+\nu_8$ bands of cis-d₂-ethylene / F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // J. Mol. Spectrosc. – 1988. – Vol. 128 – P. 321–33.
- [85] Hegelund F. Infrared study of the CD- and CH- stretching regions of cis-d₂-ethylene / F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // J. Mol. Spectrosc. – 1988. – Vol. 132. – P. 216–37.
- [86] Goh K. L. Analysis of the Coriolis interaction of the ν_{12} band with $2\nu_{10}$ of cis-d₂-ethylene by high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy / K. L. Goh, T. L. Tan, P. P. Ong, H. H. Teo // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 325. – P. 584–8.
- [87] Tan T. L. High-resolution infrared analysis of the ν_7 band of cis-ethylene-d₂ (cis-C₂H₂D₂) / T. L. Tan, G. B. Lebron // J. Mol. Spectrosc. – 2010. – Vol. 261. – P. 87–90.
- [88] Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of cis-C₂H₂D₂: re-analysis of the ground state, ν_{12} , $\nu_4 + \nu_7$, $\nu_7 + \nu_8$ and ν_2 vibrational bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, I. A. Konov, Yu. V. Chertavskikh, C. Maul, S. Bauerecker // The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. – Bologna, Italy, 2014. – P. 243.
- [89] Chertavskikh Yu. V. High resolution analysis of the ν_{12} band and re-analysis of the ground state of cis-d₂-ethylene / Yu. V. Chertavskikh, I. A. Konov, A. S. Belova // The XVIIIth Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2015): Abstracts of Reports. – Tomsk, Russia, 2015. – P. 116.
- [90] Конов И. А. Анализ фурье-спектра высокого разрешения полосы ν_6 молекулы cis-C₂H₂D₂ / И. А. Конов, Ю. В. Чертавских, А. Л. Фомченко, Ю. С. Аслаповская, С. А. Жданович, К. Зидо // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, №. 11. – С. 95–99.

- [91] Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of the C₂H₂D₂-cis spectra in the region of 580-1210 cm⁻¹: ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10} vibrational bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, I. A. Konov, Yu. V. Chertavskikh, S. Bauerecker, C. Maul // The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. – Dijon, France, 2015. – P. 111.
- [92] Konov I. A. High resolution analysis of the ν_4 , ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10} vibrational bands of C₂H₂D₂-cis / I. A. Konov, Yu. V. Chertavskikh, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. – Prague, Czech Republic, 2016. – P. 170.
- [93] Конова Ю. В. Анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы C₂H₂D₂-cis в диапазоне 1620–1780 см⁻¹ / Ю. В. Конова, И. А. Конов, А. Г. Зятькова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, №. 2. – С. 161–166.
- [94] Konova Yu. V. Study of resonance interactions in the region of 1000-1500 cm⁻¹ in the C₂H₂D₂-cis molecule / Yu. V. Konova, I. A. Konov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker, O. N. Ulenikov // The 25th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. – Helsinki, Finland, 2017. – P. 123.
- [95] Konova Yu. V. Analysis of resonance interactions in the bands located in the region of 1500-1750 cm⁻¹ in the C₂H₂D₂-cis molecule / Yu. V. Konova, I. A. Konov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker, C. Sydow, O. N. Ulenikov // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstract Book. – Bilbao, Spain, Bizkaia Aretoa, 2018. – P. 265.

- [96] Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules / J. K. G. Watson // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46. – P. 1935–49.
- [97] Ulenikov O. N. High-resolution spectroscopic study of $2\nu_1$, $2\nu_3$ and $\nu_1+\nu_3$ stretching states: the local-mode effects of H_2Se / O. N. Ulenikov, A. B. Malikova, H.-F. Li, H.-B. Qian, Q.-S. Zhu, B. A. Thrush // *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* – 1995. – Vol. 91. – P. 13–6.
- [98] Ulenikov O. N. The ground vibrational states of PH_2D and PHD_2 / O. N. Ulenikov, H. Bürger, W. Jerzembeck, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, O. L. Petrunina // *J. Mol. Struct.* – 2001. – Vol. 599. – P. 225–37.
- [99] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure, infrared and Raman spectra of polyatomic molecules / G. Herzberg // New York. van Nostrand. – 1945. – Vol. 2.
- [100] Lafferty W. J. The high-resolution infrared spectrum of ethylene in the 1800–2350 cm^{-1} spectral region / W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, F. Kwabia Tchana // *Mol Phys* – 2011. – Vol. 109. – P. 2501–10.
- [101] Ulenikov O. N. High-resolution near infrared spectroscopy and vibrational dynamics of dideuteromethane (CH_2D_2) / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, S. Albert, S. Bauerecker, H. Hollenstein, M. Quack // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113. – P. 2218–31.
- [102] Аслаповская Ю. С. Анализ основного колебательного состояния молекулы этилена-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$) / Ю. С. Аслаповская, О. В. Громова, К. Б. Берёзкин, И. А. Конов, К. Зидо // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2017. – Т. 60, №. 2. – С. 68–73.
- [103] Ulenikov O. N. On the Improvement of the Rotational Structure of the $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ Ground Vibrational State / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Krivchikova, I. A. Konov, V.-M. Homerman // *The 23rd Colloquium on*

High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. – Budapest, Hungary, 2013. – P. 220.

- [104] Duncan J. L. Infrared crystal spectra of C_2H_4 , C_2D_4 , and as- $C_2H_2D_2$ and the general harmonic force field of ethylene / J. L. Duncan, D. C. McKean, P. D. Mallinson // J. Mol. Spectrosc. – 1973. – Vol. 45. – P. 221–46.
- [105] Martin J. M. L. The anharmonic force field of ethylene, C_2H_4 , by means of accurate abinitio calculations J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, J. P. Francois // J. Chem. Phys. – 1995; – Vol. 103. – P. 2589–602.
- [106] 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. Spectrosc. – 1975. – Vol. 55. – P. 278–310.
- [107] Tarrago G. Dipole moment matrix for vibration–rotation transitions in C_{3v} molecules / G.Tarrago, O. N. Ulenikov, G. Poussigue // J. Phys. (Paris) – 1984. – Vol. 45. – P. 1429–47.
- [108] Wang X. -H. High-Resolution Study of the First Hexad of D_2O / X. -H. Wang, O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, S. -G. He, S. -M. Hu, H. Lin, Q. -S. Zhu // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 200. – P. 25-33.
- [109] Ulenikov O. N. High resolution FTIR study of the $\nu_7+\nu_{10}-\nu_{10}$ and $\nu_{10}+\nu_{12}-\nu_{10}$ “hot” bands of C_2H_4 / O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, O.V. Gromova, E. S. Bekhtereva, V.-M. Horneman // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2013. – Vol. 130. – P. 220-232.
- [110] Martin J. M. L. The anharmonic force field of ethylene, C_2H_4 , by means of accurate ab initio calculations / J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, J. P. Francois // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 103. – P. 2589-2602.

Список рисунков

1.	Рисунок 1.1 – Графическое представление матрицы гамильтониана с выделенной подматрицей резонирующих состояний	33
2.	Рисунок 1.2 – Углы Эйлера, определение систем координат	45
3.	Рисунок 2.1 – Часть экспериментального спектра в области $572\text{--}588\text{ см}^{-1}$	68
4.	Рисунок 2.2 – Графики зависимости волновой функции от угла внутреннего вращения	74
5.	Рисунок 2.3 – Равновесная конфигурация молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$	83
6.	Рисунок 2.4 Зависимость потенциальной функции движения внутреннего волчка молекулы CH_3CONH_2 от угла внутреннего вращения α	84
7.	Рисунок 2.5 – Зависимость потенциальной функции движения внутреннего волчка молекулы $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ от угла внутреннего вращения α	87
8.	Рисунок 3.1 – Равновесная конфигурация молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	89
9.	Рисунок 3.2 – «Нормальные» колебания ядер молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	93
10.	Рисунок 3.3 – Внешний вид ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS-125 HR	99
11.	Рисунок 3.4 – Экспериментальный спектр молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в области $1225\text{--}1925\text{ см}^{-1}$	101
12.	Рисунок 3.5 – Экспериментальный спектр молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в области $580\text{--}1210\text{ см}^{-1}$	101
13.	Рисунок 3.6 – Область спектра $1290\text{--}1400\text{ см}^{-1}$	103
14.	Рисунок 3.7 – График зависимости $\Delta_{J'K'_aK'_c}^{JK_aK_c}$ от значения квантового числа J	104
15.	Рисунок 3.8 – Фрагмент зависимости редуцированных колебательно-вращательных энергий колебательных состояний $(\nu_{12} = 1)$, $(\nu_{10} = 2)$, $(\nu_3 = 1)$, и $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$ от квантового числа J	113

16. Рисунок 3.9 – Зависимость коэффициентов смешивания (в процентах) от J 114
17. Рисунок 3.10 – Фрагмент экспериментального (верхняя часть рисунка) и синтетического (нижняя часть рисунка) спектров в области $1341\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ 115

Список таблиц

1.	Таблица 2.1 – Аналитический вид компонентов обобщенного тензора инерции	72
2.	Таблица 2.2 – Значения структурных параметров рассчитанных для молекулы CH_3OH в а.е.м.	72
3.	Таблица 2.3 – Значения параметров потенциальной энергии в см^{-1}	73
4.	Таблица 2.4 – Значения энергий $E_t(k, \nu_t)$ в см^{-1}	74
5.	Таблица 2.5 – Значения параметров, определяющих вращательную структуру подполос молекулы CH_2DOH в см^{-1}	77
6.	Таблица 2.6. – Спектроскопические параметры молекулы монодейтерированного метанола CH_2DOH , в а.е.м.	80
7.	Таблица 2.7 – Значения энергий переходов для основного состояния e_0 симметрии, в МГц	85
8.	Таблица 2.8 – Спектроскопические параметры для молекулы монодейтерированного ацетамида $\text{CH}_2\text{DCONH}_2$ в ГГц	86
9.	Таблица 3.1 – Типы симметрии и характеры неприводимого представления группы симметрии C_{2v} (применимо к молекуле $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис)	94
10.	Таблица 3.2 – Основные параметры экспериментов	100
11.	Таблица 3.3 – Микроволновые переходы основного состояния молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в МГц	105
12.	Таблица 3.4 – Спектроскопические параметры основного состояния молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в см^{-1}	106
13.	Таблица 3.5 – Переходы полосы $2\nu_{10}$ молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис	109
14.	Таблица 3.6 – Спектроскопические параметры $(\nu_3 = 1)$, $(\nu_{10} = 2)$, $(\nu_8 = \nu_{10} = 1)$ и $(\nu_{12} = 1)$ колебательных состояний молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -цис в см^{-1}	110

15. Таблица 3.7 – Параметры Ферми и Кориолисового взаимодействия
колебательных состояний $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$,
 $|3\rangle = (v_8 = v_{10} = 1, A_2)$ и $|4\rangle = (v_{12} = 1, B_1)$ молекулы
 $C_2H_2D_2$ -цис в cm^{-1} 111
16. Таблица 3.8 – Спектроскопические параметры колебательных состояний
($v_{10} = 2$) и ($v_{12} = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в cm^{-1} , взятые из
работы [86] 112
17. Таблица 3.9 – Спектроскопические параметры ($v_6 = 1$) и ($v_4 = 1$)
колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в cm^{-1} 117

Приложение А

Спектроскопически-вращательные параметры подполос молекулы CH₂DOHТаблица А.1 – Спектроскопически-вращательные параметры крутильных подполос молекулы CH₂DOH в диапазоне 20-800 см⁻¹

K'	v'_t	K''	v''_t	Индекс	a_0	a_1	a_2
6	0	5	0	B	29.3529(1)	-2.25(3)E-04	-6.5(1)E-07
7	2	6	2	B	34.6640(1)	-0.79(1)E-04	-1.7(1)E-07
7	0	6	0	B	34.9738(6)	-1.03(5)E-04	-3.7(1)E-07
8	0	7	0	B	40.6417(1)	-0.88(1)E-04	-1.9(2)E-07
11	1	10	2	B	49.2921(1)	-1.33(6)E-04	-8.8(6)E-08
10	0	9	0	B	51.2210(1)	-1.97(8)E-04	-2.2(1)E-07
9	2	8	1	B	51.3390(2)	-0.97(1)E-04	4.1(2)E-08
8	6	9	4	B	81.3010(1)	3.23(1)E-04	1.1(9)E-08
7	6	8	4	B	85.5860(9)	-3.32(1)E-04	4.5(3)E-06
9	5	8	3	B	107.5351(2)	0.86(2)E-04	-2.9(7)E-06
8	8	9	6	B	112.7593(2)	-3.51(2)E-04	-1.9(7)E-07
2	6	3	4	B	116.6446(4)	-1.19(1)E-03	1.9(7)E-06
1	6	2	4	B	117.1615(9)	7.42(2)E-01	-2.4(4)E-06
				H		7.43(2)E-01	-1.7(4)E-06
1	7	0	6	B	120.4325(6)	1.82(8)E-03	3.4(2)E-06
4	6	5	5	B	124.7000(1)	-1.35(2)E-03	-4.3(8)E-06
0	6	1	4	B	126.4619(7)	7.42(9)E-01	-3.7(7)E-06
				H		7.43(9)E-01	-3.1(9)E-08
5	7	6	5	B	135.8692(4)	-6.39(8)E-04	-9.7(4)E-07
2	8	3	6	B	149.5451(1)	-3.39(1)E-04	-1.5(5)E-07
5	6	4	4	B	151.0854(5)	-1.83(1)E-04	6.6(5)E-06
3	8	4	7	B	152.1894(2)	-1.64(4)E-03	2.7(2)E-06

Продолжение таблицы А.1

K'	v_t'	K''	v_t''		a_0	a_1	a_2
4	9	5	7	B	155.7919(2)	-6.42(2)E-04	1.9(6)E-07
7	4	8	2	B	158.6529(4)	-1.48(3)E-03	6.7(6)E-07
6	7	7	5	B	159.6078(4)	3.33(4)E-05	2.3(8)E-07
4	3	5	1	B	160.5489(3)	-1.15(5)E-03	1.9(9)E-08
3	3	4	1	B	166.0080(7)	-1.35(3)E-03	4.7(3)E-06
11	6	10	4	B	185.5701(3)	-2.54(9)E-06	4.4(3)E-07
1	4	2	2	B	195.3193(1)	7.43(1)E-01	
				H		7.44(1)E-01	5.6(7)E-07
2	4	3	2	B	201.5754(4)	-1.03(1)E-03	-1.2(1)E-06
4	3	3	1	B	204.4164(3)	-9.63(8)E-04	-1.3(7)E-06
3	4	4	2	B	209.9698(2)	-1.17(2)E-03	-1.3 (5)E-06
5	4	4	2	B	233.3910(6)	-1.06(2)E-03	3.9(1)E-06
5	5	4	1	B	289.9349(2)	-1.92(3)E-03	3.9(1)E-06
9	5	8	2	B	291.3341(9)	-1.25(9)E-03	-2.6(2)E-06
6	5	5	1	B	305.6488(1)	-2.07(1)E-03	1.1(5)E-06
7	5	6	1	B	310.3028(3)	7.47(6)E-01	8.5(9)E-08
0	10	1	3	B	522.0471(5)	1.88(2)E-03	3.8(3)E-06
2	8	3	1	B	538.4925(3)	-2.42(6)E-03	-1.1(3)E-06
2	8	3	0	B	544.7699(4)	-4.21(1)E-03	-3.7(8)E-06
3	8	4	1	B	566.8587(4)	-3.83(1)E-03	2.9(8)E-06
4	8	3	1	B	586.7320(1)	2.93(5)E-04	5.5(5)E-06
4	8	3	0	B	593.0030(1)	-2.12(6)E-04	-8.1(9)E-06
4	9	5	1	B	597.3255(1)	-2.99(2)E-03	5.4(5)E-08
2	10	3	3	B	600.0742(2)	-2.15(6)E-03	-2.7(6)E-06
5	10	4	3	B	613.4059(7)	4.41(2)E-04	-1.5(1)E-06
3	9	2	1	B	616.7869(3)	-2.01(6)E-03	-4.5(3)E-06
3	10	4	3	B	636.7065(1)	-2.31(3)E-03	-6.9(1)E-07

Окончание таблицы А.1.

K'	v_t'	K''	v_t''		a_0	a_1	a_2
4	10	3	3	B	650.9843(4)	-1.14(1)E-03	-1.9(7)E-06
1	9	0	2	B	674.5900(1)	7.11 (5)E-01	2.4(7)E-06
1	9	0	1	B	677.9197(6)	7.51(5)E-03	1.3(1)E-05
0	9	1	2	B	707.6942(1)	7.41 (3)E-01	2.3(3)E-06
0	10	1	2	B	707.8501(4)	7.42 (2)E-01	2.3(2)E-06
1	10	2	2	B	741.9744(2)	-3.14(4)E-03	-1.7(2)E-06
6	10	5	2	B	756.9200(3)	7.44(1)E-01	6.6(9)E-05
				H		7.43(9)E-01	
2	10	3	2	B	777.7713(2)	7.12(4)E-01	-4.8(2)E-07
0	12	1	4	B	785.8730(2)	-1.98(4)E-03	-2.4(2)E-06
5	10	4	2	B	791.9937(8)	7.43 (4)E-01	-5.3(9)E-07
				H		7.44 (2)E-01	-8.9(9)E-07

В скобках указаны 1σ – доверительные интервалы. Значения параметров, которые не указаны, положены равными нулю. Индексы В и Н обозначают верхний и нижний, соответственно уровни в зависимости от рассматриваемой части дублета К-типа.

Полная информация представлена в работе [54].

Приложение Б

Вращательные энергии подполос молекулы CH₂DOH

Таблица Б.1 – Значения вращательных энергий подполос молекулы CH₂DOH в диапазоне 20-800 см⁻¹.

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{б)}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{б)}$
$K = 6, \nu_t = 0 \leftarrow K = 5, \nu_t = 0$								17	6	11	17	5	12	29.22631	-0.0
6	6	0	6	5	1	29.34235	0.1	17	6	12	17	5	13	29.22631	-0.0
6	6	1	6	5	2	29.34235	0.1	18	6	12	18	5	13	29.20421	-0.1
7	6	1	7	5	2	29.33829	0.0	18	6	13	18	5	14	29.20421	-0.1
7	6	2	7	5	3	29.33829	0.0	20	6	14	20	5	15	29.15190	-0.0
9	6	3	9	5	4	29.32734	-0.1	20	6	15	20	5	16	29.15190	-0.0
9	6	4	9	5	5	29.32734	-0.1	21	6	15	21	5	16	29.12110	0.0
10	6	4	10	5	5	29.32061	0.2	21	6	16	21	5	17	29.12110	0.0
10	6	5	10	5	6	29.32061	0.2	$K = 7, \nu_t = 2 \leftarrow K = 6, \nu_t = 2$							
11	6	5	11	5	6	29.31200	-0.1	10	7	3	10	6	4	34.65329	0.0
11	6	6	11	5	7	29.31200	-0.1	10	7	4	10	6	5	34.65329	0.0
12	6	6	12	5	7	29.30236	-0.1	11	7	4	11	6	5	34.65074	0.1
12	6	7	12	5	8	29.30236	-0.1	11	7	5	11	6	6	34.65074	0.1
13	6	7	13	5	8	29.29098	-0.1	12	7	5	12	6	6	34.64785	0.3
13	6	8	13	5	9	29.29098	-0.1	12	7	6	12	6	7	34.64785	0.3
14	6	8	14	5	9	29.27806	0.0	13	7	6	13	6	7	34.64396	-0.1
14	6	9	14	5	10	29.27806	0.0	13	7	7	13	6	8	34.64396	-0.1
15	6	9	15	5	10	29.26335	0.3	14	7	7	14	6	8	34.63977	-0.2
15	6	10	15	5	11	29.26335	0.3	14	7	8	14	6	9	34.63977	-0.2
16	6	10	16	5	11	29.24583	-0.0	15	7	8	15	6	9	34.63525	-0.1
16	6	11	16	5	12	29.24583	-0.0	15	7	9	15	6	10	34.63525	-0.1

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\bar{o})}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\bar{o})}$
16	7	9	16	6	10	34.62997	-0.1	14	7	7	14	6	8	34.93538	-0.3
16	7	10	16	6	11	34.62997	-0.1	14	7	8	14	6	9	34.93538	-0.3
17	7	10	17	6	11	34.62411	-0.0	15	7	8	15	6	9	34.92711	-0.4
17	7	11	17	6	12	34.62411	-0.0	15	7	9	15	6	10	34.92711	-0.4
18	7	11	18	6	12	34.61740	0.0	16	7	9	16	6	10	34.91768	-0.5
18	7	12	18	6	13	34.61740	0.0	16	7	10	16	6	11	34.91768	-0.5
19	7	12	19	6	13	34.60986	0.1	18	7	11	18	6	12	34.89468	-0.2
19	7	13	19	6	14	34.60986	0.1	18	7	12	18	6	13	34.89468	-0.2
20	7	13	20	6	14	34.60132	0.0	20	7	13	20	6	14	34.86507	0.4
20	7	14	20	6	15	34.60132	0.0	20	7	14	20	6	15	34.86507	0.4
21	7	14	21	6	15	34.59196	0.2	$K = 8, \nu_t = 0 \leftarrow K = 7, \nu_t = 0$							
21	7	15	21	6	16	34.59196	0.2	9	8	1	9	7	2	40.63210	-0.1
22	7	15	22	6	16	34.58131	0.1	9	8	2	9	7	3	40.63210	-0.1
22	7	16	22	6	17	34.58131	0.1	10	8	2	10	7	3	40.62964	-0.0
24	7	17	24	6	18	34.55614	-0.2	10	8	3	10	7	4	40.62964	-0.0
24	7	18	24	6	19	34.55614	-0.2	11	8	3	11	7	4	40.62678	0.1
$K = 7, \nu_t = 0 \leftarrow K = 6, \nu_t = 0$								11	8	4	11	7	5	40.62678	0.1
7	7	0	7	6	1	34.96585	-1.0	12	8	4	12	7	5	40.62319	-0.1
7	7	1	7	6	2	34.96585	-1.0	12	8	5	12	7	6	40.62319	-0.1
10	7	3	10	6	4	34.95868	0.8	13	8	5	13	7	6	40.61930	0.0
10	7	4	10	6	5	34.95868	0.8	13	8	6	13	7	7	40.61930	0.0
11	7	4	11	6	5	34.95439	0.7	14	8	6	14	7	7	40.61483	0.2
11	7	5	11	6	6	34.95439	0.7	14	8	7	14	7	8	40.61483	0.2
12	7	5	12	6	6	34.94876	0.2	15	8	7	15	7	8	40.60946	0.0
12	7	6	12	6	7	34.94876	0.2	15	8	8	15	7	9	40.60946	0.0
13	7	6	13	6	7	34.94297	0.3	16	8	8	16	7	9	40.60336	-0.1
13	7	7	13	6	8	34.94297	0.3	16	8	9	16	7	10	40.60336	-0.1

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$
17	8	9	17	7	10	40.59650	-0.1	20	11	9	20	10	11	49.22052	-0.2
17	8	10	17	7	11	40.59650	-0.1	20	11	10	20	10	10	49.22052	-0.2
18	8	10	18	7	11	40.58900	0.0	21	11	10	21	10	12	49.21184	0.0
18	8	11	18	7	12	40.58900	0.0	21	11	11	21	10	11	49.21184	0.0
19	8	11	19	7	12	40.58026	-0.1	22	11	11	22	10	13	49.20214	-0.1
19	8	12	19	7	13	40.58026	-0.1	22	11	12	22	10	12	49.20214	-0.1
20	8	12	20	7	13	40.57069	0.1	23	11	12	23	10	14	49.19187	0.1
20	8	13	20	7	14	40.57069	0.1	23	11	13	23	10	13	49.19187	0.1
$K = 11, \nu_t = 1 \leftarrow K = 10, \nu_t = 2$								24	11	13	24	10	15	49.18072	0.2
11	11	0	11	10	2	49.27307	0.1	24	11	14	24	10	14	49.18072	0.2
11	11	1	11	10	1	49.27307	0.1	25	11	14	25	10	16	49.16806	-0.3
12	11	1	12	10	3	49.26938	0.2	25	11	15	25	10	15	49.16806	-0.3
12	11	2	12	10	2	49.26938	0.2	26	11	15	26	10	17	49.15545	0.3
13	11	2	13	10	4	49.26489	-0.1	26	11	16	26	10	16	49.15545	0.3
13	11	3	13	10	3	49.26489	-0.1	28	11	17	28	10	19	49.12592	0.1
14	11	3	14	10	5	49.26043	0.1	28	11	18	28	10	18	49.12592	0.1
14	11	4	14	10	4	49.26043	0.1	29	11	18	29	10	20	49.10921	-0.2
15	11	4	15	10	6	49.25495	-0.2	29	11	19	29	10	19	49.10921	-0.2
15	11	5	15	10	5	49.25495	-0.2	$K = 10, \nu_t = 0 \leftarrow K = 9, \nu_t = 0$							
16	11	5	16	10	7	49.24926	-0.1	10	10	0	10	9	1	51.19687	0.1
16	11	6	16	10	6	49.24926	-0.1	10	10	1	10	9	2	51.19687	0.1
17	11	6	17	10	8	49.24312	-0.0	11	10	1	11	9	2	51.19127	0.0
17	11	7	17	10	7	49.24312	-0.0	11	10	2	11	9	3	51.19127	0.0
18	11	7	18	10	9	49.23631	0.0	12	10	2	12	9	3	51.18518	0.1
18	11	8	18	10	8	49.23631	0.0	12	10	3	12	9	4	51.18518	0.1
19	11	8	19	10	10	49.22880	-0.0	13	10	3	13	9	4	51.17788	-0.1
19	11	9	19	10	9	49.22880	-0.0	13	10	4	13	9	5	51.17788	-0.1

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$
14	10	4	14	9	5	51.17025	0.1	10	9	1	10	8	3	51.32879	-0.0
14	10	5	14	9	6	51.17025	0.1	10	9	2	10	8	2	51.32879	-0.0
15	10	5	15	9	6	51.16107	-0.2	11	9	2	11	8	4	51.32680	-0.1
15	10	6	15	9	7	51.16107	-0.2	11	9	3	11	8	3	51.32680	-0.1
16	10	6	16	9	7	51.15132	-0.1	12	9	3	12	8	5	51.32480	-0.1
16	10	7	16	9	8	51.15132	-0.1	12	9	4	12	8	4	51.32480	-0.1
17	10	7	17	9	8	51.14033	-0.2	13	9	4	13	8	6	51.32267	-0.0
17	10	8	17	9	9	51.14033	-0.2	13	9	5	13	8	5	51.32267	-0.0
18	10	8	18	9	9	51.12831	-0.1	14	9	5	14	8	7	51.32046	0.0
18	10	9	18	9	10	51.12831	-0.1	14	9	6	14	8	6	51.32046	0.0
19	10	9	19	9	10	51.11496	0.0	15	9	6	15	8	8	51.31795	-0.2
19	10	10	19	9	11	51.11496	0.0	15	9	7	15	8	7	51.31795	-0.2
20	10	10	20	9	11	51.10023	0.1	16	9	7	16	8	9	51.31571	0.0
20	10	11	20	9	12	51.10023	0.1	16	9	8	16	8	8	51.31571	0.0
21	10	11	21	9	12	51.08404	0.2	17	9	8	17	8	10	51.31316	-0.1
21	10	12	21	9	13	51.08404	0.2	17	9	9	17	8	9	51.31316	-0.1
22	10	12	22	9	13	51.06617	0.2	18	9	9	18	8	11	51.31061	-0.1
22	10	13	22	9	14	51.06617	0.2	18	9	10	18	8	10	51.31061	-0.1
23	10	13	23	9	14	51.04648	0.1	19	9	10	19	8	12	51.30820	0.0
23	10	14	23	9	15	51.04648	0.1	19	9	11	19	8	11	51.30820	0.0
24	10	14	24	9	15	51.02497	0.0	20	9	11	20	8	13	51.30568	0.0
24	10	15	24	9	16	51.02497	0.0	20	9	12	20	8	12	51.30568	0.0
25	10	15	25	9	16	51.00131	-0.2	21	9	12	21	8	14	51.30344	0.3
25	10	16	25	9	17	51.00131	-0.2	21	9	13	21	8	13	51.30344	0.3
$K = 9, \nu_t = 2 \leftarrow K = 8, \nu_t = 1$								22	9	13	22	8	15	51.30098	0.4
9	9	0	9	8	2	51.33079	0.2	22	9	14	22	8	14	51.30098	0.4
9	9	1	9	8	1	51.33079	0.2	23	9	14	23	8	16	51.29773	-0.5

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{b)}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{b)}$
23	9	15	23	8	15	51.29773	-0.5	10	7	3	10	8	2	85.60372	-0.4
$K = 8, \nu_t = 6 \leftarrow K = 9, \nu_t = 4$								10	7	4	10	8	3	85.60372	-0.4
9	8	1	9	9	0	81.33060	0.9	11	7	4	11	8	3	85.62052	-0.2
9	8	2	9	9	1	81.33060	0.9	11	7	5	11	8	4	85.62052	-0.2
10	8	2	10	9	1	81.33598	-0.1	12	7	5	12	8	4	85.64402	0.1
10	8	3	10	9	2	81.33598	-0.1	12	7	6	12	8	5	85.64402	0.1
11	8	3	11	9	2	81.34235	-0.8	13	7	6	13	8	5	85.67403	-0.8
11	8	4	11	9	3	81.34235	-0.8	13	7	7	13	8	6	85.67403	-0.8
12	8	4	12	9	3	81.35021	-0.7	14	7	7	14	8	6	85.71595	1.0
12	8	5	12	9	4	81.35021	-0.7	14	7	8	14	8	7	85.71595	1.0
13	8	5	13	9	4	81.35917	-0.1	15	7	8	15	8	7	85.76658	0.8
13	8	6	13	9	5	81.35917	-0.1	15	7	9	15	8	8	85.76658	0.8
14	8	6	14	9	5	81.36870	0.4	16	7	9	16	8	8	85.82824	-0.7
14	8	7	14	9	6	81.36870	0.4	16	7	10	16	8	9	85.82824	-0.7
15	8	7	15	9	6	81.37776	-0.3	17	7	10	17	8	9	85.90609	-0.0
15	8	8	15	9	7	81.37776	-0.3	17	7	11	17	8	10	85.90609	-0.0
16	8	8	16	9	7	81.38938	1.0	$K = 9, \nu_t = 5 \leftarrow K = 8, \nu_t = 3$							
16	8	9	16	9	8	81.38938	1.0	9	9	0	9	8	1	107.52050	0.1
17	8	9	17	9	8	81.39973	0.3	9	9	1	9	8	2	107.52050	0.1
17	8	10	17	9	9	81.39973	0.3	10	9	1	10	8	2	107.51131	-0.1
18	8	10	18	9	9	81.41050	-0.7	10	9	2	10	8	3	107.51131	-0.1
18	8	11	18	9	10	81.41050	-0.7	11	9	2	11	8	3	107.49931	-0.1
$K = 7, \nu_t = 6 \leftarrow K = 8, \nu_t = 4$								11	9	3	11	8	4	107.49931	-0.1
8	7	1	8	8	0	85.58617	0.7	12	9	3	12	8	4	107.48405	0.1
8	7	2	8	8	1	85.58617	0.7	12	9	4	12	8	5	107.48405	0.1
9	7	2	9	8	1	85.59235	-0.3	13	9	4	13	8	5	107.46451	-0.0
9	7	3	9	8	2	85.59235	-0.3	13	9	5	13	8	6	107.46451	-0.0

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\delta)}$
14	9	5	14	8	6	107.44074	0.0	12	8	4	12	9	4	112.69973	-0.1
14	9	6	14	8	7	107.44074	0.0	12	8	5	12	9	3	112.69973	-0.1
15	9	6	15	8	7	107.41222	0.1	13	8	5	13	9	5	112.68955	0.5
15	9	7	15	8	8	107.41222	0.1	13	8	6	13	9	4	112.68955	0.5
16	9	7	16	8	8	107.37866	0.1	14	8	6	14	9	6	112.67707	-0.0
16	9	8	16	8	9	107.37866	0.1	14	8	7	14	9	5	112.67707	-0.0
17	9	8	17	8	9	107.33981	0.0	15	8	7	15	9	7	112.66390	-0.1
17	9	9	17	8	10	107.33981	0.0	15	8	8	15	9	6	112.66390	-0.1
18	9	9	18	8	10	107.29564	-0.1	16	8	8	16	9	8	112.64967	0.0
18	9	10	18	8	11	107.29564	-0.1	16	8	9	16	9	7	112.64967	0.0
19	9	10	19	8	11	107.24629	-0.1	17	8	9	17	9	9	112.63393	-0.1
19	9	11	19	8	12	107.24629	-0.1	17	8	10	17	9	8	112.63393	-0.1
20	9	11	20	8	12	107.19208	-0.0	18	8	10	18	9	10	112.61691	-0.0
20	9	12	20	8	13	107.19208	-0.0	18	8	11	18	9	9	112.61691	-0.0
21	9	12	21	8	13	107.13327	0.0	19	8	11	19	9	11	112.59815	-0.3
21	9	13	21	8	14	107.13327	0.0	19	8	12	19	9	10	112.59815	-0.3
22	9	13	22	8	14	107.07053	0.1	20	8	12	20	9	12	112.57842	0.0
22	9	14	22	8	15	107.07053	0.1	20	8	13	20	9	11	112.57842	0.0
23	9	14	23	8	15	107.00449	-0.1	21	8	13	21	9	13	112.55691	0.2
23	9	15	23	8	16	107.00449	-0.1	21	8	14	21	9	12	112.55691	0.2
$K = 8, \nu_t = 8 \leftarrow K = 9, \nu_t = 6$								22	8	14	22	9	14	112.53339	-0.0
9	8	1	9	9	1	112.72601	-0.1	22	8	15	22	9	13	112.53339	-0.0
9	8	2	9	9	0	112.72601	-0.1	23	8	15	23	9	15	112.50840	0.2
10	8	2	10	9	2	112.71830	-0.0	23	8	16	23	9	14	112.50840	0.2
10	8	3	10	9	1	112.71830	-0.0	24	8	16	24	9	16	112.48116	-0.0
11	8	3	11	9	3	112.70953	-0.0	24	8	17	24	9	15	112.48116	-0.0
11	8	4	11	9	2	112.70953	-0.0	25	8	17	25	9	17	112.45216	-0.0

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\hat{o})}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\hat{o})}$
25	8	18	25	9	16	112.45216	-0.0	15	2	14	15	3	13	116.44662	-0.2
26	8	18	26	9	18	112.42109	-0.0	16	2	14	16	3	13	116.43008	-0.6
26	8	19	26	9	17	112.42109	-0.0	16	2	15	16	3	14	116.43008	-0.6
$K = 2, \nu_t = 6 \leftarrow K = 3, \nu_t = 4$								17	2	15	17	3	14	116.41489	-0.4
4	2	2	4	3	1	116.62237	1.0	17	2	16	17	3	15	116.41489	-0.4
4	2	3	4	3	2	116.62237	1.0	18	2	16	18	3	15	116.40101	0.5
5	2	3	5	3	2	116.61046	0.1	18	2	17	18	3	16	116.40101	0.5
5	2	4	5	3	3	116.61046	0.1	$K = 1, \nu_t = 6 \leftarrow K = 2, \nu_t = 4$							
6	2	4	6	3	3	116.59695	-0.6	2	1	1	2	2	0	117.19596	0.1
6	2	5	6	3	4	116.59695	-0.6	2	1	2	2	2	0	117.11870	0.1
7	2	5	7	3	4	116.58254	-0.7	3	1	2	3	2	2	117.23018	-0.0
7	2	6	7	3	5	116.58254	-0.7	3	1	3	3	2	1	117.07563	-0.0
8	2	6	8	3	5	116.56716	-0.5	4	1	3	4	2	3	117.27575	-0.1
8	2	7	8	3	6	116.56716	-0.5	4	1	4	4	2	2	117.01838	0.1
9	2	7	9	3	6	116.55096	-0.2	5	1	4	5	2	4	117.33256	-0.1
9	2	8	9	3	7	116.55096	-0.2	5	1	5	5	2	3	116.94666	0.2
10	2	8	10	3	7	116.53408	0.2	6	1	5	6	2	5	117.40054	-0.1
10	2	9	10	3	8	116.53408	0.2	6	1	6	6	2	4	116.86034	0.1
11	2	9	11	3	8	116.51672	0.4	7	1	6	7	2	6	117.47957	-0.1
11	2	10	11	3	9	116.51672	0.4	7	1	7	7	2	5	116.75938	0.0
12	2	10	12	3	9	116.49896	0.5	8	1	8	8	2	6	116.64305	-0.8
12	2	11	12	3	10	116.49896	0.5	9	1	8	9	2	8	117.66998	-0.1
13	2	11	13	3	10	116.48129	0.4	9	1	9	9	2	7	116.51370	0.1
13	2	12	13	3	11	116.48129	0.4	10	1	9	10	2	9	117.78103	-0.1
14	2	12	14	3	11	116.46368	0.1	11	1	10	11	2	10	117.90265	0.2
14	2	13	14	3	12	116.46368	0.1	11	1	11	11	2	9	116.20847	0.2
15	2	13	15	3	12	116.44662	-0.2	12	1	11	12	2	11	118.03402	0.1

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{b)}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{b)}$
12	1	12	12	2	10	116.03321	0.1	1	1	1	2	2	1	114.17491	0.1
13	1	12	13	2	12	118.17542	0.3	1	1	0	2	2	0	114.20042	-0.2
13	1	13	13	2	11	115.84265	0.1	2	1	2	3	2	2	112.66026	0.2
14	1	13	14	2	13	118.32616	0.2	2	1	1	3	2	1	112.73749	0.1
14	1	14	14	2	12	115.63674	0.1	3	1	2	4	2	2	111.28573	0.0
15	1	14	15	2	14	118.48621	0.2	4	1	4	5	2	4	109.58790	0.1
15	1	15	15	2	13	115.41519	0.1	4	1	3	5	2	3	109.84557	0.1
16	1	15	16	2	15	118.65508	0.1	5	1	5	6	2	5	108.03024	-0.0
16	1	16	16	2	14	115.17805	0.2	5	1	4	6	2	4	108.41668	-0.0
17	1	16	17	2	16	118.83250	-0.0	6	1	6	7	2	6	106.45828	-0.0
17	1	17	17	2	15	114.92478	0.0	7	1	7	8	2	7	104.87179	-0.0
18	1	18	18	2	16	114.65558	0.0	7	1	6	8	2	6	105.59293	-0.3
19	1	18	19	2	18	119.21103	-0.2	8	1	8	9	2	8	103.27064	0.1
19	1	19	19	2	17	114.36993	-0.1	8	1	7	9	2	7	104.19822	-0.0
20	1	19	20	2	19	119.41124	-0.2	9	1	9	10	2	9	101.65480	0.4
20	1	20	20	2	18	114.06787	-0.2	9	1	8	10	2	8	102.81452	0.2
21	1	20	21	2	20	119.61789	-0.2	10	1	10	11	2	10	100.02181	-1.1
21	1	21	21	2	19	113.74912	-0.3	10	1	9	11	2	9	101.44148	0.1
22	1	21	22	2	21	119.83070	0.1	11	1	10	12	2	10	100.07948	0.2
22	1	22	22	2	20	113.41346	-0.1	3	1	3	2	2	1	121.53400	-0.2
23	1	22	23	2	22	120.04847	0.2	3	1	2	2	2	0	121.68871	-0.0
23	1	23	23	2	21	113.06050	0.2	4	1	4	3	2	2	122.96321	0.4
24	1	23	24	2	23	120.27075	0.2	4	1	3	3	2	1	123.21990	-0.5
24	1	24	24	2	22	112.68936	0.5	5	1	5	4	2	3	124.37670	-0.1
25	1	24	25	2	24	120.49641	-0.2	5	1	4	4	2	2	124.76316	0.1
25	1	25	25	2	23	112.29837	-0.3	6	1	6	5	2	4	125.77625	0.1
26	1	25	26	2	23	120.93912	-0.0	6	1	5	5	2	3	126.31688	0.0

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\bar{o})}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\bar{o})}$
7	1	7	6	2	5	127.16087	0.2	17	1	16	17	0	17	121.29204	-0.4
7	1	6	6	2	4	127.88165	0.1	18	1	17	18	0	18	121.43098	-0.6
8	1	8	7	2	6	128.53077	0.5	19	1	18	19	0	19	121.58590	-0.8
8	1	7	7	2	5	129.45722	0.2	20	1	19	20	0	20	121.75809	-0.8
9	1	9	8	2	7	129.88372	-1.1	21	1	20	21	0	21	121.94861	-0.7
9	1	8	8	2	6	131.04347	0.2	22	1	21	22	0	22	122.15903	-0.3
10	1	10	9	2	8	131.22430	0.2	23	1	22	23	0	23	122.39023	0.1
10	1	9	9	2	7	132.64021	-0.1	24	1	23	24	0	24	122.64365	0.8
11	1	11	10	2	9	132.54822	0.2	25	1	24	25	0	25	122.92055	1.8
11	1	10	10	2	8	134.24700	-0.9	26	1	25	26	0	26	123.22005	1.0
12	1	12	11	2	10	133.85632	0.1	27	1	26	27	0	27	123.54315	-1.8
13	1	13	12	2	11	135.14892	0.3	$K = 4, \nu_t = 6 \leftarrow K = 5, \nu_t = 5$							
14	1	14	13	2	12	136.42487	-0.1	5	4	1	5	5	0	124.65637	0.5
$K = 1, \nu_t = 7 \leftarrow K = 0, \nu_t = 6$								5	4	2	5	5	1	124.65637	0.5
4	1	3	4	0	4	120.47047	0.2	6	4	2	6	5	1	124.63625	0.1
5	1	4	5	0	5	120.48850	-1.7	6	4	3	6	5	2	124.63625	0.1
6	1	5	6	0	6	120.51454	-0.4	7	4	3	7	5	2	124.61107	-0.6
7	1	6	7	0	7	120.54516	0.1	7	4	4	7	5	3	124.61107	-0.6
8	1	7	8	0	8	120.58120	0.2	8	4	4	8	5	3	124.58200	0.0
9	1	8	9	0	9	120.62392	0.5	8	4	5	8	5	4	124.58200	0.0
10	1	9	10	0	10	120.67365	0.6	9	4	5	9	5	4	124.54602	-0.3
11	1	10	11	0	11	120.73126	0.7	9	4	6	9	5	5	124.54602	-0.3
12	1	11	12	0	12	120.79763	0.7	10	4	6	10	5	5	124.50400	-0.1
13	1	12	13	0	13	120.87337	0.5	10	4	7	10	5	6	124.50400	-0.1
14	1	13	14	0	14	120.95974	0.4	11	4	7	11	5	6	124.45477	0.1
15	1	14	15	0	15	121.05751	0.0	11	4	8	11	5	7	124.45477	0.1
16	1	15	16	0	16	121.16802	-0.1	12	4	8	12	5	7	124.39741	0.0

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^{a)}$	$\delta^{\delta)}$
12	4	9	12	5	8	124.39741	0.0	2	0	2	2	1	1	126.44871	-0.1
13	4	9	13	5	8	124.33178	0.1	3	0	3	3	1	2	126.43542	0.0
13	4	10	13	5	9	124.33178	0.1	4	0	4	4	1	3	126.41699	-0.1
14	4	10	14	5	9	124.25713	-0.0	5	0	5	5	1	4	126.39341	-0.1
14	4	11	14	5	10	124.25713	-0.0	6	0	6	6	1	5	126.36428	-0.0
15	4	11	15	5	10	124.17337	0.1	7	0	7	7	1	6	126.32856	-0.3
15	4	12	15	5	11	124.17337	0.1	8	0	8	8	1	7	126.28621	-0.2
16	4	12	16	5	11	124.08014	0.2	9	0	9	9	1	8	126.23615	-0.1
16	4	13	16	5	12	124.08014	0.2	10	0	10	10	1	9	126.17752	-0.0
17	4	13	17	5	12	123.97709	-0.0	11	0	11	11	1	10	126.10916	-0.0
17	4	14	17	5	13	123.97709	-0.0	12	0	12	12	1	11	126.03025	0.2
18	4	14	18	5	13	123.86481	-0.0	13	0	13	13	1	12	125.93899	0.2
18	4	15	18	5	14	123.86481	-0.0	14	0	14	14	1	13	125.83424	0.2
19	4	15	19	5	14	123.74359	0.0	15	0	15	15	1	14	125.71438	0.2
19	4	16	19	5	15	123.74359	0.0	16	0	16	16	1	15	125.57732	-0.0
20	4	16	20	5	15	123.61400	-0.0	17	0	17	17	1	16	125.42153	-0.1
20	4	17	20	5	16	123.61400	-0.0	18	0	18	18	1	17	125.24456	-0.3
21	4	17	21	5	16	123.47719	-0.1	19	0	19	19	1	18	125.04424	-0.3
21	4	18	21	5	17	123.47719	-0.1	20	0	20	20	1	19	124.81842	0.3
22	4	18	22	5	17	123.33466	-0.1	2	0	2	1	1	1	129.43250	-0.1
22	4	19	22	5	18	123.33466	-0.1	3	0	3	2	1	2	130.91955	-0.1
23	4	19	23	5	18	123.18825	-0.1	4	0	4	3	1	3	132.40736	-0.0
23	4	20	23	5	19	123.18825	-0.1	5	0	5	4	1	4	133.89555	-0.0
24	4	20	24	5	19	123.04044	0.1	6	0	6	5	1	5	135.38384	0.1
24	4	21	24	5	20	123.04044	0.1	7	0	7	6	1	6	136.87151	0.2
$K = 0, \nu_t = 6 \leftarrow K = 1, \nu_t = 4$								8	0	8	7	1	7	138.35794	0.2
1	0	1	1	1	0	126.45747	-0.1	9	0	9	8	1	8	139.84241	0.2

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$
10	0	10	9	1	9	141.32406	0.1	7	5	2	7	6	2	135.83192	1.6
11	0	11	10	1	10	142.80207	-0.0	7	5	3	7	6	1	135.83192	1.6
12	0	12	11	1	11	144.27476	-0.6	8	5	3	8	6	3	135.81750	-0.6
13	0	13	12	1	12	145.74281	-0.0	8	5	4	8	6	2	135.81750	-0.6
14	0	14	13	1	13	147.20316	0.2	9	5	4	9	6	4	135.80327	-0.5
15	0	15	14	1	14	148.65465	0.2	9	5	5	9	6	3	135.80327	-0.5
16	0	16	15	1	15	150.09560	-0.1	10	5	5	10	6	5	135.78678	-0.3
0	0	0	1	1	1	124.97842	-0.0	10	5	6	10	6	4	135.78678	-0.3
1	0	1	2	1	2	123.49624	-0.0	11	5	6	11	6	6	135.76767	-0.1
2	0	2	3	1	3	122.01545	0.2	11	5	7	11	6	5	135.76767	-0.1
3	0	3	4	1	4	120.53549	0.2	12	5	7	12	6	7	135.74576	0.0
4	0	4	5	1	5	119.05633	0.2	12	5	8	12	6	6	135.74576	0.0
5	0	5	6	1	6	117.57758	0.3	13	5	8	13	6	8	135.72067	0.1
6	0	6	7	1	7	116.09857	0.1	13	5	9	13	6	7	135.72067	0.1
7	0	7	8	1	8	114.61893	0.0	14	5	9	14	6	9	135.69225	0.2
8	0	8	9	1	9	113.13802	-0.0	14	5	10	14	6	8	135.69225	0.2
9	0	9	10	1	10	111.65487	-0.2	15	5	10	15	6	10	135.66011	0.2
10	0	10	11	1	11	110.16865	-0.4	15	5	11	15	6	9	135.66011	0.2
11	0	11	12	1	12	108.67865	-0.2	16	5	11	16	6	11	135.62389	0.2
12	0	12	13	1	13	107.18335	-0.0	16	5	12	16	6	10	135.62389	0.2
13	0	13	14	1	14	105.68134	0.1	17	5	12	17	6	12	135.58322	-0.0
14	0	14	15	1	15	104.17139	0.4	17	5	13	17	6	11	135.58322	-0.0
15	0	15	16	1	16	102.65119	0.3	18	5	13	18	6	13	135.53823	0.1
16	0	16	17	1	17	101.11870	-0.4	18	5	14	18	6	12	135.53823	0.1
$K = 5, \nu_t = 7 \leftarrow K = 6, \nu_t = 5$								19	5	14	19	6	14	135.48814	-0.0
6	5	1	6	6	1	135.84005	-0.5	19	5	15	19	6	13	135.48814	-0.0
6	5	2	6	6	0	135.84005	-0.5	20	5	15	20	6	15	135.43283	-0.1

Продолжение таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$
20	5	16	20	6	14	135.43283	-0.1	8	2	6	8	3	6	149.51992	-0.1
21	5	16	21	6	16	135.37199	-0.1	9	2	8	9	3	6	149.51349	0.1
21	5	17	21	6	15	135.37199	-0.1	9	2	7	9	3	7	149.51349	-0.1
22	5	17	22	6	17	135.30543	-0.1	10	2	9	10	3	7	149.50605	0.1
22	5	18	22	6	16	135.30543	-0.1	10	2	8	10	3	8	149.50605	-0.2
23	5	18	23	6	18	135.23297	-0.1	11	2	10	11	3	8	149.49794	0.3
23	5	19	23	6	17	135.23297	-0.1	11	2	9	11	3	9	149.49794	-0.2
24	5	19	24	6	19	135.15447	0.0	12	2	11	12	3	9	149.48878	0.4
24	5	20	24	6	18	135.15447	0.0	12	2	10	12	3	10	149.48878	-0.5
25	5	20	25	6	20	135.06989	0.2	13	2	12	13	3	10	149.47822	0.0
25	5	21	25	6	19	135.06989	0.2	13	2	11	13	3	11	149.47944	-0.0
26	5	21	26	6	21	134.97890	0.1	14	2	13	14	3	11	149.46692	-0.0
26	5	22	26	6	20	134.97890	0.1	14	2	12	14	3	12	149.46897	0.1
27	5	22	27	6	22	134.88166	-0.2	15	2	14	15	3	12	149.45459	-0.0
27	5	23	27	6	21	134.88166	-0.2	15	2	13	15	3	13	149.45753	0.2
$K = 2, \nu_t = 8 \leftarrow K = 3, \nu_t = 6$								16	2	15	16	3	13	149.44113	-0.0
3	2	2	3	3	0	149.54091	-0.1	16	2	14	16	3	14	149.44515	0.1
3	2	1	3	3	1	149.54091	-0.1	17	2	16	17	3	14	149.42646	-0.0
4	2	3	4	3	1	149.53838	0.1	17	2	15	17	3	15	149.43200	0.2
4	2	2	4	3	2	149.53838	0.1	18	2	17	18	3	15	149.41044	-0.1
5	2	4	5	3	2	149.53482	0.0	18	2	16	18	3	16	149.41796	0.1
5	2	3	5	3	3	149.53482	-0.0	19	2	18	19	3	16	149.39307	-0.1
6	2	5	6	3	3	149.53063	0.0	19	2	17	19	3	17	149.40305	-0.0
6	2	4	6	3	4	149.53063	-0.0	20	2	19	20	3	17	149.37427	-0.2
7	2	6	7	3	4	149.52569	0.0	20	2	18	20	3	18	149.38751	-0.0
7	2	5	7	3	5	149.52569	-0.0	21	2	20	21	3	18	149.35426	-0.0
8	2	7	8	3	5	149.51992	0.0	21	2	19	21	3	19	149.37138	0.0

Окончание таблицы Б.1

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$	J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\nu^a)$	$\delta^b)$
22	2	21	22	3	19	149.33221	-0.2	10	5	6	10	4	7	151.13449	-0.6
22	2	20	22	3	20	149.35426	-0.3	11	5	6	11	4	7	151.15839	-0.1
23	2	22	23	3	20	149.30891	-0.0	11	5	7	11	4	8	151.15839	-0.1
23	2	21	23	3	21	149.33732	-0.0	12	5	7	12	4	8	151.18812	0.4
24	2	23	24	3	21	149.28390	0.3	12	5	8	12	4	9	151.18812	0.4
24	2	22	24	3	22	149.31980	0.0	13	5	8	13	4	9	151.22375	0.8
25	2	24	25	3	22	149.25726	0.8	13	5	9	13	4	10	151.22375	0.8
25	2	23	25	3	23	149.30231	0.4	14	5	9	14	4	10	151.26486	0.7
26	2	25	26	3	23	149.22674	-0.6	14	5	10	14	4	11	151.26486	0.7
26	2	24	26	3	24	149.28390	-0.2	15	5	10	15	4	11	151.31089	0.0
$K = 5, \nu_t = 6 \leftarrow K = 4, \nu_t = 4$								15	5	11	15	4	12	151.31089	0.0
5	5	0	5	4	1	151.08605	0.2	16	5	11	16	4	12	151.36149	-0.6
5	5	1	5	4	2	151.08605	0.2	16	5	12	16	4	13	151.36149	-0.6
6	5	1	6	4	2	151.08957	0.5	17	5	12	17	4	13	151.41552	-0.8
6	5	2	6	4	3	151.08957	0.5	17	5	13	17	4	14	151.41552	-0.8
7	5	2	7	4	3	151.09493	0.1	18	5	13	18	4	14	151.47226	0.8
7	5	3	7	4	4	151.09493	0.1	18	5	14	18	4	15	151.47226	0.8
8	5	3	8	4	4	151.10343	-0.5	19	5	14	19	4	15	151.52404	-0.6
8	5	4	8	4	5	151.10343	-0.5	19	5	15	19	4	16	151.52404	-0.6
9	5	4	9	4	5	151.11637	-0.7	20	5	15	20	4	16	151.57251	0.3
9	5	5	9	4	6	151.11637	-0.7	20	5	16	20	4	17	151.57251	0.3
10	5	5	10	4	6	151.13449	-0.6								

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

^{b)} Разница между экспериментальными и рассчитанными значениями положений линий $(\nu^{\text{эксп.}} - \nu^{\text{расчет.}}) \cdot 10^{-3}$ (в см^{-1}).

Полная информация представлена в работе [54].

Приложение В

Относительные интенсивности молекулы монодейтерированного метанола CH₂DOH в диапазоне 0-900 см⁻¹

Таблица В.1 – Относительные интенсивности крутильных подполос молекулы CH₂DOH в диапазоне 0-900 см⁻¹

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
3	0	2	2	0.195	0.20E-04	3	2	2	2	13.773	0.65E-01
1	1	2	0	0.267	0.12E-04	1	4	2	3	15.088	0.18E+00
11	3	10	5	0.632	0.70E-04	2	1	1	0	15.641	0.23E+00
0	2	1	1	1.310	0.12E-02	9	3	8	4	16.085	0.81E-01
2	5	3	5	1.573	0.13E-04	5	0	4	1	17.319	0.17E+00
1	1	0	1	2.096	0.22E-02	5	1	4	2	18.031	0.42E+00
2	1	1	2	2.565	0.60E-02	4	2	3	2	18.605	0.10E+00
1	0	0	0	2.812	0.96E-02	4	0	3	0	18.727	0.58E+00
0	3	1	3	2.981	0.39E-02	4	1	3	1	18.905	0.17E+00
1	2	0	2	3.140	0.11E-01	3	2	2	1	19.966	0.62E+00
2	3	1	3	3.168	0.21E-03	3	1	2	0	20.032	0.18E+00
0	5	1	5	3.771	0.11E-04	7	5	8	4	21.244	0.67E-01
11	5	12	3	3.790	0.18E-02	6	0	5	1	21.655	0.36E+00
1	2	2	0	4.717	0.16E-01	7	0	6	2	22.411	0.51E-01
3	1	2	2	6.557	0.51E-01	5	2	4	2	23.482	0.18E+00
2	0	1	0	8.359	0.97E-01	2	4	3	3	23.850	0.42E+00
1	1	0	0	11.438	0.15E+00	5	0	4	0	23.859	0.71E+00
4	1	3	2	11.689	0.19E+00	6	1	5	2	24.945	0.58E+00
3	1	2	1	12.750	0.80E-01	5	1	4	1	24.947	0.23E+00
2	2	1	1	13.209	0.27E+00	8	3	7	4	25.078	0.23E+00
3	0	2	0	13.670	0.31E+00	4	5	3	5	25.716	0.70E-01

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
4	2	3	1	25.821	0.85E+00	9	1	8	2	39.307	0.62E+00
7	0	6	1	26.152	0.44E+00	8	0	7	0	40.530	0.93E+00
3	2	2	0	27.248	0.74E-01	8	2	7	2	40.832	0.65E+00
8	0	7	2	28.235	0.27E+00	5	5	6	3	41.086	0.75E+00
6	2	5	2	28.685	0.42E+00	6	2	5	0	41.764	0.84E+00
6	0	5	0	29.282	0.73E+00	1	5	2	4	42.557	0.38E+00
6	1	5	1	30.396	0.26E+00	10	5	9	5	43.038	0.72E-01
5	2	4	1	30.398	0.80E+00	7	1	6	0	43.605	0.12E+01
7	1	6	2	31.123	0.42E+00	10	1	9	2	43.725	0.87E+00
3	4	4	3	31.401	0.64E+00	8	2	7	1	44.416	0.13E+01
8	0	7	1	31.819	0.24E+00	9	1	8	1	44.518	0.34E+00
4	2	3	0	32.182	0.33E+00	6	4	5	3	45.814	0.11E+01
9	0	8	2	33.431	0.35E+00	9	0	8	0	46.028	0.12E+01
6	2	5	1	34.137	0.62E+00	9	2	8	2	46.106	0.35E+00
4	7	5	6	34.547	0.85E-01	7	2	6	0	47.189	0.28E+00
7	2	6	2	34.707	0.86E+00	8	1	7	0	47.916	0.14E+01
7	1	6	1	34.863	0.33E+00	3	7	2	6	49.464	0.18E+00
7	0	6	0	34.893	0.77E+00	11	1	10	2	49.523	0.10E+01
7	3	6	3	35.421	0.56E+00	10	1	9	1	50.524	0.43E+00
8	1	7	2	35.620	0.44E+00	11	0	10	1	50.950	0.33E+00
5	2	4	0	36.938	0.74E+00	10	2	9	2	51.002	0.26E+00
6	5	7	4	37.246	0.42E+00	10	0	9	0	51.197	0.15E+01
4	5	5	3	37.746	0.81E+00	9	2	8	1	51.318	0.17E+01
6	1	5	0	38.024	0.39E+00	9	1	8	0	51.904	0.94E+00
7	2	6	1	38.447	0.61E+00	5	4	4	3	54.875	0.19E+01
10	0	9	2	38.521	0.20E+00	12	0	11	1	55.568	0.67E+00
8	1	7	1	39.204	0.30E+00	11	2	10	2	55.870	0.24E+00

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
11	0	10	0	56.154	0.13E+01	9	6	10	5	82.258	0.89E+00
10	1	9	0	56.400	0.28E+00	12	4	11	3	84.789	0.11E+01
12	1	11	2	56.483	0.93E+00	7	6	8	4	85.515	0.12E+01
11	1	10	1	56.800	0.38E+00	10	7	11	5	86.709	0.70E+00
2	5	1	4	56.926	0.53E-01	2	7	1	6	89.259	0.93E+00
10	2	9	1	57.802	0.17E+01	6	5	5	4	90.160	0.17E+01
5	5	4	4	60.676	0.47E+00	11	4	10	3	93.484	0.17E+01
12	2	11	2	60.817	0.34E+00	11	7	12	5	94.721	0.49E+00
12	0	11	0	61.418	0.81E+00	6	7	7	6	95.381	0.14E+01
3	4	2	3	62.131	0.83E-01	10	4	9	3	100.954	0.24E+01
10	6	9	6	62.373	0.89E-01	8	5	7	4	101.562	0.18E+00
12	1	11	1	62.830	0.24E+00	6	6	7	4	101.880	0.91E+00
11	2	10	1	63.147	0.12E+01	9	7	8	6	103.986	0.41E+00
4	4	3	3	63.170	0.27E+01	7	5	6	4	106.586	0.35E+01
10	2	9	0	63.678	0.26E+00	7	8	8	6	106.759	0.16E+01
0	5	1	4	66.340	0.19E+01	9	5	8	3	107.360	0.34E+01
12	2	11	1	67.165	0.66E+00	2	6	3	5	108.291	0.14E+00
11	2	10	0	68.351	0.68E+00	10	5	9	3	108.344	0.10E+00
12	1	11	0	68.680	0.20E+00	11	6	12	3	110.643	0.77E-01
3	5	2	3	70.441	0.34E+01	8	5	7	3	110.651	0.39E+01
5	7	6	6	71.206	0.56E+00	12	5	11	4	110.881	0.50E+00
12	2	11	0	73.014	0.88E+00	8	8	9	6	112.530	0.13E+01
1	5	0	4	73.295	0.18E+01	9	8	10	7	116.112	0.97E+00
2	5	1	3	75.181	0.39E+01	2	6	3	4	116.601	0.56E+01
1	5	0	3	77.843	0.18E+01	7	5	6	3	116.802	0.13E+00
11	5	10	4	78.538	0.20E+00	1	6	2	4	117.159	0.57E+01
8	6	9	4	81.367	0.12E+01	3	6	4	5	119.016	0.51E+01

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
10	9	11	7	119.912	0.68E+00	1	6	0	3	152.444	0.11E+01
1	7	0	6	120.479	0.32E+01	5	3	6	2	154.099	0.92E+00
11	9	12	7	120.753	0.43E+00	7	3	8	1	154.791	0.15E+00
11	3	12	2	120.981	0.79E-01	6	6	5	4	154.794	0.59E+01
4	7	5	5	124.692	0.43E+01	6	3	7	2	154.990	0.19E+01
11	3	12	1	125.315	0.41E+00	4	3	5	2	155.103	0.34E+00
0	6	1	4	126.463	0.41E+01	4	9	5	7	155.791	0.35E+01
10	3	11	1	129.445	0.52E+00	3	7	2	5	156.182	0.90E+01
5	6	6	3	131.231	0.62E+00	5	3	6	1	157.839	0.21E+01
11	3	12	0	132.577	0.72E-01	5	9	6	7	157.961	0.27E+01
10	3	11	0	135.295	0.18E+00	6	3	7	1	158.573	0.63E+00
5	7	6	5	135.841	0.31E+01	7	4	8	2	158.668	0.22E+01
9	3	10	1	135.970	0.47E+00	3	3	4	2	159.104	0.15E+00
0	7	1	6	137.040	0.27E+01	6	7	7	5	159.652	0.15E+01
0	8	1	6	137.404	0.27E+01	6	9	7	8	160.003	0.20E+01
8	7	7	6	140.483	0.16E+01	4	6	3	4	160.164	0.25E+00
9	3	10	0	141.173	0.43E+00	4	3	5	1	160.554	0.28E+01
10	6	11	3	144.000	0.79E-01	7	10	8	8	161.922	0.15E+01
8	3	9	1	144.439	0.31E+00	7	3	8	0	162.176	0.12E+01
0	6	1	3	144.718	0.76E-01	8	4	9	2	163.610	0.18E+01
1	8	2	6	145.019	0.57E+01	2	7	1	5	163.861	0.82E+01
1	6	0	4	147.897	0.10E+01	8	10	9	8	163.861	0.10E+01
2	8	3	6	149.573	0.52E+01	7	4	8	1	163.880	0.27E+00
8	3	9	0	150.315	0.79E+00	4	6	5	3	163.884	0.47E+00
5	6	4	4	150.821	0.80E+01	7	7	6	6	164.346	0.42E+01
4	6	3	5	151.854	0.87E+01	9	10	10	9	164.676	0.66E+00
3	8	4	7	152.172	0.42E+01	6	4	7	2	165.206	0.13E+00

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
10	11	11	9	165.806	0.42E+00	5	8	4	6	181.373	0.69E+01
3	3	4	1	166.020	0.25E+01	2	6	1	3	181.899	0.11E+01
2	3	3	2	166.460	0.54E-01	1	3	2	1	183.259	0.92E+00
5	3	6	0	166.581	0.57E+00	9	4	10	0	183.606	0.12E+00
6	3	7	0	167.285	0.55E+00	4	8	3	7	184.973	0.69E+01
11	4	12	0	167.360	0.23E+00	5	4	6	1	185.033	0.39E+00
11	11	12	9	167.450	0.26E+00	11	6	10	4	185.390	0.36E+01
4	3	5	0	168.182	0.88E+00	10	4	11	0	185.974	0.30E+00
6	4	7	1	168.790	0.41E+00	12	6	11	4	186.163	0.26E+01
3	8	2	7	170.441	0.23E+00	10	6	9	5	187.670	0.47E+01
3	9	4	7	170.679	0.20E+00	0	3	1	2	188.805	0.26E+01
7	6	6	4	170.856	0.27E+01	3	9	2	7	188.949	0.66E+01
9	4	10	2	171.125	0.13E+01	1	3	0	2	188.964	0.38E+01
7	4	8	0	171.265	0.54E-01	2	3	1	2	188.991	0.12E+01
3	3	4	0	172.560	0.15E+01	1	3	2	0	190.541	0.33E+01
2	3	3	1	173.676	0.17E+01	2	9	1	7	190.885	0.63E+01
6	8	5	6	175.577	0.61E+01	3	3	2	2	191.482	0.41E+00
8	4	9	0	176.285	0.12E+00	11	5	12	2	191.497	0.58E+00
6	4	7	0	177.502	0.94E+00	1	3	0	1	192.370	0.30E+01
9	7	10	3	177.511	0.82E-01	1	9	0	8	192.869	0.28E+01
11	6	10	5	178.001	0.15E+00	1	9	0	7	193.232	0.28E+01
2	3	3	0	180.038	0.25E+01	0	4	1	2	193.352	0.38E+01
10	4	11	1	180.124	0.84E-01	9	7	8	5	193.357	0.54E+01
1	7	0	5	180.602	0.55E+01	2	3	1	1	193.442	0.51E+01
2	10	3	9	180.885	0.11E+00	5	4	6	0	193.774	0.12E+01
7	6	6	3	181.073	0.12E+00	0	9	1	8	194.982	0.24E+01
10	5	11	2	181.166	0.93E+00	0	10	1	8	195.180	0.24E+01

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
1	4	2	2	195.320	0.67E+01	1	4	0	2	207.219	0.85E-01
11	5	12	1	195.831	0.73E-01	8	12	9	10	208.110	0.44E+00
7	8	8	5	196.130	0.61E+00	9	12	10	11	208.766	0.27E+00
1	10	2	8	197.030	0.40E+01	2	4	3	1	208.775	0.53E-01
4	3	3	2	197.190	0.15E+00	1	4	2	0	208.796	0.37E+00
3	7	4	3	197.466	0.36E+00	8	7	9	3	209.913	0.86E-01
3	3	2	1	197.675	0.47E+01	3	4	4	2	209.986	0.49E+01
0	4	1	1	197.802	0.17E+01	1	4	0	1	210.625	0.10E+01
2	10	3	8	199.392	0.32E+01	4	3	3	0	210.768	0.27E+01
8	6	7	3	200.021	0.11E+01	12	8	11	6	211.006	0.23E+01
3	10	4	9	200.149	0.25E+01	0	7	1	5	211.642	0.13E+01
9	5	10	1	201.275	0.25E+00	4	4	5	0	211.871	0.13E+01
1	4	2	1	201.514	0.37E+00	0	8	1	5	212.005	0.13E+01
2	4	3	2	201.559	0.61E+01	5	3	4	1	213.182	0.16E+01
1	3	0	0	201.712	0.13E+01	8	5	9	2	214.123	0.58E-01
0	3	1	0	201.881	0.34E+01	2	4	3	0	215.137	0.49E+00
4	11	5	9	201.931	0.19E+01	3	6	2	3	215.173	0.70E+00
2	3	1	0	202.067	0.14E+01	11	8	10	6	215.792	0.29E+01
5	11	6	9	203.562	0.14E+01	3	5	4	2	218.296	0.34E+00
4	4	5	1	204.243	0.47E+00	10	8	9	7	218.724	0.33E+01
4	3	3	1	204.406	0.32E+01	5	3	4	0	219.722	0.33E+01
8	7	7	5	204.754	0.50E+01	1	4	0	0	219.967	0.24E+01
3	3	2	0	204.957	0.19E+01	4	5	5	2	220.530	0.40E+01
6	11	7	10	205.118	0.98E+00	8	5	9	1	220.923	0.53E+00
0	4	1	0	206.428	0.38E+00	9	9	8	7	222.408	0.38E+01
9	5	10	0	206.479	0.23E+00	3	4	4	0	223.441	0.65E+00
7	12	8	10	206.636	0.67E+00	6	3	5	1	223.833	0.57E+00

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
8	3	7	2	224.577	0.17E+01	3	11	2	9	234.122	0.35E+01
8	9	7	7	224.687	0.41E+01	7	4	6	2	234.207	0.35E+00
7	3	6	2	225.118	0.43E+01	5	5	6	1	234.523	0.67E+00
3	5	4	1	225.212	0.80E+00	2	11	1	9	235.875	0.30E+01
9	3	8	2	225.801	0.43E+00	7	5	8	1	236.172	0.10E+01
4	5	5	1	225.981	0.21E+00	6	5	7	2	236.745	0.84E+00
8	5	9	0	226.799	0.20E+00	10	3	9	1	236.769	0.20E+01
7	9	6	8	226.851	0.42E+01	8	3	7	0	236.873	0.78E+00
8	3	7	1	228.161	0.31E+01	2	4	1	0	237.167	0.23E+01
2	4	1	1	228.541	0.84E+00	1	11	0	10	237.439	0.13E+01
6	4	5	2	228.598	0.65E+01	7	3	6	0	237.599	0.12E+01
7	3	6	1	228.858	0.11E+01	1	11	0	9	237.637	0.13E+01
6	10	5	8	228.902	0.42E+01	8	8	9	5	237.826	0.29E+00
7	7	6	5	228.980	0.30E+01	7	4	6	1	237.947	0.87E+00
10	3	9	2	229.969	0.13E+00	9	3	8	0	238.398	0.81E+00
2	7	3	3	230.268	0.31E+00	2	5	3	2	238.474	0.16E+00
5	5	6	2	230.783	0.25E+01	0	11	1	10	238.972	0.11E+01
5	10	4	8	230.940	0.41E+01	0	12	1	10	239.321	0.11E+01
7	5	8	2	230.960	0.18E+00	6	5	7	1	240.329	0.14E+01
9	3	8	1	231.012	0.31E+01	5	4	4	1	240.376	0.15E+00
6	3	5	0	231.461	0.34E+01	1	12	2	10	240.712	0.17E+01
3	5	4	0	231.751	0.85E+00	4	4	3	2	240.879	0.74E+01
4	10	3	9	231.801	0.37E+01	7	7	8	3	241.148	0.89E-01
9	6	8	3	232.657	0.51E+00	10	9	9	7	241.488	0.10E+00
5	4	4	2	233.460	0.73E+01	6	4	5	0	241.677	0.20E+00
4	5	5	0	233.609	0.27E+00	2	12	3	10	242.238	0.13E+01
6	4	5	1	234.050	0.67E+00	10	3	9	0	242.645	0.10E+01

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
5	5	6	0	243.264	0.26E+00	11	10	10	8	263.575	0.15E+01
7	5	8	0	243.557	0.20E+00	1	5	2	1	264.083	0.22E+01
3	12	4	11	243.731	0.96E+00	3	5	2	0	264.149	0.30E+00
11	3	10	1	244.945	0.95E+00	10	10	9	9	264.562	0.17E+01
2	5	3	1	245.689	0.13E+01	2	5	1	1	265.455	0.73E+00
7	4	6	0	246.688	0.19E+01	6	8	5	5	265.722	0.16E+01
5	4	4	0	246.915	0.52E+00	10	7	9	3	266.201	0.26E+00
4	7	3	3	248.538	0.45E+00	9	11	8	9	266.519	0.18E+01
3	4	2	1	248.557	0.83E+00	12	4	11	2	266.587	0.23E+01
6	5	7	0	249.041	0.24E+00	8	11	7	9	268.304	0.18E+01
11	3	10	0	250.149	0.12E+01	1	5	0	2	269.788	0.33E+01
4	10	3	8	250.309	0.17E+00	4	5	3	1	269.833	0.13E+01
3	5	2	2	250.673	0.71E+01	7	11	6	10	270.018	0.18E+01
1	8	2	5	251.737	0.12E+01	0	5	1	2	270.419	0.95E+00
2	5	3	0	252.051	0.79E+00	1	5	2	0	271.364	0.64E+00
8	4	7	1	254.131	0.51E+00	6	8	7	3	271.387	0.88E-01
4	4	3	0	254.457	0.70E+00	6	12	5	10	271.686	0.17E+01
12	3	11	1	254.872	0.32E+00	11	4	10	2	272.451	0.29E+01
3	4	2	0	255.839	0.21E+01	12	4	11	1	272.934	0.84E-01
3	5	2	1	256.867	0.26E+00	1	5	0	1	273.194	0.24E+01
1	5	2	2	257.889	0.29E+00	5	12	4	10	273.311	0.16E+01
12	3	11	0	260.721	0.12E+01	9	4	8	1	273.445	0.38E+00
2	5	1	2	261.005	0.59E+01	2	5	1	0	274.081	0.51E+00
12	10	11	8	261.152	0.14E+01	0	5	1	1	274.869	0.32E+01
1	7	2	3	262.029	0.27E+00	4	12	3	11	274.901	0.14E+01
4	5	3	2	262.617	0.20E+00	4	5	3	0	276.195	0.12E+01
8	4	7	0	262.843	0.17E+01	12	4	11	0	278.784	0.13E+00

Продолжение таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
10	4	9	2	280.648	0.31E+01	9	5	8	0	303.703	0.21E+00
9	4	8	0	280.831	0.13E+01	11	12	10	10	304.133	0.58E+00
5	7	4	3	280.875	0.32E+00	8	5	7	1	304.645	0.99E+00
9	8	10	4	281.359	0.15E+00	6	6	7	1	304.963	0.81E-01
1	5	0	0	282.536	0.57E+00	6	5	5	1	305.589	0.24E+01
5	5	4	2	282.950	0.20E+00	10	12	9	11	305.797	0.60E+00
0	5	1	0	283.495	0.61E+00	7	5	6	2	306.499	0.13E+01
11	4	10	0	284.932	0.22E+00	5	8	4	5	307.511	0.94E+00
10	5	9	2	288.038	0.28E+00	7	6	8	0	307.828	0.86E-01
5	5	4	1	289.866	0.18E+01	11	5	10	2	308.184	0.64E-01
9	5	8	2	291.106	0.35E+01	7	5	6	1	310.239	0.25E+01
0	7	1	3	292.466	0.14E+00	8	6	9	1	310.294	0.38E+00
0	8	1	3	292.829	0.87E-01	6	7	5	3	312.052	0.22E+00
10	4	9	0	293.324	0.44E+00	6	5	5	0	313.216	0.54E+00
2	8	3	5	294.305	0.69E+00	8	5	7	0	313.357	0.31E+00
10	5	9	1	294.838	0.47E+00	11	5	10	1	315.461	0.58E+00
7	6	8	2	295.230	0.62E-01	8	6	9	0	316.169	0.17E+00
9	5	8	1	296.318	0.24E+00	12	8	11	5	317.859	0.39E+00
5	5	4	0	296.405	0.77E+00	7	5	6	0	318.981	0.42E+00
11	7	10	3	299.086	0.15E+00	1	8	0	4	319.389	0.10E+00
5	8	6	4	299.443	0.93E-01	11	5	10	0	320.665	0.39E+00
6	5	5	2	300.137	0.41E+00	1	8	0	3	323.937	0.93E-01
7	6	8	1	300.442	0.35E+00	10	9	11	4	325.514	0.73E-01
10	5	9	0	300.713	0.58E+00	9	6	10	1	326.572	0.21E+00
8	5	7	2	301.061	0.29E+01	12	5	11	2	327.462	0.75E-01
6	6	7	2	301.380	0.52E-01	4	8	5	4	327.564	0.11E+00
12	12	11	10	302.435	0.54E+00	0	6	1	2	330.542	0.15E+00

Окончание таблицы В.1

K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.	K'	ν'	K''	ν''	Знач.	Интенс.
9	6	10	0	331.775	0.24E+00	7	6	6	2	370.769	0.69E-01
1	6	2	2	332.491	0.15E+00	11	7	12	0	372.962	0.17E+00
12	5	11	1	333.809	0.71E+00	5	6	4	2	373.095	0.11E+00
0	6	1	1	334.992	0.50E+00	7	6	6	1	374.510	0.13E+00
3	8	4	4	337.540	0.50E+00	3	6	4	0	376.483	0.92E+00
1	6	2	1	338.684	0.11E+01	3	8	2	4	376.859	0.23E+00
12	5	11	0	339.659	0.18E+00	6	6	5	0	377.851	0.21E+00
12	7	11	3	340.752	0.81E-01	5	6	4	1	380.010	0.11E+01
7	8	6	3	342.201	0.15E+00	4	9	5	4	381.792	0.28E+00
0	6	1	0	343.618	0.13E+00	2	9	3	5	382.473	0.52E-01
1	6	0	2	344.390	0.54E-01	5	6	4	0	386.550	0.57E+00
2	6	3	2	345.191	0.97E-01	4	6	3	2	388.755	0.84E-01
10	7	11	1	345.370	0.77E-01	4	7	5	1	389.611	0.27E+00
1	6	2	0	345.966	0.40E+00	3	9	2	4	395.366	0.39E+00
2	8	1	4	349.658	0.17E+00	4	6	3	1	395.971	0.83E+00
4	8	3	4	351.038	0.67E+00	4	7	5	0	397.239	0.87E+00
10	7	11	0	351.220	0.23E+00	9	8	8	4	398.398	0.89E-01
2	6	3	1	352.407	0.95E+00	4	6	3	0	402.333	0.10E+01
2	6	3	0	358.769	0.72E+00	10	8	9	4	404.077	0.27E+00
11	8	10	5	360.424	0.28E+00	4	9	3	4	405.266	0.59E-01
3	6	4	2	363.028	0.60E-01	3	7	2	2	408.428	0.54E-01
6	6	5	2	364.772	0.13E+00	12	6	11	1	409.092	0.31E+00
3	6	4	1	369.944	0.53E+00	5	7	6	1	411.033	0.16E+00
6	6	5	1	370.223	0.75E+00	3	7	2	1	414.622	0.50E+00
8	8	7	4	370.264	0.11E+00	12	6	11	0	414.941	0.92E-01

Полная информация представлена в работе [54].

Приложение Г

**Колебательно-вращательные переходы, идентифицированные в полосе ν_{12}
(B₁) спектра высокого разрешения молекулы C₂H₂D₂-cis**

Таблица Г.1 – Колебательно-вращательные переходы полосы ν_{12} (B₁) молекулы C₂H₂D₂-cis

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1222.6247	30	1	30	31	3	29	22.9	-1
1223.6223	33	3	31	34	5	30	11.7	-4
1237.0392	28	2	27	29	4	26	2.0	6
1238.3633	33	2	32	33	4	29	8.9	-5
1242.7396	27	1	26	28	3	25	2.4	1
1246.1161	28	1	28	28	3	25	6.1	0
1252.9807	30	3	27	31	5	26	7.5	2
1261.2148	22	3	20	23	5	19	2.5	1
1263.5279	21	2	20	22	4	19	6.2	4
1266.9349	20	2	19	21	4	18	8.5	8
1272.5335	17	3	15	18	5	14	4.7	-5
1273.3346	18	2	17	19	4	16	2.4	-3
1275.8383	22	2	20	23	4	19	1.9	10
1276.3097	17	2	16	18	4	15	1.7	-2
1277.9632	19	3	16	20	5	15	2.2	5
1279.2925	21	2	19	22	4	18	1.5	-3
1279.6427	28	3	26	28	5	23	3.9	4
1281.3219	13	3	10	14	5	9	2.7	5
1281.7816	15	2	14	16	4	13	2.0	-7
1283.6589	41	0	41	42	0	42	4.3	1
1283.6589	41	1	41	42	1	42	4.3	1
1284.2782	14	2	13	15	4	12	1.8	-6

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1285.0263	40	0	40	41	0	41	10.0	0
1285.0263	40	1	40	41	1	41	10.0	0
1286.1024	39	2	38	40	2	39	5.3	-1
1286.1024	39	1	38	40	1	39	5.3	-1
1286.3937	39	1	39	40	1	40	10.1	2
1286.3937	39	0	39	40	0	40	10.1	2
1287.4402	38	2	37	39	2	38	8.1	1
1287.4402	38	1	37	39	1	38	8.1	1
1287.7601	38	1	38	39	1	39	8.2	0
1287.7601	38	0	38	39	0	39	8.2	0
1287.9233	37	4	34	38	4	35	6.0	1
1288.4355	36	4	32	37	4	33	4.0	-3
1288.7770	37	1	36	38	1	37	9.0	-1
1288.7770	37	2	36	38	2	37	9.0	0
1289.1266	37	1	37	38	1	38	12.9	4
1289.1266	37	0	37	38	0	38	12.9	4
1289.1721	36	3	33	37	3	34	5.7	3
1289.1967	36	4	33	37	4	34	4.2	0
1289.3335	25	3	23	25	5	20	3.1	-3
1290.1135	36	2	35	37	2	36	11.8	1
1290.1135	36	1	35	37	1	36	11.8	-1
1290.4378	35	3	32	36	3	33	6.1	5
1290.4709	35	4	32	36	4	33	6.5	2
1290.4917	36	0	36	37	0	37	13.7	-1
1290.4917	36	1	36	37	1	37	13.7	-1
1290.8092	34	4	30	35	4	31	5.5	0
1291.1867	12	4	8	12	6	7	1.1	4

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1291.1975	16	1	15	17	3	14	0.7	4
1291.4496	35	2	34	36	2	35	19.4	1
1291.4496	35	1	34	36	1	35	19.4	1
1291.6990	34	3	31	35	3	32	5.1	-3
1291.7449	34	4	31	35	4	32	6.0	1
1291.8567	35	0	35	36	0	36	16.4	1
1291.8567	35	1	35	36	1	36	16.4	1
1292.0931	15	4	11	15	6	10	2.6	4
1292.3020	34	3	32	35	3	33	7.3	0
1292.7845	34	2	33	35	2	34	19.8	1
1292.7845	34	1	33	35	1	34	19.8	-3
1292.8951	4	3	2	5	5	1	3.2	0
1292.9565	33	3	30	34	3	31	6.9	-2
1293.0194	33	4	30	34	4	31	12.2	2
1293.1543	32	4	28	33	4	29	9.9	-1
1293.2206	34	0	34	35	0	35	20.9	-2
1293.2206	34	1	34	35	1	35	20.9	-2
1293.6058	33	3	31	34	3	32	10.6	-1
1294.1186	33	2	32	34	2	33	20.6	-2
1294.1186	33	1	32	34	1	33	20.6	-8
1294.2079	32	3	29	33	3	30	14.8	-3
1294.2939	32	4	29	33	4	30	7.3	-1
1294.3289	31	4	27	32	4	28	12.3	-1
1294.5841	33	1	33	34	1	34	25.2	-3
1294.5841	33	0	33	34	0	34	25.2	-3
1294.6055	15	1	14	16	3	13	1.1	0
1294.6055	39	1	38	39	3	37	1.1	9

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1294.6844	9	2	8	10	4	7	1.2	-8
1294.9095	32	3	30	33	3	31	10.2	0
1295.5163	30	4	26	31	4	27	13.8	1
1295.5691	31	4	28	32	4	29	17.7	3
1295.7588	32	10	22	33	10	23	5.9	-6
1295.8382	35	0	35	35	2	34	1.6	4
1295.8382	35	1	35	35	1	34	1.6	0
1295.9469	32	0	32	33	0	33	31.9	-3
1295.9469	32	1	32	33	1	33	31.9	-3
1295.9640	38	1	37	38	3	36	0.4	-2
1296.2128	31	3	29	32	3	30	16.6	-1
1296.6883	30	3	27	31	3	28	19.0	-5
1296.8432	30	4	27	31	4	28	13.1	-2
1297.1925	31	10	22	32	10	23	10.4	0
1297.1925	31	10	21	32	10	22	10.4	2
1297.3089	31	1	31	32	1	32	37.2	-3
1297.3089	31	0	31	32	0	32	37.2	-3
1297.3252	37	1	36	37	3	35	0.5	6
1297.5158	30	3	28	31	3	29	18.8	0
1297.9092	31	11	21	32	11	22	6.7	-2
1297.9092	31	11	20	32	11	21	6.7	-2
1297.9401	29	7	22	30	7	23	8.8	1
1298.0688	29	7	23	30	7	24	16.0	0
1298.1167	29	4	26	30	4	27	46.1	-2
1298.5943	33	1	33	33	1	32	3.0	-7
1298.5943	33	0	33	33	2	32	3.0	2
1298.6263	30	10	21	31	10	22	11.0	2

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1298.6263	30	10	20	31	10	21	11.0	4
1298.6703	30	0	30	31	0	31	38.4	-2
1298.6703	30	1	30	31	1	31	38.4	-2
1298.6918	36	2	35	36	2	34	11.5	-6
1298.6918	29	8	21	30	8	22	11.5	-10
1298.7131	29	8	22	30	8	23	9.8	10
1298.7972	29	2	27	30	2	28	17.2	7
1298.8185	29	3	27	30	3	28	26.6	-3
1298.9364	28	6	23	29	6	24	21.3	-9
1299.1337	28	3	25	29	3	26	32.0	-1
1299.2438	27	4	23	28	4	24	25.6	-6
1299.3368	30	11	20	31	11	21	26.7	-3
1299.3368	30	11	19	31	11	20	26.7	-3
1299.3881	28	4	25	29	4	26	23.8	-2
1299.3927	29	9	20	30	9	21	19.1	-4
1299.4515	29	2	28	30	2	29	48.6	-1
1299.4717	28	7	21	29	7	22	17.6	-1
1299.5532	28	7	22	29	7	23	14.3	-2
1299.7776	27	5	23	28	5	24	15.1	0
1299.9725	32	1	32	32	1	31	5.5	-7
1299.9725	32	0	32	32	2	31	5.5	7
1300.0611	29	10	19	30	10	20	12.7	4
1300.0611	29	10	20	30	10	21	12.7	3
1300.0888	28	2	26	29	2	27	31.3	2
1300.1218	28	3	26	29	3	27	21.2	-1
1300.1650	28	8	20	29	8	21	19.3	3
1300.2535	38	0	38	37	2	35	2.8	0

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1300.3450	27	3	24	28	3	25	24.4	0
1300.3762	6	2	4	7	4	3	2.2	3
1300.3762	13	1	12	14	3	11	2.2	10
1300.4689	27	6	22	28	6	23	24.5	2
1300.4967	16	3	14	16	5	11	1.5	8
1300.5561	5	3	2	5	5	1	5.0	-5
1300.5643	26	4	22	27	4	23	40.0	-3
1300.6577	27	4	24	28	4	25	31.5	-3
1300.7510	18	2	17	18	4	14	3.8	6
1300.7667	29	11	18	30	11	19	11.3	0
1300.7667	29	11	19	30	11	20	11.3	0
1300.7816	28	2	27	29	2	28	55.2	-10
1300.7816	28	1	27	29	1	28	55.2	4
1300.8352	28	9	19	29	9	20	19.9	-5
1300.8352	28	9	20	29	9	21	19.9	-11
1300.9182	13	3	11	13	5	8	1.1	3
1300.9770	27	7	20	28	7	21	14.9	0
1301.0293	27	7	21	28	7	22	20.8	-1
1301.3515	31	1	31	31	1	30	1.4	3
1301.3771	27	2	25	28	2	26	31.9	1
1301.3904	28	1	28	29	1	29	57.0	-3
1301.3904	28	0	28	29	0	29	57.0	-4
1301.4254	27	3	25	28	3	26	37.3	-1
1301.4254	34	2	33	34	2	32	37.3	10
1301.4975	28	10	19	29	10	20	17.7	2
1301.4975	28	10	18	29	10	19	17.7	2
1301.5539	26	3	23	27	3	24	32.6	1

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1301.6311	27	8	19	28	8	20	19.7	5
1301.6550	26	6	20	27	6	21	26.7	-1
1301.9293	25	4	21	26	4	22	38.0	0
1301.9337	26	4	23	27	4	24	27.3	5
1302.1118	27	1	26	28	1	27	57.8	12
1302.1984	28	11	17	29	11	18	11.5	0
1302.1984	28	11	18	29	11	19	11.5	0
1302.2796	27	9	19	28	9	20	25.6	-5
1302.2796	27	9	18	28	9	19	25.6	1
1302.4686	26	7	19	27	7	20	19.3	2
1302.5019	26	7	20	27	7	21	20.9	1
1302.6610	26	2	24	27	2	25	42.4	3
1302.7299	30	1	30	30	1	29	31.7	4
1302.7299	26	3	24	27	3	25	31.7	-2
1302.7497	27	1	27	28	1	28	70.6	-3
1302.7497	27	0	27	28	0	28	70.6	-4
1302.7671	25	3	22	26	3	23	31.5	6
1302.9363	27	10	18	28	10	19	22.8	5
1302.9363	27	10	17	28	10	18	22.8	5
1303.1262	29	14	16	30	14	17	4.0	-5
1303.1262	29	14	15	30	14	16	4.0	-5
1303.2324	25	4	22	26	4	23	52.4	4
1303.3389	24	4	20	25	4	21	52.2	-3
1303.4388	26	1	25	27	1	26	53.5	1
1303.6323	27	11	16	28	11	17	19.1	-2
1303.6323	27	11	17	28	11	18	19.1	-2
1303.7259	26	9	17	27	9	18	31.4	1

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1303.7259	26	9	18	27	9	19	31.4	-1
1303.9390	25	2	23	26	2	24	38.9	3
1303.9520	25	7	18	26	7	19	21.1	2
1303.9727	25	7	19	26	7	20	31.5	0
1303.9914	24	3	21	25	3	22	54.4	0
1304.0361	25	3	23	26	3	24	47.0	-3
1304.1078	26	0	26	27	0	27	76.8	-3
1304.1078	26	1	26	27	1	27	76.8	-1
1304.3713	27	12	15	28	12	16	10.3	-3
1304.3713	27	12	16	28	12	17	10.3	-3
1304.3766	26	10	16	27	10	17	20.3	2
1304.3766	26	10	17	27	10	18	20.3	2
1304.5555	25	8	17	26	8	18	38.0	8
1304.5555	25	8	18	26	8	19	38.0	-10
1304.7377	11	1	10	12	3	9	2.0	1
1304.7656	25	1	24	26	1	25	42.4	-1
1304.7722	25	2	24	26	2	25	83.6	3
1304.7722	24	6	18	25	6	19	83.6	-1
1304.7945	23	4	19	24	4	20	42.3	-2
1304.9039	24	6	19	25	6	20	27.0	-2
1305.0692	26	11	15	27	11	16	15.4	2
1305.0692	26	11	16	27	11	17	15.4	2
1305.1547	27	13	15	28	13	16	6.6	5
1305.1547	27	13	14	28	13	15	6.6	5
1305.1739	25	9	17	26	9	18	32.6	-1
1305.1739	25	9	16	26	9	17	32.6	0
1305.2097	24	2	22	25	2	23	52.6	2

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^{\delta)}$
1305.2383	23	3	20	24	3	21	43.1	0
1305.3128	23	5	18	24	5	19	44.2	-7
1305.3449	24	3	22	25	3	23	33.8	0
1305.4305	24	7	17	25	7	18	35.8	0
1305.4433	24	7	18	25	7	19	24.1	0
1305.4651	25	0	25	26	0	26	89.8	-3
1305.4651	25	1	25	26	1	26	89.8	1
1305.4788	28	0	28	28	2	27	3.7	-2
1305.8049	26	12	14	27	12	15	11.6	-4
1305.8049	26	12	15	27	12	16	11.6	-4
1305.8194	25	10	16	26	10	17	24.6	1
1305.8194	25	10	15	26	10	16	24.6	1
1305.9448	23	4	20	24	4	21	51.0	-1
1305.9760	23	5	19	24	5	20	51.0	-1
1306.0161	24	8	16	25	8	17	43.6	5
1306.0161	24	8	17	25	8	18	43.6	-5
1306.0910	24	1	23	25	1	24	63.2	-1
1306.1006	24	2	23	25	2	24	37.7	0
1306.2965	23	6	17	24	6	18	96.7	7
1306.2965	22	4	18	23	4	19	96.7	-5
1306.3850	23	6	18	24	6	19	44.9	6
1306.4727	23	2	21	24	2	22	46.9	1
1306.5080	25	11	15	26	11	16	20.2	0
1306.5080	25	11	14	26	11	15	20.2	0
1306.5160	22	3	19	23	3	20	64.5	1
1306.5859	26	13	14	27	13	15	10.7	1
1306.5859	26	13	13	27	13	14	10.7	1

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1306.6240	24	9	15	25	9	16	30.5	0
1306.6240	24	9	16	25	9	17	30.5	0
1306.6564	23	3	21	24	3	22	58.0	-4
1306.8217	24	0	24	25	0	25	97.8	-1
1306.8217	24	1	24	25	1	25	97.8	-4
1306.8665	27	1	27	27	1	26	1.9	-3
1306.9065	23	7	16	24	7	17	33.8	1
1306.9145	23	7	17	24	7	18	33.8	4
1306.9831	22	5	17	23	5	18	68.1	0
1307.2411	25	12	13	26	12	14	17.3	-5
1307.2411	25	12	14	26	12	15	17.3	-5
1307.2647	24	10	15	25	10	16	26.9	0
1307.2647	24	10	14	25	10	15	26.9	0
1307.3562	22	4	19	23	4	20	48.8	2
1307.4090	26	14	13	27	14	14	7.3	-5
1307.4146	23	1	22	24	1	23	54.2	0
1307.4289	23	2	22	24	2	23	68.6	-1
1307.4462	22	5	18	23	5	19	35.9	0
1307.4774	23	8	15	24	8	16	51.5	2
1307.4774	23	8	16	24	8	17	51.5	-3
1307.7279	22	2	20	23	2	21	67.3	1
1307.8072	22	6	16	23	6	17	50.1	4
1307.8309	21	3	18	22	3	19	57.2	0
1307.8525	21	4	17	22	4	18	70.9	-2
1307.8653	22	6	17	23	6	18	36.9	5
1307.9498	24	11	14	25	11	15	21.2	-1
1307.9498	24	11	13	25	11	14	21.2	-1

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^b)$
1307.9726	22	3	20	23	3	21	49.5	-3
1308.0206	25	13	13	26	13	14	8.6	3
1308.0206	25	13	12	26	13	13	8.6	3
1308.0765	23	9	14	24	9	15	38.2	1
1308.0765	23	9	15	24	9	16	38.2	0
1308.1775	23	1	23	24	1	24	96.2	-4
1308.1775	23	0	23	24	0	24	96.2	0
1308.3246	29	2	28	29	2	27	1.3	-3
1308.5871	21	5	16	22	5	17	47.7	0
1308.6804	24	12	13	25	12	14	16.3	-5
1308.6804	24	12	12	25	12	13	16.3	-5
1308.7126	23	10	14	24	10	15	32.6	0
1308.7126	23	10	13	24	10	14	32.6	0
1308.7357	22	1	21	23	1	22	74.5	0
1308.7573	22	2	21	23	2	22	54.2	-1
1308.7807	21	4	18	22	4	19	67.8	1
1308.8424	25	14	11	26	14	12	5.3	-4
1308.8424	25	14	12	26	14	13	5.3	-4
1308.9181	21	5	17	22	5	18	64.9	1
1308.9397	22	8	14	23	8	15	55.0	0
1308.9397	22	8	15	23	8	16	55.0	-3
1308.9768	21	2	19	22	2	20	55.5	1
1309.0522	35	3	32	35	5	31	4.8	5
1309.1868	20	3	17	21	3	18	94.3	-1
1309.2386	36	4	33	36	4	32	4.0	4
1309.2948	21	3	19	22	3	20	75.6	-3
1309.3096	21	6	15	22	6	16	37.5	2

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%^{a)}$	$\Delta^b)$
1309.3466	21	6	16	22	6	17	57.6	3
1309.3942	23	11	13	24	11	14	24.5	-2
1309.3942	23	11	12	24	11	13	24.5	-2
1309.4577	24	13	12	25	13	13	12.0	0
1309.4577	24	13	11	25	13	12	12.0	0
1309.5127	20	4	16	21	4	17	75.2	-1
1309.5319	22	9	14	23	9	15	149.3	8
1309.5319	22	9	13	23	9	14	149.3	8
1309.5601	28	1	27	28	3	26	2.4	-10
1309.6309	25	1	25	25	1	24	1.5	2
1309.7295	28	2	27	28	2	26	2.2	-1
1309.8573	21	7	15	22	7	16	67.2	-3
1310.0541	21	1	20	22	1	21	61.5	1
1310.0860	21	2	20	22	2	21	63.0	-1
1310.1229	23	12	12	24	12	13	17.2	-2
1310.1229	23	12	11	24	12	12	17.2	-2
1310.1626	20	5	15	21	5	16	98.4	2
1310.1626	22	10	12	23	10	13	98.4	-5
1310.1626	22	10	13	23	10	14	98.4	-5
1310.2138	20	4	17	21	4	18	56.0	0
1310.2231	20	2	18	21	2	19	72.7	1
1310.2789	24	14	11	25	14	12	6.7	-2
1310.2789	24	14	10	25	14	11	6.7	-2
1310.3945	20	5	16	21	5	17	49.1	0
1310.4038	21	8	13	22	8	14	46.3	1
1310.4038	21	8	14	22	8	15	46.3	0
1310.5503	12	1	12	12	3	9	3.4	3

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%$ ^{a)}	$\Delta^{\delta)}$
1310.5854	19	3	16	20	3	17	68.2	-1
1310.6256	20	3	18	21	3	19	79.4	-2
1310.6421	19	4	15	20	4	16	48.5	1
1310.8066	20	6	14	21	6	15	58.9	2
1310.8294	20	6	15	21	6	16	44.1	3
1310.8417	22	11	12	23	11	13	23.5	-1
1310.8417	22	11	11	23	11	12	23.5	-1
1310.8985	23	13	10	24	13	11	13.0	3
1310.8985	23	13	11	24	13	12	13.0	3
1310.9886	21	9	13	22	9	14	38.9	3
1310.9886	21	9	12	22	9	13	38.9	3
1311.0170	24	1	24	24	1	23	2.4	4
1311.1431	24	15	10	25	15	11	8.1	4
1311.1431	24	15	9	25	15	10	8.1	4
1311.3312	20	7	14	21	7	15	88.2	8
1311.3687	20	1	19	21	1	20	88.7	0
1311.3844	7	3	4	6	5	1	5.0	-4
1311.4154	20	2	19	21	2	20	63.4	-1
1311.4733	19	2	17	20	2	18	66.2	1
1311.5679	22	12	10	23	12	11	16.7	-3
1311.5679	22	12	11	23	12	12	16.7	-3
1311.6162	21	10	12	22	10	13	41.0	-1
1311.6162	21	10	11	22	10	12	41.0	-1
1311.6301	6	1	5	7	3	4	2.5	-5
1311.6553	19	4	16	20	4	17	83.0	-1
1311.7179	23	14	9	24	14	10	70.7	-5
1311.7179	23	14	10	24	14	11	70.7	-5

Продолжение таблицы Г.1

Частота в см ⁻¹	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$I/\%^{a)}$	$\Delta^{\delta)}$
1311.7179	19	5	14	20	5	15	70.7	-1
1311.8692	20	8	13	21	8	14	71.3	-1
1311.8692	20	8	12	21	8	13	71.3	0
1311.8762	19	5	15	20	5	16	69.2	0
1311.9683	19	3	17	20	3	18	125.8	-2
1312.0266	18	3	15	19	3	16	104.0	-1
1312.0453	24	16	9	25	16	10	5.2	-3
1312.0453	24	16	8	25	16	9	5.2	-3
1312.2920	21	11	11	22	11	12	31.5	-1
1312.2920	21	11	10	22	11	11	31.5	-1
1312.3000	19	6	13	20	6	14	47.9	2
1312.3136	19	6	14	20	6	15	62.9	2
1312.3420	22	13	10	23	13	11	12.6	2
1312.3420	22	13	9	23	13	10	12.6	2
1312.3712	29	2	27	29	4	26	1.9	8
1312.4098	18	4	14	19	4	15	85.3	-2
1312.4382	36	1	35	35	3	32	2.8	-3
1312.4479	20	9	11	21	9	12	49.8	0
1312.4479	20	9	12	21	9	13	49.8	0
1312.5811	23	15	9	24	15	10	8.6	-4
1312.5811	23	15	8	24	15	9	8.6	-4
1312.5897	26	2	25	26	2	24	2.6	-3
1312.6790	19	1	18	20	1	19	72.1	1
1312.6948	22	3	19	22	5	18	4.3	-1
1312.7362	18	2	16	19	2	17	112.1	0
1312.7462	19	2	18	20	2	19	92.5	-1
1312.8066	19	7	12	20	7	13	88.7	-2

Окончание таблицы Г.1

Частота в см^{-1}	J	K_a	K_c	J'	K_a'	K_c'	$I/\%$ ^{a)}	Δ ^{б)}
1313.0163	21	12	10	22	12	11	21.2	-2
1313.0163	21	12	9	22	12	10	21.2	-2
1313.0722	20	10	11	21	10	12	40.3	-1
1313.0722	20	10	10	21	10	11	40.3	-1
1313.1062	18	4	15	19	4	16	66.9	-1
1313.1611	22	14	8	23	14	9	8.4	2
1313.1611	22	14	9	23	14	10	8.4	2
1313.2581	18	5	13	19	5	14	93.3	-1
1313.3272	18	3	16	19	3	17	73.2	-1
1313.3366	19	8	11	20	8	12	67.8	-1
1313.3366	19	8	12	20	8	13	67.8	-2
1313.3627	18	5	14	19	5	15	58.7	0
1313.5105	17	3	14	18	3	15	73.8	-2
1313.5627	25	1	24	25	3	23	3.0	7
1313.5916	19	1	19	20	1	20	152.7	-14
1313.5916	19	0	19	20	0	20	152.7	11
1313.7454	20	11	10	21	11	11	30.4	-1

^{a)} I – пропускание в %.

^{б)} $\Delta = \nu^{\text{эксп.}} - \nu^{\text{расчет.}} \times 10^{-4}$ в см^{-1} .

Полная информация представлена в работе [80].

Приложение Д

**Колебательно-вращательные энергии состояния ($v_{12}=1$) молекулы
C₂H₂D₂-цис**

Таблица Д.1 – Значения энергий состояния ($v_{12}=1$) молекулы C₂H₂D₂-цис

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
0	0	0	1341.1479		-1	4	4	1	1397.9366		1
1	0	1	1342.6734		-1	4	4	0	1397.9366		0
1	1	1	1345.1803	0	0	5	0	5	1363.7142	0	0
1	1	0	1345.3593		0	5	1	5	1365.2265	0	0
2	0	2	1345.7151	3	-1	5	1	4	1367.8993	0	-1
2	1	2	1348.0527	1	0	5	2	4	1374.3753	1	0
2	1	1	1348.5894	0	-1	5	2	3	1374.6878	0	0
2	2	1	1356.1091	1	0	5	3	3	1387.4398	1	0
2	2	0	1356.1182	0	-1	5	3	2	1387.4480	1	-1
3	0	3	1350.2546	0	0	5	4	2	1405.5817	1	0
3	1	3	1352.3555	1	-1	5	4	1	1405.5817	1	-1
3	1	2	1353.4286		0	5	5	1	1428.9103		0
3	2	2	1360.6830	0	0	5	5	0	1428.9103		0
3	2	1	1360.7288	1	-1	6	0	6	1372.5667	1	0
3	3	1	1373.6690		-1	6	1	6	1373.7793	0	0
3	3	0	1373.6690		-4	6	1	5	1377.5054	1	0
4	0	4	1356.2652	0	-1	6	2	5	1383.4793	1	-1
4	1	4	1358.0826	0	0	6	2	4	1384.0824	1	1
4	1	3	1359.8688	0	-1	6	3	4	1396.6317	1	0
4	2	3	1366.7739	1	0	6	3	3	1396.6565	1	0
4	2	2	1366.9104	0	0	6	4	3	1414.7624	3	2
4	3	2	1379.7865		-1	6	4	2	1414.7624	3	-1
4	3	1	1379.7886		0	6	5	2	1438.0823	1	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
6	5	1	1438.0823	1	0	8	5	4	1461.0309	1	0
6	6	1	1466.5838	1	0	8	5	3	1461.0309	1	0
6	6	0	1466.5838	1	0	8	6	3	1489.5139	1	0
7	0	7	1382.7911	0	0	8	6	2	1489.5139	1	0
7	1	7	1383.7398	1	1	8	7	2	1523.1738	0	0
7	1	6	1388.6674	1	-1	8	7	1	1523.1738	0	0
7	2	6	1394.0768	1	1	8	8	1	1561.9971	1	-1
7	2	5	1395.0643	2	2	8	8	0	1561.9971	1	-1
7	3	5	1407.3642	1	-1	9	0	9	1407.2703	1	0
7	3	4	1407.4258	0	0	9	1	9	1407.7576	1	0
7	4	4	1425.4822	6	8	9	1	8	1415.5568	0	0
7	4	3	1425.4822	6	-4	9	2	8	1419.7116	1	1
7	5	3	1448.7883	1	0	9	2	7	1422.2783	1	0
7	5	2	1448.7883	1	0	9	3	7	1433.4522	0	0
7	6	2	1477.2823	0	0	9	3	6	1433.7143	0	0
7	6	1	1477.2823	0	0	9	4	6	1451.5507	1	0
7	7	1	1510.9491		0	9	4	5	1451.5609	1	1
7	7	0	1510.9491		0	9	5	5	1474.8130	2	1
8	0	8	1394.3637	1	0	9	5	4	1474.8130	2	-1
8	1	8	1395.0132	1	-2	9	6	4	1503.2805	1	0
8	1	7	1401.3612	1	-1	9	6	3	1503.2805	1	0
8	2	7	1406.1575	1	0	9	7	3	1536.9308	1	1
8	2	6	1407.9308	0	0	9	7	2	1536.9308	1	1
8	3	6	1419.6381	0	0	9	8	2	1575.7474	0	0
8	3	5	1419.7717	1	0	9	8	1	1575.7474	0	0
8	4	5	1437.7429	1	0	9	9	1	1619.7176	1	0
8	4	4	1437.7469	1	1	9	9	0	1619.7176	1	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
10	0	10	1421.5049	1	0	11	3	8	1466.4844	1	0
10	1	10	1421.8507	1	1	11	4	8	1483.8198	1	0
10	1	9	1431.2188	1	0	11	4	7	1483.8695	1	1
10	2	9	1434.7286	1	1	11	5	7	1507.0089	9	7
10	2	8	1438.2928	1	-2	11	5	6	1507.0089	9	-8
10	3	8	1448.8033	0	0	11	6	6	1535.4274	0	0
10	3	7	1449.2769	1	-1	11	6	5	1535.4274	0	0
10	4	7	1466.9086	1	0	11	7	5	1569.0476	0	0
10	4	6	1466.9319	1	-1	11	7	4	1569.0476	0	0
10	5	6	1490.1379	5	4	11	8	4	1607.8438	1	0
10	5	5	1490.1379	5	-2	11	8	3	1607.8438	1	0
10	6	5	1518.5842	0	0	11	9	3	1651.7987	1	0
10	6	4	1518.5842	0	0	11	9	2	1651.7987	1	0
10	7	4	1552.2214	1	0	11	10	2	1700.8981	1	0
10	7	3	1552.2214	1	0	11	10	1	1700.8981	1	0
10	8	3	1591.0292	1	0	11	11	1	1755.1284	1	0
10	8	2	1591.0292	1	0	11	11	0	1755.1284	1	0
10	9	2	1634.9927	1	0	12	0	12	1453.9585	1	1
10	9	1	1634.9927	1	0	12	1	12	1454.1217	3	1
10	10	1	1684.0985	2	-3	12	1	11	1466.7902	1	1
10	10	0	1684.0985	2	-3	12	2	11	1469.1028	1	-2
11	0	11	1437.0670	1	1	12	2	10	1475.1981	3	-1
11	1	11	1437.3064	1	0	12	3	10	1484.0925	1	1
11	1	10	1448.3094	1	0	12	3	9	1485.3574	2	-1
11	2	10	1451.1970	1	0	12	4	9	1502.2871	1	1
11	2	9	1455.9419	0	-1	12	4	8	1502.3848	0	0
11	3	9	1465.6859	1	0	12	5	8	1525.4288		2

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
12	5	7	1525.4323		0	13	6	7	1573.7430	4	-2
12	6	7	1553.8128	3	3	13	7	7	1607.3136	0	0
12	6	6	1553.8128	3	1	13	7	6	1607.3136	0	0
12	7	6	1587.4110	1	0	13	8	6	1646.0766	0	0
12	7	5	1587.4110	1	0	13	8	5	1646.0766	0	0
12	8	5	1626.1924	1	0	13	9	5	1690.0075	1	1
12	8	4	1626.1924	1	0	13	9	4	1690.0075	1	1
12	9	4	1670.1367	0	0	13	10	4	1739.0882	0	0
12	9	3	1670.1367	0	0	13	10	3	1739.0882	0	0
12	10	3	1719.2276	1	0	13	11	3	1793.3031	2	3
12	10	2	1719.2276	1	0	13	11	2	1793.3031	2	3
12	11	2	1773.4510	3	-1	13	12	2	1852.6379	2	-1
12	11	1	1773.4510	3	-1	13	12	1	1852.6379	2	-1
12	12	1	1832.7929	1	-1	13	13	1	1917.0782		0
12	12	0	1832.7929	1	-1	13	13	0	1917.0782		0
13	0	13	1472.1829	2	2	14	0	14	1491.7430	1	2
13	1	13	1472.2926	2	2	14	1	14	1491.8158	1	1
13	1	12	1486.6274	2	1	14	1	13	1507.7955	3	-2
13	2	12	1488.4308	1	0	14	2	13	1509.1662	2	-1
13	2	11	1496.0299	2	-1	14	2	12	1518.4027	3	4
13	3	11	1504.0127	2	1	14	3	12	1525.4356	1	0
13	3	10	1505.8988	0	0	14	3	11	1527.9504	0	0
13	4	10	1522.3121	2	3	14	4	11	1543.8944	1	0
13	4	9	1522.4928	1	1	14	4	10	1544.2115	0	0
13	5	9	1545.4028	2	0	14	5	10	1566.9345	1	1
13	5	8	1545.4110	3	-1	14	5	9	1566.9517	2	1
13	6	8	1573.7430	4	2	14	6	9	1595.2216	9	4

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
14	6	8	1595.2216	9	-5	15	5	10	1590.0614	1	0
14	7	8	1628.7576	0	0	15	6	10	1618.2513	15	14
14	7	7	1628.7576	0	0	15	6	9	1618.2513	15	-13
14	8	7	1667.4978	0	0	15	7	9	1651.7453	2	1
14	8	6	1667.4978	0	0	15	7	8	1651.7453	2	-1
14	9	6	1711.4124	1	0	15	8	8	1690.4577	1	0
14	9	5	1711.4124	1	0	15	8	7	1690.4577	1	0
14	10	5	1760.4806	1	0	15	9	7	1734.3526	2	0
14	10	4	1760.4806	1	0	15	9	6	1734.3526	2	0
14	11	4	1814.6855	1	0	15	10	6	1783.4058	1	0
14	11	3	1814.6855	1	0	15	10	5	1783.4058	1	0
14	12	3	1874.0117	0	0	15	11	5	1837.5988	1	-1
14	12	2	1874.0117	0	0	15	11	4	1837.5988	1	-1
14	13	2	1938.4445		-1	15	12	4	1896.9149	3	4
14	13	1	1938.4445		-1	15	12	3	1896.9149	3	4
14	14	1	2007.9693		-2	15	13	3	1961.3388	1	0
14	14	0	2007.9693		-2	15	13	2	1961.3388	1	0
15	0	15	1512.6409	1	1	15	14	2	2030.8557	2	-1
15	1	15	1512.6889	0	0	15	14	1	2030.8557	2	-1
15	1	14	1530.2782	1	0	15	15	1	2105.4507		-2
15	2	14	1531.2961	3	-1	15	15	0	2105.4507		-2
15	2	13	1542.2784	2	0	16	0	16	1534.8787	1	1
15	3	13	1548.3483	1	1	16	1	16	1534.9101	1	1
15	3	12	1552.3016	1	0	16	1	15	1554.0693	2	2
15	4	12	1567.0321	1		16	2	15	1554.8095	1	0
15	4	11	1567.5622	1	0	16	2	14	1567.6142	1	0
15	5	11	1590.0277	1	0	16	3	14	1572.7380	2	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
16	3	13	1577.9112	1	0	17	0	17	1558.4574	1	1
16	4	13	1591.7211	0	0	17	1	17	1558.4776	1	1
16	4	12	1592.5681	1	0	17	1	16	1579.1681	3	-2
16	5	12	1614.6857	1	0	17	2	16	1579.6971	1	-1
16	5	11	1614.7490	1	0	17	2	15	1594.3672	1	2
16	6	11	1642.8363	22	12	17	3	15	1598.5920	1	0
16	6	10	1642.8363	22	-14	17	3	14	1605.2040	1	-1
16	7	10	1676.2791	1	0	17	4	14	1617.9544	2	0
16	7	9	1676.2791	1	-1	17	4	13	1619.2506	1	-1
16	8	9	1714.9581	1	0	17	5	13	1640.9113	0	0
16	8	8	1714.9581	1	0	17	5	12	1641.0250	1	2
16	9	8	1758.8294	1	0	17	6	12	1668.9781		2
16	9	7	1758.8294	1	0	17	6	11	1668.9836		1
16	10	7	1807.8649	3	1	17	7	11	1702.3618	2	0
16	10	6	1807.8649	3	1	17	7	10	1702.3618	2	-2
16	11	6	1862.0437	1	1	17	8	10	1741.0008	1	0
16	11	5	1862.0437	1	1	17	8	9	1741.0008	1	0
16	12	5	1921.3480	1	0	17	9	9	1784.8441	1	0
16	12	4	1921.3480	1	0	17	9	8	1784.8441	1	0
16	13	4	1985.7618	1	0	17	10	8	1833.8586	1	0
16	13	3	1985.7618	1	0	17	10	7	1833.8586	1	0
16	14	3	2055.2697	2	2	17	11	7	1888.0209	1	0
16	14	2	2055.2697	2	2	17	11	6	1888.0209	1	0
16	15	2	2129.8560	1	0	17	12	6	1947.3116	1	-1
16	15	1	2129.8560	1	0	17	12	5	1947.3116	1	-1
16	16	1	2209.5064		-1	17	13	5	2011.7137	1	0
16	16	0	2209.5064		-1	17	13	4	2011.7137	1	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
17	14	4	2081.2109	2	0	18	10	9	1861.3883	1	0
17	14	3	2081.2109	2	0	18	10	8	1861.3883	1	0
17	15	3	2155.7878	1	0	18	11	8	1915.5314	1	0
17	15	2	2155.7878	1	0	18	11	7	1915.5314	1	0
17	16	2	2235.4289		-1	18	12	7	1974.8064	1	0
17	16	1	2235.4289		-1	18	12	6	1974.8064	1	0
17	17	1	2320.1197		-1	18	13	6	2039.1950	0	0
17	17	0	2320.1197		-1	18	13	5	2039.1950	0	0
18	0	18	1583.3778		0	18	14	5	2108.6805	2	2
18	1	18	1583.3909		1	18	14	4	2108.6805	2	2
18	1	17	1605.5794	1	0	18	15	4	2183.2462	1	0
18	2	17	1605.9517	2	1	18	15	3	2183.2462	1	0
18	2	16	1622.4948	1	0	18	16	3	2262.8771		0
18	3	16	1625.8971	1	0	18	16	2	2262.8771		0
18	3	15	1634.1281	1	-1	18	17	2	2347.5577		-2
18	4	15	1645.7229	0	0	18	17	1	2347.5577		-2
18	4	14	1647.6176	1	-1	18	18	1	2437.2734		3
18	5	14	1668.7064	1	1	18	18	0	2437.2734		3
18	5	13	1668.9024	1	-1	19	0	19	1609.6404		1
18	6	13	1696.6831	1	2	19	1	19	1609.6487	1	0
18	6	12	1696.6940	2	0	19	1	18	1633.3078	1	1
18	7	12	1729.9963	3	0	19	2	18	1633.5662	1	0
18	7	11	1729.9963	3	-4	19	2	17	1651.9613	1	1
18	8	11	1768.5879	1	-1	19	3	17	1654.6387	1	-2
18	8	10	1768.5879	1	-1	19	3	16	1664.6420	1	0
18	9	10	1812.3983	1	0	19	4	16	1675.0148	1	0
18	9	9	1812.3983	1	0	19	4	15	1677.5762	1	1

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
19	5	15	1698.0710	0	0	19	18	1	2466.2243		-1
19	5	14	1698.3972	1	0	20	1	19	1662.3585	1	0
19	6	14	1725.9540	1	1	20	2	19	1662.5361	1	0
19	6	13	1725.9750	1	1	20	2	18	1682.7389	1	1
19	7	13	1759.1850	9	3	20	3	18	1684.8009	1	-2
19	7	12	1759.1850	9	12	20	3	17	1696.7024	1	0
19	8	12	1797.7216	1	0	20	4	17	1705.8158	1	0
19	8	11	1797.7216	1	-1	20	4	16	1709.8889	1	-1
19	9	11	1841.4937	0	1	20	5	16	1729.0040	0	0
19	9	10	1841.4937	0	1	20	5	15	1729.5277	2	2
19	10	10	1890.4551	1	0	20	6	15	1756.7943	2	0
19	10	9	1890.4551	1	0	20	6	14	1756.8328	1	1
19	11	9	1944.5761	1	1	20	8	13	1828.4040	1	0
19	11	8	1944.5761	1	1	20	8	12	1828.4040	1	-1
19	12	8	2003.8329	1	-1	20	9	12	1872.1316	0	0
19	12	7	2003.8329	1	-1	20	9	11	1872.1316	0	0
19	13	7	2068.2063	1	1	20	10	11	1921.0601	1	0
19	13	6	2068.2063	1	1	20	10	10	1921.0601	1	0
19	14	6	2137.6780	2	0	20	11	10	1975.1555	2	-1
19	14	5	2137.6780	2	0	20	11	9	1975.1555	2	-1
19	15	5	2212.2315	2	-1	20	12	9	2034.3919	3	0
19	15	4	2212.2315	2	-1	20	12	8	2034.3919	3	0
19	16	4	2291.8510	0	0	20	13	8	2098.7478	1	0
19	16	3	2291.8510	0	0	20	13	7	2098.7478	1	0
19	17	3	2376.5204		-1	20	14	7	2168.2045	1	1
19	17	2	2376.5204		-1	20	14	6	2168.2045	1	1
19	18	2	2466.2243		-1	20	15	6	2242.7444	2	1

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
20	15	5	2242.7444	2	1	21	10	11	1953.2047	2	0
20	16	5	2322.3508		1	21	11	11	2007.2709	1	-2
20	16	4	2322.3508		0	21	11	10	2007.2709	1	-2
20	17	4	2407.0075	3	-2	21	12	10	2066.4838	1	-2
20	17	3	2407.0075	3	-2	21	12	9	2066.4838	1	-2
20	18	3	2496.6992		1	21	13	9	2130.8203	1	0
20	18	2	2496.6992		1	21	13	8	2130.8203	1	0
20	19	2	2591.4093		10	21	14	8	2200.2599	1	0
20	19	1	2591.4093		10	21	14	7	2200.2599	1	0
21	1	20	1692.7364	0	1	21	15	7	2274.7844	2	1
21	2	20	1692.8572	1	0	21	15	6	2274.7844	2	1
21	2	19	1714.8105	2	0	21	16	6	2354.3766	1	1
21	3	19	1716.3674	2	-2	21	16	5	2354.3766	1	1
21	3	18	1730.2637	0	0	21	17	5	2439.0188		-8
21	4	18	1738.1104	1	0	21	17	4	2439.0188		-8
21	4	17	1743.3703	1	-2	21	18	4	2528.6970		-1
21	5	17	1761.5012	0	1	21	18	3	2528.6970		-1
21	5	16	1762.3133	1	0	21	19	3	2623.3924		7
21	6	16	1789.2076	2	2	21	19	2	2623.3924		7
21	6	15	1789.2753	2	2	22	1	21	2472.5565	1	0
21	7	15	1822.2420	19	2	22	2	21	2562.2188	1	0
21	7	14	1822.2420	19	2	22	2	20	2562.2188	1	1
21	8	14	1860.6376	2	0	22	3	20	1728.1148	2	-1
21	8	13	1860.6376	2	-1	22	3	19	1728.1148	2	0
21	9	13	1904.3142	1	1	22	4	19	1757.4870	3	4
21	9	12	1904.3142	1	1	22	4	18	1757.5416		-3
21	10	12	1953.2047	2	0	22	5	18	1782.8161	1	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
22	5	17	1783.6582	0	0	23	1	22	1795.5555	1	0
22	6	17	1801.6970	2	4	23	2	22	1796.7702	1	0
22	6	16	1807.1235	3	0	23	2	21	1823.1961	0	1
22	8	15	1815.5790	3	1	23	3	21	1823.3114	2	-2
22	8	14	1831.1554	3	-2	23	3	20	1894.4247	0	0
22	9	14	1832.8830	1	0	23	4	20	1894.4247	1	-1
22	9	13	1858.7609	1	0	23	4	19	1938.0428	1	-1
22	10	13	1858.9527	2	-2	23	5	19	1938.0428	1	0
22	10	12	1891.5513	2	-2	23	5	18	1986.8900	2	-7
22	11	12	1891.5634	1	-1	23	6	18	1986.8900		-5
22	11	11	1929.7683	1	-1	23	6	17	2040.9234	2	6
22	12	11	1929.7683	2	-4	23	7	17	2040.9234	2	2
22	12	10	1973.3198	2	-4	23	7	16	2100.1096	1	1
22	13	10	1973.3198	1	1	23	8	16	2100.1096	5	3
22	13	9	2022.1180	1	1	23	8	15	2164.4243	5	-1
22	14	9	2022.1180	1	0	23	9	15	2164.4243	0	0
22	14	8	2076.1138	1	0	23	9	14	2233.8447	0	0
22	15	8	2076.1138		0	23	10	14	2233.8447	0	0
22	15	7	2135.2704		0	23	10	13	2308.3521	0	0
22	16	7	2135.2704	1	0	23	11	13	2308.3521	1	-1
22	16	6	1724.4449	1	0	23	11	12	2387.9284	1	-1
22	17	6	1724.5265	3	2	23	12	12	2387.9284	2	-2
22	17	5	1748.1695	3	2	23	12	11	2472.5565	2	-2
22	18	4	1749.3238		4	23	13	11	2199.5602	2	1
22	18	5	1765.2780		4	23	13	10	2199.5602	2	1
23	0	23	1771.8837	10	5	23	14	10	2268.9593	1	0
23	1	23	1778.6288	10	-8	23	14	9	2268.9593	1	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
23	15	9	2343.4476	2	-2	24	10	14	2058.8897	1	1
23	15	8	2343.4476	2	-2	24	11	14	2112.8433	1	-1
23	16	7	2423.0067		1	24	11	13	2112.8433	1	-1
23	16	8	2423.0067		1	24	12	13	2171.9661	1	-5
23	17	7	2507.6180		4	24	12	12	2171.9661	1	-5
23	17	6	2507.6180		4	24	13	12	2236.2287	2	2
23	18	6	2597.2632		2	24	13	11	2236.2287	2	2
23	18	5	2597.2632		2	24	14	10	2305.6041	2	0
23	19	5	2691.9233		-3	24	14	9	2305.6041	2	0
23	19	4	2691.9233		-3	24	15	9	2380.0718	3	1
24	0	24	1761.0885	8	4	24	15	8	2380.0718	3	1
24	1	24	1761.0885	8	-4	24	16	7	2459.6110	2	-2
24	1	23	1791.8644	1	0	24	16	8	2459.6110	2	-2
24	2	23	1791.9008	1	0	24	17	26	2544.2036		-2
24	2	22	1818.7555	2	1	24	17	26	2544.2036		-2
24	3	22	1819.3613	2	-1	24	18	25	2633.8305		-2
24	3	21	1839.4753	1	1	24	18	25	2633.8305		-2
24	4	20	1854.1732	1	-2	25	0	24	1795.4038	5	-2
24	6	19	1895.9002	1	-2	25	1	24	1795.4038	5	3
24	6	18	1896.2102	3	2	25	1	23	1827.5786	2	0
24	7	18	1928.5623		0	25	2	23	1827.6027	2	1
24	7	17	1928.5841	1	1	25	2	22	1855.9949	1	2
24	8	17	1966.6704	8	4	25	3	20	1856.4251	1	-3
24	8	16	1966.6704	8	-5	25	3	17	1878.5744	2	6
24	9	16	2010.1471	1	1	25	4	16	1882.0130		3
24	9	15	2010.1471	1	0	25	4	16	1894.3655	3	-1
24	0	15	2058.8897	1	1	25	6	15	1935.0990		7

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
25	7	15	1967.1475	1	0	26	3	19	1894.8441	2	0
25	7	14	1967.1852	1	0	26	3	19	1918.9632	1	1
25	8	14	2005.1344	9	8	26	4	18	1921.6349	2	3
25	8	13	2005.1344	9	-8	26	4	18	1936.1067	1	-2
25	9	13	2048.5267	1	0	26	6	17	1975.6253	1	-1
25	9	12	2048.5267	1	0	26	7	20	2007.3094		1
25	10	12	2097.2066	2	1	26	7	19	2007.3729	1	1
25	10	11	2097.2066	2	1	26	9	18	2088.4611	1	1
25	11	11	2151.1129	1	-1	26	9	17	2088.4611	1	-1
25	11	10	2151.1129	1	-1	26	10	17	2137.0704	1	1
25	12	10	2210.1983	1	-5	26	10	16	2137.0704	1	1
25	12	9	2210.1983	1	-5	26	11	16	2190.9239	2	0
25	13	9	2274.4303	2	2	26	11	15	2190.9239	2	0
25	13	8	2274.4303	2	2	26	12	15	2249.9677	1	-4
25	14	8	2343.7795	3	0	26	12	14	2249.9677	1	-4
25	14	7	2343.7795	3	0	26	13	14	2314.1657	3	4
25	16	6	2497.7415	3	-8	26	13	13	2314.1657	3	4
25	16	7	2497.7415	3	-8	26	14	13	2383.4856		-2
25	17	25	2582.3150		2	26	14	12	2383.4856		-2
25	17	25	2582.3150		2	26	17	10	2621.9504		-1
25	18	24	2671.9210		-4	26	17	9	2621.9504		-1
25	18	24	2671.9210		-4	27	0	27	1868.0580	3	-3
26	0	23	1831.0605	4	1	27	1	27	1868.0580	3	-5
26	1	23	1831.0605	4	-3	27	1	26	1903.0200	1	0
26	1	22	1864.6303	1	0	27	2	26	1903.0301		-2
26	2	22	1864.6460	1	0	27	2	25	1934.4023	1	2
26	2	21	1894.5416	1	2	27	3	25	1934.6127	1	-1

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
27	3	24	1960.6256	1	0	28	3	25	2003.5540	2	-2
27	4	24	1962.6749	1	-3	28	4	25	2005.1041	2	-2
27	4	23	1979.3458	3	-3	28	6	23	2060.1165	3	-6
27	5	23	1988.4370	1	-1	28	7	22	2092.3664	1	-1
27	6	22	2016.7576	1	2	28	7	21	2092.5329	1	-1
27	7	21	2049.0490	1	-1	28	8	21	2129.9215	7	12
27	7	20	2049.1536	2	2	28	8	20	2129.9285	1	1
27	8	20	2086.7574	5	12	28	9	20	2173.0025	8	-7
27	8	19	2086.7614	3	3	28	9	19	2173.0025	8	-11
27	9	19	2129.9524	2	0	28	10	19	2221.4453	1	2
27	9	18	2129.9524	2	-2	28	10	18	2221.4453	1	2
27	10	18	2178.4828	3	2	28	11	18	2275.1744	1	0
27	10	17	2178.4828	3	2	28	11	17	2275.1744	1	0
27	11	16	2232.2772	1	-1	28	12	17	2334.1207	3	-7
27	11	17	2232.2772	1	-1	28	12	16	2334.1207	3	-7
27	12	16	2291.2750	3	-4	28	14	15	2467.4927	4	-4
27	12	15	2291.2750	3	-4	28	14	14	2467.4927	4	-4
27	13	14	2355.4355	4	6	29	1	28	1983.8153		-6
27	13	15	2355.4355	4	6	29	2	28	1983.8185	2	-1
27	14	13	2424.7233	2	-3	29	2	27	2018.0868	3	3
27	14	14	2424.7233	2	-3	29	3	27	2018.1854	2	-1
28	0	28	1906.3963	3	1	29	3	26	2047.7494		-2
28	1	28	1906.3963	3	-3	29	4	26	2048.9043	2	-2
28	1	27	1942.7483	2	1	29	4	25	2070.1079	1	2
28	2	27	1942.7547	1	0	29	7	23	2137.2575	2	-1
28	2	26	1975.5825	1	2	29	7	22	2137.5131	1	0
28	3	26	1975.7277	2	1	29	8	22	2174.6564	7	6

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
29	8	21	2174.6674	3	-9	31	4	27	2166.2533	2	0
29	9	21	2217.6160	11	-1	31	10	21	2359.6514	3	-1
29	9	20	2217.6160	11	-7	31	10	22	2359.6514	3	1
29	10	20	2265.9599	2	4	31	11	21	2413.1405	2	-2
29	10	19	2265.9599	2	4	31	11	20	2413.1405	2	-2
29	11	19	2319.6165	0	0	31	14	17	2604.9957	4	-6
29	11	18	2319.6165	0	0	31	14	18	2604.9957	4	-6
29	12	17	2378.5064		-7	32	0	32	2073.1473	1	-2
29	12	18	2378.5064		-7	32	1	32	2073.1473	1	-2
29	14	15	2511.7943	1	-5	32	2	30	2153.5635	4	-5
29	14	16	2511.7943	1	-5	32	3	30	2153.5979	1	0
30	0	30	1987.0930	1	-2	32	3	29	2188.0070	1	-2
30	1	30	1987.0930	1	-2	32	4	29	2188.4491	1	0
30	2	28	2061.9197		6	32	4	38	2216.2487	1	0
30	3	28	2061.9842	0	0	32	10	22	2408.8321	4	-5
30	3	27	2093.2176	4	-2	32	10	23	2408.8321	4	-2
30	4	27	2094.0658	1	-2	33	0	33	2118.1824	2	-1
30	4	26	2117.5292	1	1	33	1	33	2118.1824	2	-2
30	10	21	2312.0279	2	3	33	1	32	2161.4580	7	-3
30	10	20	2312.0279	2	2	33	2	32	2161.4580	7	-4
30	11	19	2365.6048	3	0	33	2	31	2201.3873	3	0
30	11	20	2365.6048	3	0	33	3	31	2201.4104	1	0
31	0	31	2029.4507	1	-2	33	3	30	2237.3461	1	-2
31	1	31	2029.4507	1	-2	33	4	30	2237.6610	0	1
31	3	29	2107.1221	1	0	33	4	29	2267.4962	1	1
31	3	28	2139.9672	4	0	34	0	34	2164.5556	2	0
31	4	28	2140.5827	2	0	34	1	34	2164.5556	2	0

Продолжение таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^a)$	$\delta^{\delta)}$
34	1	33	2209.2126	5	-1	38	0	38	2363.4179	1	1
34	2	33	2209.2126	5	-4	38	1	38	2363.4179	1	1
34	2	32	2250.5428	0	0	38	1	37	2413.5916	1	1
34	3	32	2250.5592	0	0	38	2	37	2413.5916	1	0
34	3	31	2287.9915	2	-2	38	3	35	2503.7347		1
34	4	31	2288.2142	1	0	38	4	35	2503.7921	2	-9
34	4	30	2319.9873	1	0	39	0	39	2416.4737	1	3
35	0	35	2212.2662	1	1	39	1	39	2416.4737	1	3
35	1	35	2212.2662	1	1	39	1	38	2468.0240	1	0
35	1	34	2258.3037	3	0	39	2	38	2468.0240	1	-1
35	2	34	2258.3037	3	-2	40	0	40	2470.8640	0	0
35	3	32	2339.9494	3	2	40	1	40	2470.8640	0	0
35	4	32	2340.1062	1	1	40	1	39	2523.7913		5
35	4	31	2373.7227		-4	40	2	39	2523.7913		5
36	0	36	2261.3137	1	0	41	0	41	2526.5891	1	1
36	1	36	2261.3137	1	0	41	1	41	2526.5891	1	1
36	1	35	2308.7307	2	-2	41	1	40	2580.8908	1	-3
36	2	35	2308.7307	2	-3	41	2	40	2580.8908	1	-3
36	3	33	2393.2235	2	1	42	0	42	2583.6477		-3
36	4	33	2393.3341	0	0	42	1	42	2583.6477		-3
36	4	32	2428.7105	1	-3	42	1	41	2639.3246		0
37	0	37	2311.6980	2	2	42	2	41	2639.3246		0
37	1	37	2311.6980	2	2	43	0	43	2642.0403		-2
37	1	36	2360.4936	2	0	43	1	43	2642.0403		-2
37	2	36	2360.4936	2	-1	44	0	44	2701.7657		-4
37	3	34	2447.8179		2	44	1	44	2701.7657		-4
37	4	34	2447.8968		1	44	1	43	2760.1891		-1

Окончание таблицы Д.1

J	K_a	K_c	E	$\Delta^{a)}$	$\delta^{б)}$	J	K_a	K_c	E	$\Delta^{a)}$	$\delta^{б)}$
44	2	43	2760.1891		-1	45	1	44	2822.6194		2
45	0	45	2762.8253		8	45	2	44	2822.6194		2
45	1	45	2762.8253		8						

^{a)} Δ – экспериментальная неопределённость в верхних значениях энергии в единицах измерения $\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (Δ отсутствует, когда уровень энергии возбуждённого состояния был определён из единичного перехода);

^{б)} δ – разница между экспериментальным и расчётным значением энергии $E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расчет.}}$ в единицах измерения $\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.